

VILNIAUS UNIVERSITETAS

ERIKA KIELĖ

NAUJŲ METODŲ METALINIAMS KULTŪROS
PAVELDO DIRBINIAMS KONSERVUOTI KŪRIMAS IR
TAIKYMAS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, chemija – 03 P

Vilnius, 2015

Darbas atliktas 2011–2015 metais Vilniaus universiteto Chemijos fakulteto Taikomosios chemijos katedroje.

Mokslinis vadovas:

prof. dr. Rimantas Raudonis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P).

Mokslinis konsultantas:

prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03 P).

TURINYS

TURINYS	3
SANTRUMPOS	6
ĮVADAS.....	7
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	11
1.1. Metalai ir jų lydiniai – kultūros paveldo objektas.....	11
1.1.1. Varis, bronzos ir žalvaris	11
1.1.2. Plienas	12
1.2. Metalinių dirbinių korozija.....	13
1.3. Dažniausiai konservavime naudojamos apsauginės dangos	15
1.4. Silicio alkoholiatų zolių–gelių chemija.....	18
1.4.1. Hidrolizė.....	20
1.4.2. Kondensacija	23
1.4.3. Koloidinio silicio dioksido sintezė ir modifikavimas	24
1.5. Zolių–gelių metodu gautų dangų formavimas	27
1.6. Dirbtinis fotocheminis sendinimas	29
1.6.1. Dirbtinio fotocheminio sendinimo sąlygos	29
1.6.2. Dirbtinio fotocheminio sendinimo poveikis	30
2. EKSPERIMENTO METODIKA	33
2.1. Naudotos medžiagos	33
2.2. Naudota įranga ir tyrimų metodikos.....	34
2.3. Dangų formavimas stiklo ir metalinių padėklų paviršiuje	35
2.3.1. Stiklo ir metalinių padėklų paruošimas dengimui.....	35
2.3.2. Koloidinio silicio dioksido zolio sintezė.....	36
2.3.3. Dangų formavimas stiklo ir metalinių padėklų paviršiuje įmerkimo technika.....	36

2.3.4.	SiO ₂ zolio modifikavimas tirpale su heksametildisilozanu (HMDS) ir trimetilchlorosilanu (TMCS)	36
2.3.5.	SiO ₂ zolio modifikavimas dangos paviršiuje su HMDS ir TMCS	37
2.3.6.	Stiklo ir metalo padėklų dengimas konservavime naudojamomis dangomis	37
2.3.7.	Mėginių paruošimas FTIR spektroskopinei analizei	37
3.	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	39
3.1.	Dangų formavimo stiklo paviršiuje tyrimai	39
3.1.1.	Zolio modifikavimas TMCS ir HMDS tirpale	39
3.1.2.	Modifikavimas TMCS ir HMDS dangos paviršiuje	43
3.1.3.	Apsauginių dangų formavimas konservavime naudojamomis medžiagomis.....	44
3.2.	Dangų formavimo vario paviršiuje tyrimai	49
3.2.1.	Dirbtinis fotocheminis sendinimas.....	49
3.2.2.	FTIR spektroskopinė analizė.....	51
3.2.3.	Kontaktinio kampo matavimas	54
3.2.4.	Dangų morfologijos tyrimai AJM.....	57
3.2.5.	Dangų morfologijos tyrimai SEM ir EDS.....	64
3.2.6.	Elektrocheminiai matavimai	73
3.3.	Dangų formavimo plieno paviršiuje tyrimai	78
3.3.1.	Dirbtinis fotocheminis sendinimas.....	78
3.3.2.	FTIR spektroskopinė analizė.....	80
3.3.3.	Kontaktinio kampo matavimai	84
3.3.4.	Dangų morfologijos tyrimai AJM.....	87
3.3.5.	Dangų morfologijos tyrimai SEM.....	89
3.3.6.	Elektrocheminiai matavimai	93
3.4.	Dangų formavimo vario lydinių (bronzos ir žalvario) paviršiuje tyrimai	96

3.4.1. Dirbtinis fotocheminis sendinimas.....	96
3.4.2. Kontaktinio kampo matavimas	99
3.4.3. Dangų morfologijos tyrimai AJM.....	101
3.4.4. Dangų morfologijos tyrimai SEM.....	103
3.4.5. Elektrocheminiai matavimai	105
IŠVADOS	108
AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS	111
PADĖKOS	113
CURRICULUM VITAE	114
LITERATŪROS SĄRAŠAS	115

SANTRUMPOS

HMDS – heksametildisilazanas;

TMCS – chlorotrimetilsilanas;

TEOS – tetraetilortosilikatas;

TMOS – tetrametilortosilikatas;

PVB – polivinilbutiralis;

PBMA – polibutilmetakrilatas;

PHMA – poliheksilmetakrilatas;

CVD – angl. *Chemical Vapor Deposition, CVD*, cheminis garų nusodinimas;

PVD – angl. *Physical Vapor Deposition, PVD*, fizikinis garų nusodinimas;

PVA(L) – polivinilalkoholis;

EMA – etilmetakrilatas;

MA – metilakrilatas;

IR – infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

AJM – atominių jėgų mikroskopija;

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija;

EDS – energijos dispersijos spektroskopija.

ĮVADAS

Archeologiniai radiniai liudija, kad metalai, išgauti iš rūdų, tačiau neišgryninti, naudojami jau ne vieną tūkstantį metų. Norint pagerinti metalų savybes pradėti gaminti įvairūs metalų mišiniai, vadinami lydiniais. Muziejuose saugomi gausūs rinkiniai taikomosios dailės dirbinių, istorinių objektų, liturginių reikmenų, sukurtų iš plieno, vario ir jo lydinių. Vienas svarbiausių ir plačiausiai naudotų bei naudojamų metalų yra varis bei jo lydiniai, kadangi varį paprasčiau negu kitus metalus buvo galima gauti iš daug vario turinčių rūdų. Varis yra kalus, bet nėra brangus metalas, todėl buvo plačiai naudojamas juvelyrikoje, dekore, indų gamyboje ar taurių metalų pakaitalams [1]. Muziejuose ir muziejų saugyklose saugomas nemažas kiekis įvairių laikotarpių meninių dirbinių, pagamintų iš vario bei jo lydinių – žalvario, seniau vadinto skaistvariu, ir bronzos. Žalvaris yra vario lydinys su cinku, o bronzos – vario lydinys su kitais metalais, dažniausiai su alavu.

Metaliniai kultūros paveldo objektai dažnai patenka į muziejus labai blogos būklės – nešvarūs, sukorodavę, netekę savo spalvos, tekstūros, blizgesio ar matiškumo bei kitų metalo dirbinių dekoravimo technikos ypatybių. Restauravimo ir konservavimo paskirtis ne tik apsaugoti šias meno vertybes nuo tolimesnio irimo, bet ir išlaikyti jų meninį ir estetinį vientisumą [2]. Dauguma metalų ir jų lydinių nėra atsparūs ilgalaikiam aplinkos poveikiui. Drėgmė, oro deguonis, oro teršalai (sieros, azoto, anglies oksidai ir kt.) reaguoja su metalais sudarydami jų oksidus, hidroksidus, sulfidus ir kitus junginius. Metalų irimas dėl aplinkos poveikio vadinamas korozija (lot. *corrosio* – išgraužimas), o susidarę metalų junginiai yra vadinami korozijos produktais. Nustatyta, kad korozijos procesai lėtesni, kai aplinkos drėgmė neviršija 55%, o temperatūra – 12–16 °C. Koroziją ypač skatina drėgmės ir temperatūros svyravimai [3].

Metalo konservavimo metodas pasirenkamas įvertinus jo būklę. Jeigu metalas yra tik nešvarus, kartais pakanka jį nuplauti paviršių aktyvinančių

medžiagų tirpalais. Tačiau jei metalo dirbiniai yra pažeisti korozijos, padengti korozijos produktais, jie yra valomi cheminėmis medžiagomis – dažniausiai naudojamos praskiestos acto, fosforo, sieros ir kitos rūgštys. Po to, metalo paviršius apdorojamas mechaniškai ir dengiamas apsaugine danga.

Korozijos pažeistus metalo eksponatus būtina konservuoti. Pastaraisiais dešimtmečiais intensyviai tyrinėjamos kultūros vertybių medžiagos, jų sandara, konservavimo priemonės bei jų naudojimo būdai. Konservavimo medžiagoms keliami griežti reikalavimai: jos turi apsaugoti objektą, o, svarbiausia, nepažeisti paviršiaus, nepakenkti jo meninėms savybėms, medžiagų visumai ir konservuojamo objekto autentiškumui. Restauravimui ir konservavimui naudojamos medžiagos turi būti lengvai pašalinamos. Potencialių konservavimo medžiagų paieška ir taikymai vykdomi naudojant kultūros vertybių modelius. Nors prognozuojant konservavimo ir kultūros vertybių medžiagų tarpusavio sąveikos mechanizmus bei natūralaus senėjimo procesus galimos paklaidos ir netikslumai. Svarbu ir tai, kad kiekvienas istorinio paveldo objektas pagal istorinę ir geografinę kilmę pasižymi išskirtiniu individualumu, t. y. kultūrinio paveldo vertybė yra savitos cheminės (fazinės bei elementinės) sudėties. Be to, panašios elementinės sudėties objektai dažnai buvo gauti naudojant unikalias technologijas, nulėmusias to objekto fazinę sudėtį bei skirtingas fizikines savybes. Dėl visų šių priežasčių tik labai maža dalis dabar siūlomų ar naudojamų medžiagų bei technologijų visiškai atitinka paminklosaugos reikalavimus ir be didesnės rizikos gali būti naudojamos meno, archyvų ir bibliotekų kūriniams, archeologiniams radiniams bei kitoms kultūros vertybėms konservuoti.

Naujos konservavimo technologijos bei metodai sudaro galimybę sulėtinti ir stabdyti nuolat vykstančią kultūros vertybių medžiagų destrukciją, stabilizuoti ir pagerinti objektų būklę, sudaryti palankias jų saugojimo ir eksponavimo sąlygas. Šiuolaikinių tyrimo metodų taikymas, paprastų bei ekonomiškų metodikų kūrimas, naujų konservavimo medžiagų ir metodų paieška yra aktualus, perspektyvus konservavimo chemijos mokslo uždavinys [2]. Vykdomi įvairūs

moksliniai tyrimai, kurių metu bandoma taikyti efektyvesnius konservavimo metodus, kurie galėtų būti alternatyva seniesiems. Moksliniai tyrimai yra būtini, kad būtų surasti nauji, geresnės kokybės, greičiau atliekami ir ilgaamžiškesni metalų apsaugos metodai.

Zolių–gelių metodas yra perspektyvus metodas, kuris gali būti taikomas metalų konservavime [3–4]. Zolių–gelių metodu yra formuojamos įvairios dangos, kompozitai, pluoštai, skaidrinančios, hidrofobinės, antikorozinės apsauginės dangos. Šiuo metodu gali būti formuojamos chemiškai stabilios dangos, kurios padidina metalų atsparumą korozijai. Zolių–gelių metodas yra ekologiškas [5] paviršiaus apsaugos metodas, todėl jis gali pakeisti toksiškus metalų apdorojimo metodus bei dangas, kurios nuo seno naudojamos metalo apsaugai nuo aplinkos poveikio ar korozijos.

Daugelio mokslininkų, dirbančių metalų konservavimo srityje, tikslas – surasti pigesnius, nereikalaujančius sudėtingos bei brangios aparatūros metodus, procesus, kurie leistų padidinti metalo paviršiaus hidrofobiškumą, mechaninį patvarumą, ilgaamžiškumą bei kitas vertingas savybes. Todėl šiame darbe pasiūlytas naujas zolių–gelių metodas vario bei metalų lydinių (žalvario, bronzos, plieno) dirbiniams konservuoti. Metalų padėklai dengti modifikuotomis koloidinio silicio oksido dangomis. SiO₂ dangoms modifikuoti ir padidinti jų hidrofobiškumą naudoti trimetilchlorsilanas (TMCS) ir heksametildisilozanas (HMDS).

Pagrindinis šio darbo tikslas – sukurti naują zolių–gelių metodą metalams ir jų lydiniams konservuoti. Tikslui pasiekti suformuluoti šie uždaviniai:

1. Nustatyti optimalius zolių–gelių metodo parametrus apsauginėms dangoms formuoti ant stiklo paviršiaus.
2. Suformuoti apsaugines modifikuotas silicio dioksido dangas ant vario paviršiaus ir ištirti zolių–gelių metodo tinkamumą variui konservuoti.

3. Suformuoti apsaugines modifikuotas silicio dioksido dangas ant plieno paviršiaus ir ištirti zolių–gelių metodo tinkamumą plienui konservuoti.
4. Suformuoti apsaugines modifikuotas silicio dioksido dangas ant vario lydinių paviršių ir ištirti zolių–gelių metodo tinkamumą žalvariui ir bronzai konservuoti.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Metalai ir jų lydiniai – kultūros paveldo objektas

Įvairūs metalo dirbiniai – nuo smulkių monetų ir papuošalų iki didelių matmenų įrankių, prietaisų ir ginklų – tai didelė muziejų eksponatų dalis. Dažniausi dirbiniai yra pagaminti iš geležies, vario, alavo, aliuminio, sidabro, aukso, kiek rečiau pasitaiko švininių ar platininių dirbinių.

1.1.1. Varis, bronzos ir žalvaris

Varis (Cuprum; Cu) – periodinės sistemos 1B grupės cheminis elementas. Varis – rudai raudonas, plastiškas, minkštas (kietumas pagal Brinelį HB 35), kalus, chemiškai nelabai aktyvus metalas. Lydymosi temperatūra yra 1083 °C. Varis yra geras šilumos ir elektros laidininkas: elektrinė varža $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ (didesnį elektrinį laidumą turi tik sidabras), specifinis šiluminis laidumas 394,28 W/m·K. Sausame ore šis metalas beveik nesikeičia, drėgname – apsitraukia žaliomis apnašomis (patina) – žalia bazinio vario karbonato $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ danga. Kaitinamas ore, sudaro vario oksidus: 648 K virsta juodu vario (II) oksidu CuO , o aukštesnėje temperatūroje – vario (I) oksidu Cu_2O . Varis lengvai jungiasi su halogenais, siera ir seleno. Tirpsta azoto ir koncentruotoje sieros rūgštyje. Reaguodamas su cianidais arba amoniaku, sudaro kompleksinius junginius [7].

Varis sudaro $4,7 \cdot 10^{-3}\%$ Žemės plutos masės. Gamtoje randamas varis turi sidabro, geležies, rečiau aukso priemaišų, randamas grynuolių ir junginių pavidale. Varis dažniausiai sudaro dendritus, plokštelių, lapelių, vielos pavidalo agregatus. Randamas sulfidinėse ir kitose vario rūdose. Varis yra plačiai naudojamas juvelyrikoje, dekore, indų, įrankių gamyboje. Pagal vartojimą varis yra trečias metalas (po geležies ir aliuminio) [8].

Svarbiausi vario lydiniai yra žalvaris ir bronzos. Žalvaris – tai vario ir cinko lydinys. Cinkas lydinį sustiprina, darydamas jį atsparesnį dilimui, plastiškesnį, tačiau mažiau laidų šilumai ir elektrai. Žalvaris yra pakankamai atsparus aplinkos

poveikiui, lengvai auksuojamas. Dėl šių savo savybių jis plačiai naudojamas ne tik juvelyrikoje, bet ir įvairių auksavimo pagrindų, monetų, dekoratyvinių elementų, medalių, prietaisų detalių gamyboje [8]. Žalvaris, kuris turi apie 15% cinko ir 0,5% aliuminio, yra atsparus korozijai, lengvai auksuojamas ir emaliuojamas; iš jo daromi papuošalai, monetos. Žalvaris, turintis iki 10% cinko, vadinamas tompaku; iš jo daromi radiatorių ir kondensatorių vamzdeliai, furnitūra, papuošalai. Žalvaris, kuris turi apie 30% cinko, yra labai plastiškas; iš jo gaminamos šovinių tūtelės. Žalvaris be cinko kartais dar turi alavo, aliuminio, švino, nikelio priedų. Alavas padidina atsparumą korozijai jūros vandenyje (jūrinis žalvaris), aliuminis – stiprumą, kietumą ir atsparumą korozijai. Žalvaris, legiruotas švinu (iki 3 %), lengviau pjaunamas (automatinis žalvaris) [6]. Žalvaris pradėtas naudoti jau III tūkstantmetyje pr. m. e. Artimuosiuose Rytuose. Iki XVIII a. buvo lydomas iš vario su cinko rūda ir medžio anglimi. Nuo XIX a. žalvarį pradėta lydyti tiesiog su cinku. Lietuvoje pradėtas naudoti XVI a. pr. m. e. [7].

Bronzos – tai vario lydiniai su alavu, aliuminiu, manganu ir kitais elementais [6]. Bronzos skirstomos į alavines ir bealavines (aliumininės, silicinės, berilinės ir kt.). Plačiausiai naudojama yra alavinė bronzos, kurioje alavo yra iki 20%. Norint pagerinti alavinių bronzų struktūrą ir mechanines savybes, pridedamas nedidelis kiekis cinko ar švino. Silpnai rūgščiuose tirpaluose, šarmuose (išskyrus amonio hidroksidą) ir jūros vandenyje alavinės bronzos yra atsparesnės korozijai negu grynas varis.

1.1.2. Plienas

Muziejų rinkiniuose saugomas didelis kiekis geležinių dirbinių. Geležiniai dirbiniai – tai dirbiniai iš ketaus, plieno ar kaliosios geležies, kurie yra geležies ir anglies lydiniai. Šie lydiniai skiriasi anglies kiekiu lydinyje ir gamybos technologija. Tačiau visų geležinių dirbinių pagrindinė sudedamoji dalis yra geležis, nulemianti jų pagrindines savybes [11]. Pliene anglies yra iki 2,3%. Pliene yra ir kitų priemaišų: mangano, silicio, sieros ir fosforo [12]. Žmonės pirma

išmoko pagaminti ir naudoti plieną, o tik vėliau sužinojo jo sudėtį. Senovės egiptiečiams buvo žinoma, kad kai kurios „geležies rūšys“ įkaitintos ir įmerkto į vandenį užsigrūdina, o kai kurios – neužsigrūdina [13]. Pirmąjį plieną maždaug prieš 3000 metų pagamino Indijoje. Vėliau ta pati plieno rūšis paplito kituose kraštuose Damasko plieno pavadinimu. Iš Damasko plieno gaminami kalavijai, kardai buvo lankstūs ir aštrūs [14]. 1722 metais prancūzas Reomiuras pateikė prielaidą, kad geležis ir plienas skiriasi vienas nuo kito tam tikra priemaiša, kurią jis pavadino lakia druska. Ši druska ir įtakoja plieno savybes. Tik 1814 metais vokiečių Karstenas nustatė, kad toji priemaiša pliene yra anglis. XIX amžiaus pabaigoje galutinai buvo ištyrinėta geležis ir jos lydiniai [13]. Kai anglies pliene didesnis kiekis, plienas – stipresnis, bet trapesnis ir blogiau suvirinamas. Manganas didina stiprumą, mažina plastiškumą. Silicis didina plieno stiprumą, blogina suvirinamumą ir mažina atsparumą korozijai. Žalingos priemaišos yra siera, fosforas, azotas ir deguonis. Siera greitina plieno mikropleišėjimą aukštoje temperatūroje. Fosforas didina plieno trapumą, ypač žemoje temperatūroje, ir mažina plastiškumą šildant. Azoto įtaka plienui panaši kaip ir fosforo, o deguonies – kaip sieros [15].

1.2. Metalinių dirbinių korozija

Metallų korozija – tai savaiminis metallų irimas, vykstantis dėl metallų ir aplinkos cheminės bei elektrocheminės sąveikos. Šis procesas savaiminis, nes korozijos produktai termodinamiškai stabilesni už metallus, iš kurių jie susidaro [16]. Dauguma metallų ir jų lydinių nėra atsparūs ilgalaikiam aplinkos poveikiui [17]. Visi metallai koroduoja, skiriasi tik korozijos greitis, kuris priklauso nuo metallo cheminio aktyvumo. Metallus galima išdėstyti į eilę elektrocheminio aktyvumo mažėjimo tvarka:

Al, Ti, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Sn, **H**, Cu, Ag, Au.

Kuo labiau į kairę nuo vandenilio yra nutolęs metallas, tuo jis aktyvesnis, o dešinėje esantys – pasyvūs.

Pagal cheminį mechanizmą korozija gali būti cheminė ir elektrocheminė. Cheminė – tai metalų oksidacija sausame ore, veikiant oksidatoriui, dažniausiai oro deguoniui. Drėgnoje aplinkoje dažniausiai vyksta elektrocheminė korozija, ypač jeigu tarpusavyje liečiasi du skirtingo aktyvumo metalai ar metalas ir jo jonas. Elektrocheminė korozija gali vykti ir lydinyje [18].

Geležis chemiškai pasyvesnė už aliuminį, cinką, tačiau jos paviršiuje nesusidaro kompaktiška oksidų plėvelė (kitaip nei Al, Zn, Co) ir metalo paviršius lieka neapsaugotas. Todėl geležis koroduoja greitai ir negrįžtamai [19].

Pagal metalo pažeidimo pobūdį korozija gali būti paviršinė, kai procesas vyksta metalo paviršiuje. Jos metu paviršiuje atsiranda tamsių arba spalvotų dėmių, vėliau negilių įdubimų, kuriems gilėjant gali susidaryti kiaurymės. Korozijai skverbiantis gilyn, metalo viduje kaupiasi korozijos produktai, kurie dažniausiai yra higroskopiški, traukiantys drėgmę. O tai dar labiau paspartina procesą, nes prasideda struktūros mechaninis ardymas iš vidaus. Vidinės korozijos židiniai atsiranda metalo viduje ir kyla į paviršių. Ši korozija būdinga archeologiniams radiniams ir nekokybiškiems lydiniams, kur atskiri lydinio komponentai netaisyklingai pasiskirstę lydinio struktūroje. Kadangi korozija vyksta metalo viduje, pradžioje ji nėra matoma, o kai atsiranda ir paviršiuje – dirbinys jau būna smarkiai pažeistas.

Visiškai apsaugoti nuo korozijos neįmanoma, tačiau jos vyksmą galima lėtinti. Muziejuose tai atliekama dviem būdais – konservuojant metalo dirbinius ir sudarant tinkamas saugojimo sąlygas. Metalams tinkamiausia sausa ir vėsi aplinka [11]. Drėgmė, oro deguonis, oro teršalai (sieros, azoto, anglies oksidai ir kt.) reaguoja su metalais sudarydami jų oksidus, hidroksidus, sulfidus ir kitus junginius. Geležies dirbiniams daugiausia kenkia drėgmė, dėl kurios metalo paviršiuje susidaro geležies oksidai, hidroksidai, druskos. Geležies korozijos produktai vadinami rūdimis. Korozija reiškiasi tamsių, kartais drėgnų dėmių ar rūdžių židinių atsiradimu ant dirbinio paviršiaus arba viso paviršiaus pasidengimu rūdimis. Jos gali plisti įvairiomis kryptimis, neretai atsisluoksniuodamos,

apnuogindamos metalą, kuris vėl reaguoja su aplinkos drėgme ir deguonimi, ir intensyviai koroduoja. Tokia grandininė metalo irimo reakcija gali vykti iki visiško geležies dirbinio sunykimo.

Vario ir jo lydinių dangos yra neatsparios oksidacijai. Varis oksiduojasi įvairiai, tai priklauso nuo aplinkos veiksnių: ruduoja arba pažaliuoja, susidarius druskoms. Vario apsaugai, o dažnai kartu ir pagražinimui, naudojamos skaidrios dangos [20]. Atmosferinei korozijai varis atsparus, nes netirpus korozijos produktas $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ trukdo tolesniam korozijos procesui. Kai ore yra sieros junginių, vario korozijos procesas suintensyvėja, nes paviršiuje susidariusi $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ plėvelė neapsaugo jo nuo tolesnės korozijos. Gėlame ir jūrų vandenyje varis koroduoja dėl vandenyje esančio deguonies. Ypač kenksmingas variui vanduo, kuriame yra ištirpusio amoniako. Tuomet vyksta reakcija:



Intensyvi vario korozija vyksta aukštoje temperatūroje, kai terpėje yra chloro, bromo, jodo, sieros garų, divandenilio sulfido, anglies (IV) oksido, azoto oksidų ir amoniako garų. Vandens garai gali difunduoti į vario paviršių, todėl varis pasidaro trapus [21].

Korozijos pažeistus metalo eksponatus būtina konservuoti. Nuvalius ir surišus rūdis metalo dirbiniai yra dengiami apsauginėmis dangomis [6, 22].

1.3. Dažniausiai konservavime naudojamos apsauginės dangos

Dažniausiai metalų ir jų lydinių paviršiaus apsaugai konservavimo specialistų naudojamos dangos yra: *Plexisol P550–40*, *PBMA*, *PVB*, *Paraloid B72*, *Paraloid B 67*, *Cosmolloid H 80* bei *Antik Patina*.

Plexisol P550–40 – akrilinio homopolimero (PBMA) tirpalas vaitspирite. Galima skiesti vaitspирitu, toluenu, acetonu, jis iš dalies maišosi su etanoliu, izopropanoliu. Tirpalas yra skystas, bespalvis ir klampus. Lietuvoje konservavimo praktikoje šis polimeras pradėtas naudoti nuo 2000 m. [23]. Naudojamas dažų ir

grunto sluoksnio [24], mediniams tapybos pagrindams tvirtinti, plonų audinių dubliavimui, ypač tinka ant metalo plokštės tapytiems paveikslams konservuoti [14, 25, 26].

PBMA – polibutilmetakrilatas – bespalvis, skaidrus, pakankamai elastingas, tirpus ketonuose, esteriuose, aromatiniuose angliavandeniliuose akrilinis polimeras. Polimero dangos nehigroskopinės, iš dalies laidžios orui ir laikomos atspariomis šviesos ir atmosferos poveikiui. Tai ilgiausiai restauravimo reikmėms naudojamas akrilinis polimeras (~1940 m.). Plačiai taikomas įvairiuose restauravimo ir konservavimo procesuose – tvirtinant ir klijuojant keramikos, akmens, medžio ir metalo dirbinius, grunto ir dažų sluoksnius, jais siūloma dubliuoti audinius, paveikslo drobes. Nustatyta, kad polimerui senstant (20–50 metų) neišsiskiria agresyvių destrukcijos produktų, polimero plėvelės ne daug geltonuoja, išlieka elastingos ir iš dalies tirpios. Dirbtinai sendinant PBMA tirpumas mažėja, fotocheminis faktorius tirpumui turi didesnę poveikį nei terminis. Danga santykinai minkšta, pritraukia dulkes [26].

PVB – polivinilbutiralis – polivinilalkoholio darinys, gaunamas PVA(L) veikiant sviesto rūgšties aldehidu. PVB tirpalai yra klampūs, plėvelės – bespalvės, skaidrios, gana atsparios šviesos ir atmosferos poveikiams [27]. Pramoniniu būdu PVB pradėtas gaminti 1930 m., o restauravimo reikmėms pradėtas naudoti apie 1960 m. Šiuo polimeru klijuojami popieriaus, drobės įplyšimai, tvirtinama mediena, kaulas ir kt. [28].

Paraloid B 72 – etilmetakrilato (EMA) ir metilakrilato (MA) kopolimeras – gerai tirpstantis toluene, acetone, ksilene, etilacetate, metiletiketone, anglies tetrachloride, etanolyje ir izopropanolyje. Šis kopolimeras kaip restauravimo medžiaga naudojamas nuo 1963 m. Tai stabilus, ilgaamžis polimeras, suderinamas su daugeliu medžiagų. Naudojamas klijuojant, adhezyvu, konsolidantu, apsauginiu laku, dažų rišikliu, pastelės ir piešinių rišikliu [26, 29, 30]. Ilgą laiką šis kopolimeras pasaulinėje konservavimo praktikoje buvo laikomas stabilumo standartu [31]. Muziejuose atlikta patikra parodė, kad natūraliai senstančių

Paraloid B72 dangų elastingumas šiek tiek sumažėja [32], kitos mechaninės savybės nekinta. Šios dangos neišskiria lakių produktų ir išlieka tirpios. Sendinamos šviesoje dangos linkusios rūgštėti ir pagelsti [33].

Paraloid B 67 – akrilinis kopolimeras poli(*izo*-butilmetakrilatas; PiBMA) – baltos spalvos, skaidrios granulės, kurios tirpsta ketonuose, toluene, ksilene, vaitspirite [26]. Naudojamas tapybos sluoksnių tvirtinimui, konsolidantu, apsaugine danga restauruojamų metalo dirbinių paviršiui dengti [14, 22]. Šviesoje sendinamų PiBMA dangų optinės savybės kinta nežymiai, tačiau šios dangos praranda elastingumą, tampa kietos ir trapios [33]. PBMA mišinius su PiBMA siūloma naudoti apsauginėmis dangomis ir tapybos laku [26].

Cosmolloid H 80 – minkštas, plastiškas, baltos spalvos mikrokristalinis vaškas – tirpus toluene, vaitspirite, o aukštesnėje temperatūroje – alifatiniuose angliavandeniliuose bei jų chlorintuose dariniuose. Dažniausiai naudojamas archeologinių metalų paviršiui apsaugoti [34, 35]. Taip pat tirpalais įsotinami akmenys, keramikos, kaulo, medžio dirbiniai. Mikrokristaliniai vašakai, pradėti naudoti nuo 1930 m., yra chemiškai inertiškos, stabilios medžiagos. Vaškų dangos restauruojamiems paviršiams suteikia hidrofobinių savybių ir apsaugo nuo atmosferos drėgmės bei teršalų. Tai inertiškos ir stabilios medžiagos, tačiau veikiant šviesai, ypač UV spinduliuotei, vyksta jų destrukcija. Gaunamas iš parafino, jį specialiai išgryninus, t.y. pašalinus mažamolekulinius angliavandenilius [26].

Antik Patina – tiršta, tamsiai rudos spalvos bitumo pagrindu pagaminta apsauginė danga, dažniausiai naudojama medžio gaminiams impregnuoti, metalui apsaugoti [36]. Bitumas – juodos, rudos spalvos natūraliai susidaręs angliavandenilių ir deguonies, sieros ir azoto mišinys, kartais vadinamas asfaltu [37]. Tai amorfinės kietos arba pusiau kietos medžiagos, kurios atsiranda iš naftos telkinių [38]. Tirpsta benzine, chloroforme, anglies disulfide ir kituose organiniuose tirpikliuose. Bitumai nuo antikos laikų naudojami impregnuojant, kaip rišamoji medžiaga ir pigmentas. Bitumai senėja, nes nesotieji

angliavandeniliai polimerizuojasi, vyksta reakcijos tarp funkcinių grupių. Dirbtiniai bitumai – asfaltenai, gaunami iš naftos, degiųjų skalūnų ir akmens anglių perdirbimo produktų liekanų. Tai dervingos medžiagos. Naudojami ruošiant aliejinį ir dervų laką, kurių dangos yra kietos, lygios ir pakankamai atsparios atmosferos poveikiui [37].

Šiame darbe palyginimui metališkieji paviršiai buvo dengiami šiomis konservavimo praktikoje naudojamomis medžiagomis: *Paraloid B 67*, *Paraloid B 72*, *Plexisol P550–40*, *PVB*, *Cosmolloid H 80* bei *Antik Patina*.

1.4. Silicio alkoholiatų zolių–gelių chemija

Naujų plonų plėvelių sintezė yra aktyvi mokslinių tyrimų sritis [39]. Šiuo metu vis populiaresnė tampa plonų plėvelių sintezė naudojant zolius–gelius. Šis metodas skirtingai nei klasikiniai terminai metodai leidžia pagaminti dangas žemesnėse temperatūrose [40]. Silicio junginių sintezė zolių–gelių metodu dažniausiai vykdoma poliniuose tirpikliuose (pvz. alkoholyje, H₂O ir kt.), kurie palengvina hidrolizės ir kondensacijos reakcijas. Zolių–gelių sintezė taip pat gali būti vykdoma bevandeniuose tirpaluose [40, 41]. Metodo pranašumai: žema temperatūra, pigi sintezės aparatūra, galimybė lengvai kontroliuoti vykstančius procesus. Šis naujas, efektyvus ir ekonomiškąs metodas gali būti taikomas termiškai jautriems kristalams padengti, didelių matmenų optiniams elementams gaminti, hidrofilinių dangų paviršiams modifikuoti. Zolių–gelių metodas yra ekonomiškąs, nereikalauja specialios įrangos ar priedų, bei gali būti atliktas įprastomis atmosferos sąlygomis [40, 42, 43], todėl yra lengvai pritaikomas pramonėje [44].

Guglielmi savo darbe [45] dar 1997 m. aptarė dangų, gaunamų zolių–gelių metodu, galimą panaudojimą metalų antikorozinei apsaugai. Nuo to laiko yra atlikta nemažai tyrimų, tvirtinančių, kad zolių–gelių metodu galima gauti įvairias efektyvias apsaugines dangas [3–5, 45]. Zolių–gelių metodas dažnai naudojamas silicio oksidų junginiams gauti. Pradinėmis medžiagomis silicio dioksido zolio

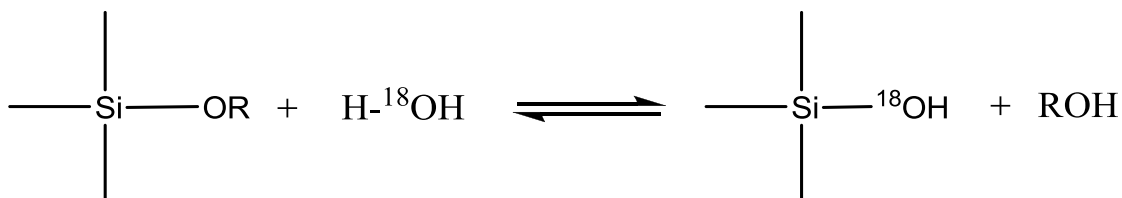
formavimui dažniausiai naudojami silicio alkoksidų junginiai ($\text{Si}(\text{OR})_4$, R = alkil grupė (pvz., CH_3 , C_2H_5 ir kt.)). Plačiausiai naudojami silicio alkoksidai yra tetraetoksisilanas (TEOS) ir tetrametoksisilanas (TMOS) [40, 41]. Koloidinių dalelių dydis zolio tirpale priklauso nuo gamybos būdo, pradinių medžiagų prigimties, jų molinio santykio, kitų zolių–gelių proceso sąlygų. Monodispersinės sferinės silicio dioksido dalelės gaunamos hidrolizuojant silicio alkoksidad organiniuose tirpikliuose, esant rūgštiniam (pvz., HCl, HF) ar baziniam (pvz., KOH, aminai, NH_3) katalizatoriams, kurie veikia reakcijos eigą, o taip pat ir galutinio produkto fizikines savybes. Kondensacijos reakcija pradeda vykti nepasibaigus hidrolizės reakcijai. Keičiant tirpalo pH, $[\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4]$ molinį santykį ir katalizatoriaus koncentraciją galima kontroliuoti hidrolizės ir kondensacijos reakcijų eigą, tuo pačiu ir galutinio produkto struktūrinius ypatumus. Kondensacijos reakcijos eigoje zolis virsta kietu geliu. Kai reakcija vykdoma alkoholyje, gaunamas tridimensinis (3D erdvinis) porėtas $[\text{M}-\text{O}-\text{M}]_n$ oksidas, kurio porose yra pasiskirstęs tirpiklis. Toks produktas vadinamas alkoksigelium. Toliau gelis brandinamas (dažniausiai daugiau nei 48 val.), kad pilnai įvyktų hidrolizės ir kondensacijos reakcijos ar sinerezė.

Zolių–gelių procese stebimos keturios neorganinių polimerinių struktūrų formavimosi stadijos: (a) druskų arba alkoholiatų hidrolizė; (b) hidrolizės produktų kondensacija ir polimerizacija – grandininių ir dalelių pavidalo oligomerų formavimasis; (c) zolio skystoje fazėje susidarymas ir (d) tinklinės struktūros gelio susidarymas. Kartais sunku nustatyti griežtą ribą tarp hidrolizės reakcijų pabaigos ir kondensacijos reakcijų pradžios, t. y. jos gali vykti tuo pačiu metu [13].

Silicio oksido tinklinės struktūros susidarymo pobūdį veikia ne tik geliacijos proceso pH ar katalizatoriaus prigimtis, bet ir kiti veiksniai: reakcijos temperatūra, geliacijos laikas, pradinių reagentų koncentracijos, $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ molinis santykis, katalizatoriaus koncentracija, brandinimo temperatūra ir trukmė [43, 46, 47].

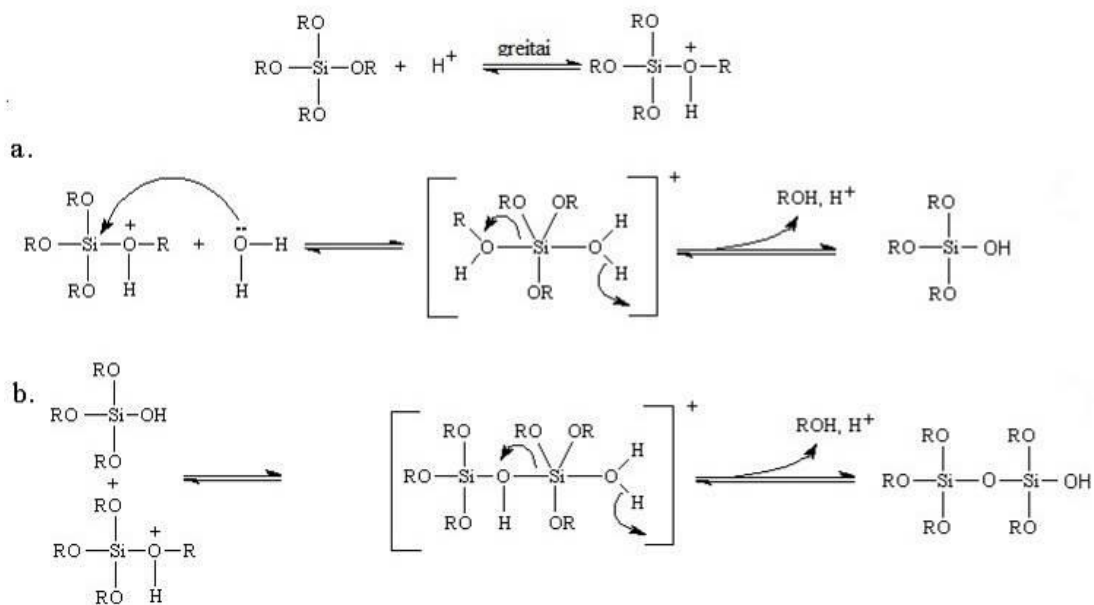
1.4.1. Hidrolizė

Iler [48] hidrolizės procesą skirsto į tris pH intervalus: $\text{pH} < 2$, $\text{pH} = 2-7$, $\text{pH} > 7$. Hidrolizė vyksta pagal $\text{S}_{\text{N}}2$ mechanizmą, vandens molekulės deguoniui nukleofiliškai atakuojant silicio atomą. Pavadavimo reakcija, atlikta su izotopiškai žymėtu deguonimi [49], pavaizduota 1 pav.



1 pav. Hidrolizės reakcija

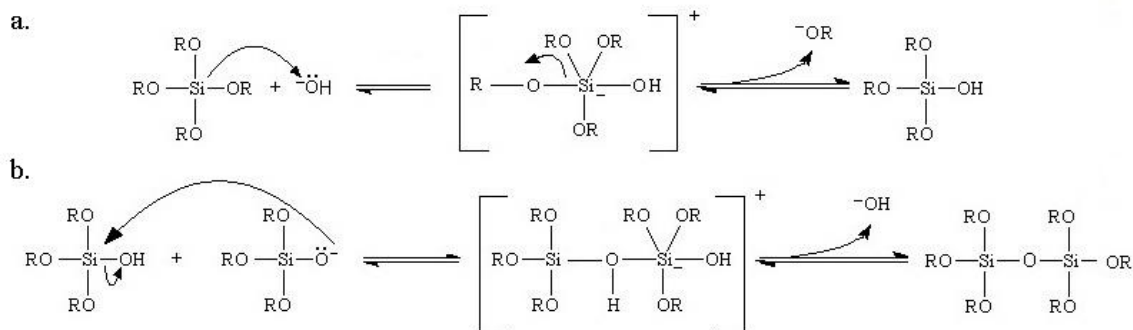
Hidrolizės reakcija vyksta ir be katalizatorių, tačiau rūgštiniai arba šarminiai katalizatoriai reakciją pagreitina. Dažniausiai yra naudojama druskos rūgštis arba amoniakas. Taip pat naudojami acto rūgštis, KOH, aminai, KF ir HF. Nustatyta, kad hidrolizės greitis labiausiai priklauso nuo rūgšties ar bazės stiprumo ir koncentracijos [49]. Aelion ir kt. [50] nustatė, kad stiprios rūgštys veikia panašiai, o naudojant silpnesnes rūgštis reikia daugiau laiko pasiekti tą patį hidrolizės laipsnį. Nustatyta, kad su rūgštiniu, ir su baziniu katalizatoriais reakcija yra pirmojo laipsnio. Tačiau buvo pastebėta, kad rūgštinės hidrolizės metu didinant TEOS koncentraciją, reakcija iš pirmojo laipsnio pereina į sudėtingesnę antrojo laipsnio reakciją. Silpnesnės bazės, pvz., amoniakas ir piridinas, hidrolizės reakcijas greitina mažiau, todėl tenka didinti jų koncentracijas. Lyginant su rūgštiniais katalizatoriais, bazinius labai įtakoja naudojamo tirpiklio tipas. Rūgštimis katalizuojamos hidrolizės mechanizmas pateiktas 2 pav.



2 pav. Silicio alkoksido rūgštinės katalizės hidrolizė (a) ir kondensacija (b)

Rūgštinėje terpėje silicis tampa elektrofiliškesnis ir jautresnis vandens deguonies atakai. Reakcijos metu vyksta alkoksidinės grupės protonizacija ir nukleofilinis vandens prisijungimas. Rūgštinėmis sąlygomis silicio alkoksido hidrolizės reakcija vyksta greičiau nei kondensacijos. Kondensacijos metu silicio atomai su protonizuota alkoksidine grupe atakuoja neutralų $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ nukleofilą (2 pav., b.). Po hidrolizės vyksta polimerizacijos reakcija susiformuojant siloksanui [51].

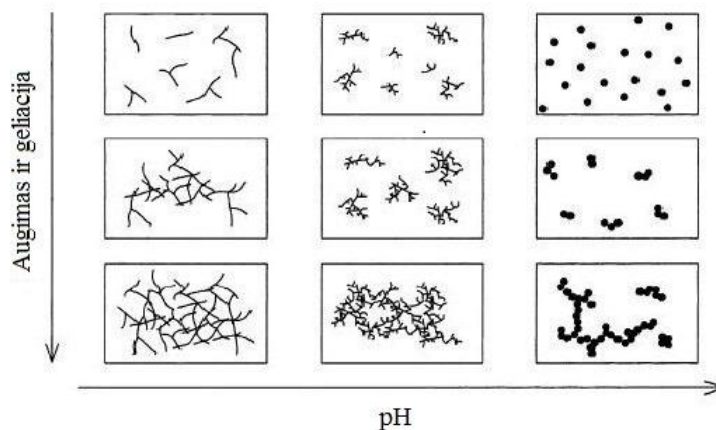
Bazėmis katalizuojamos hidrolizės ir kondensacijos mechanizmas pateiktas 3 pav.



3 pav. Silicio alkoksido bazinės katalizės hidrolizė (a) ir kondensacija (b)

Katalizė bazinėje terpėje, esant toms pačioms katalizatorių koncentracijoms, vyksta daug lėčiau negu rūgštinėje. Nors reakcija bazinėje terpėje yra lėta, ji vyksta iki galo. Bazinėje terpėje hidroksido anijonas atakuoja silicio atomą ir $-OR$ grupė pakeičiama $-OH$ grupe pagal S_N2 mechanizmą [52]. Dėl didesnio silicio dioksido tirpumo bazinėje terpėje, dalelės užauga didesnės [53]. Bazinės katalizės metu silicio alkoksido kondensacija vyksta deprotonizuotam silanoliui ($\equiv SiO^-$) nukleofiliškai prisijungiant prie neutralios $\equiv Si-OH$ (3 pav.) grupės. Dėl sumažėjusio elektronų tankio ant Si atomo, kai $-OH$ arba $-OR$ grupės yra pakeičiamos $-O-Si\equiv$ grupėmis, rūgštingumas didėja.

Reakciją katalizuojant rūgštimi gali būti gaunamos SiO_2 linijinės ar atsitiktinai šakotos junginių struktūros, suaugančios į tinklinę struktūrą, kurios ertmėse išlieka tirpiklio (4 pav.). Katalizuojant baze – gaunami mažiau šakoti SiO_2 klasteriai, kurie veikia kaip atskiros grupės ar salelės [43]



4 pav. Zolių–gelių metodu gautų produktų morfologijos priklausomybė nuo pH

1.4.2. Kondensacija

Polimerizacija, kurios metu formuojasi siloksano ryšiai, vyksta kondensacijos reakcijų metu, išsiskiriant alkoholiui arba vandeniui. Engelhard ir kt. [54] pademonstravo, kad kondensacijos produktai yra dimerai, linijiniai trimerai, cikliniai trimerai, cikliniai tetramerai ir oligomerai. Kondensacijos greitis priklauso nuo tirpalo pH [55]: a. kai $\text{pH} < 2$, kondensacijos greitis proporcingas $[\text{H}^+]$ jonų koncentracijai; b. kai $2 < \text{pH} < 6$, kondensacijos greitis proporcingas $[\text{OH}^-]$ jonų koncentracijai; c. kai $\text{pH} > 7$, susidaro jonizuoti polimerai, todėl galinės grupės atstumia viena kitą.

Kondensacija, kaip ir hidrolizė, gali vykti be katalizatoriaus, tačiau parenkant katalizatorių galima keisti susidarančių dalelių savybes. Kondensacijos reakcijoms taip pat naudojami rūgštiniai arba baziniai katalizatoriai [56]. Yra nustatyta, kad rūgštinės katalizės metu susidaro protonizuotos silicio dalelės. Kondensacijos reakcija gali vykti tarp neutralių dalelių ir protonizuotų silanolų, esančių monomeruose, polimerų grandžių galuose [50]. Šarminės katalizės mechanizmas pateiktas 5 pav., kur pavaizduota Si–OH grupės ataka nukleofiliniu deprotonuotu silanolu [46]:



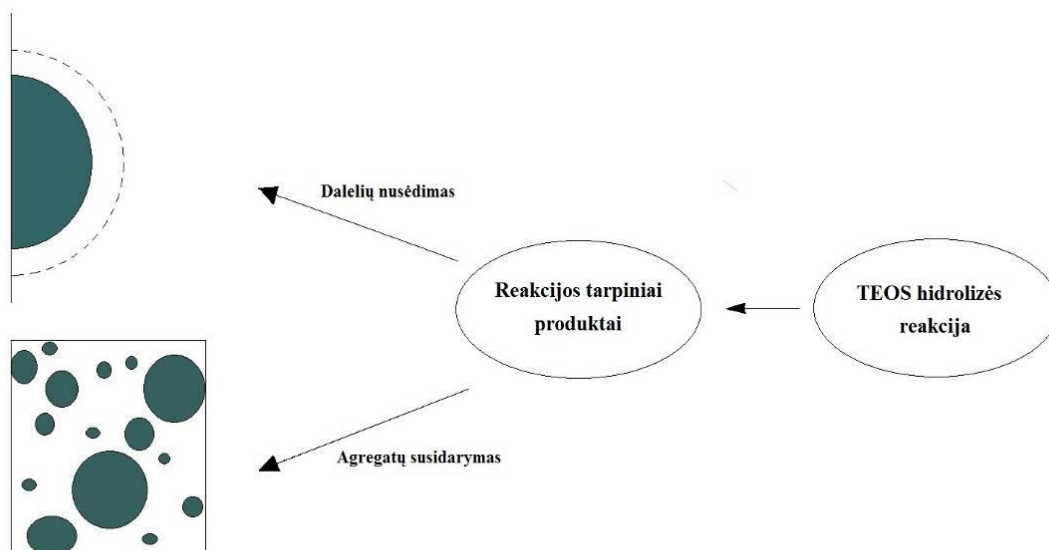
5 pav. Nukleofilinė ataka susidarant siloksano ryšiui

Manoma, kad šios reakcijos mechanizmo metu susidaro penta– ar heksa–koordinuoti silicio tarpiniai junginiai, panašiai kaip pagal S_N2 mechanizmą [50].

1.4.3. Koloidinio silicio dioksido sintezė ir modifikavimas

Silicio dioksidui sintetinti pradinėmis medžiagomis dažniausiai naudojami silicio alkoksidai ($SiOR_4$, čia R–alkil grupė) tetraetilortosilikatas (TEOS) arba tetrametilortosilikatas (TMOS). Dėl greitos reakcijos su vandeniu TMOS naudojamas rečiau. Pastarasis reagentas labiau naudojamas vadinamajai „greitai zolių–gelių technologijai“, kai norima per trumpą laiką gauti grynus neorganinius klijus ar stikliškašias medžiagas [57–59]. Be alkoxidų naudojami ir natrio silikatai, tačiau šiuo atveju susidaro nepageidaujami reakcijos produktai – druskos, kurias sudėtinga visiškai pašalinti. Silicio dioksido sintezė dažniausiai vykdoma poliniuose tirpikliuose (alkoholiuose, vandenyje) [60–68].

Monodispersinės sferinės silicio dioksido dalelės rūgštinės (HCl, CH_3COOH) arba šarminės (NH_4OH , KOH) katalizės metu gaunamos hidrolizuojant silicio alkoxidą organiniuose tirpikliuose. Kondensacijos reakcija vyksta dar nepasibaigus hidrolizės reakcijai. Keičiant tirpalo pH, vandens ir alkoksido kiekių santykį, temperatūrą galima kontroliuoti hidrolizės ir kondensacijos reakcijų eigą bei galutinio produkto susidarymą [69]. Priklausomai nuo katalizės būdo (rūgštinės ar bazinės) reakcijos mechanizmas bus kitoks. Tarpinių dalelių $[Si(OC_2H_5)_{4-x}(OH)_x]$ susidarymo ir augimo zolių–gelių proceso metu schematinis vaizdas yra pavaizduotas 6 paveiksle.



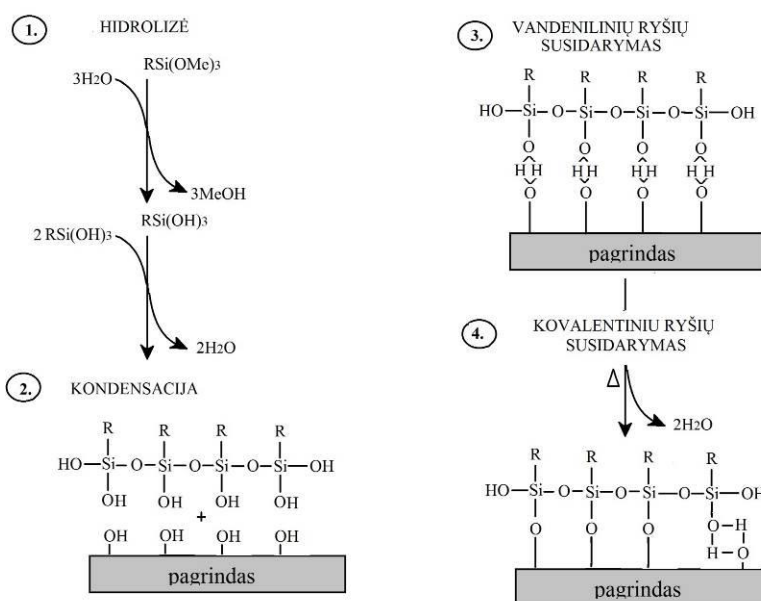
6 pav. $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$ tarpinių dalelių susidarymas ir augimas

Jeigu tarpinių dalelių susidarymo greitis yra mažesnis už augimo greitį, susidaro paprastas SiO_2 . Tačiau, jei $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$ susidarymo greitis yra daug didesnis už augimo – tarpiniai produktai aglomeruojasi, sudarydami agregatus. Skaidant šiuos aglomeratus susidaro naujos sintezės produkto monodispersinės dalelės. Tarpinių dalelių susidarymo greitis daugiausia priklauso nuo TEOS koncentracijos [41, 43].

Silicio dioksido danga, gauta rūgštinės katalizės metu, turi tankią struktūrą (dėl susiformavusių linijinių polimero grandinių), o bazinės katalizės metu yra gaunamos porėtos dangos (dėl koloidinių dalelių susidarymo) [53]. Bazinės katalizės metu gautos dangos dėl savo porėtumo pasižymi prastesnėmis mechaninėmis savybėmis. Todėl sintetinant koloidinį silicio dioksido zolį bazinės katalizės būdu, norint pagerinti dangos mechanines savybes dažnai koloidinis silicio dioksido zolis yra modifikuojamas organiniais silicio junginiais [70].

Bendroji organinių silicio junginių formulė parodo, kad organiniai silicio dariniai turi dvi galinčias reaguoti funkcines grupes. $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$, X funkcinė grupė reagoja su dengiamuoju paviršiumi (pvz., SiO_2), sudarydama su juo vandenilinius ryšius. Po to tarp silicio atomo ir dengiamajame pagrinde esančių

deguonies atomų susidaro kovalentiniai ryšiai. X dažniausiai yra hidrolizuotis linkusios grupės: alkoksi, acetiloksi ar amino. Chlorosilanų reakcijos produktas yra druskos rūgštis, todėl gaminant dangas iš zolių, kurie yra jautrūs pH pokyčiams, jie naudojami retai. Tačiau tai vienas iš pagrindinių modifikatorių, naudojamų dangos hidrofobiškumo gerinimui. R grupės turi nesihidrolizuojančius organinius radikalus, kurie nesudaro ryšių su organiniais junginiais ar polimerais. Dažniausiai organiniai silicio junginiai turi tik vieną organinį pakaitą [70]. Šių junginių reakciją galima suskirstyti į keturias stadijas (7 pav.) [70, 71]:

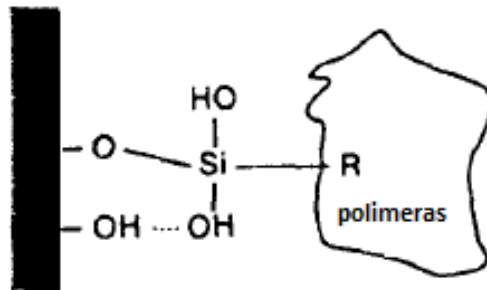


7 pav. Silicio organinių junginių cheminių virsmų vandenyje ir ant stiklo padėklo schema

Pirmiausiai hidrolizuojasi mažiau stabilios etoksi arba metoksi grupės, išsiskiriant alkoholiui. Po to vyksta kondensacijos procesas, kai iš dalies hidrolizuotos dalelės reaguoja tarpusavyje. Kondensacijos metu susidaro dimerai, oligomerai, kuriuose esantis vandenilis ar deguonis sudaro vandenilinius ryšius su dengiamajame stiklo paviršiuje esančiomis hidroksi grupėmis. Dangai džiūstant arba ją šildant ar kaitinant tarp atomų susidaro kovalentiniai ryšiai. Kiekvienas silicio organiniame junginyje esantis silicis sudaro po vieną ryšį su dengiamuoju pagrindu [69, 71–72]. Ryšio tarp dengiamojo paviršiaus ir koloidinio silicio

dioksido sustiprinimas naudojant organinius silicio junginius yra veikiamas įvairių veiksnių, tokių kaip paviršiaus energija, pasienio sluoksnio absorbcija, rūgštinės – bazinės sąveikos, kovalentinės reakcijos.

Norint optimizuoti paviršiaus adheziją, reikia atsižvelgti į abiejų medžiagų sąsają ir jautrumą įvairiems sukabinimo veiksniams. Reikėtų pasirinkti vieną adhezijos agentą, kuris yra panašios sudėties su modifikuojama medžiaga [72]. Todėl modifikuojant koloidinį silicio dioksidą naudojami organiniai silicio junginiai. Dažniausiai silicio organiniai adhezijos agentai su modifikuojama medžiaga sudaro ryšį Si–R (8 pav.).



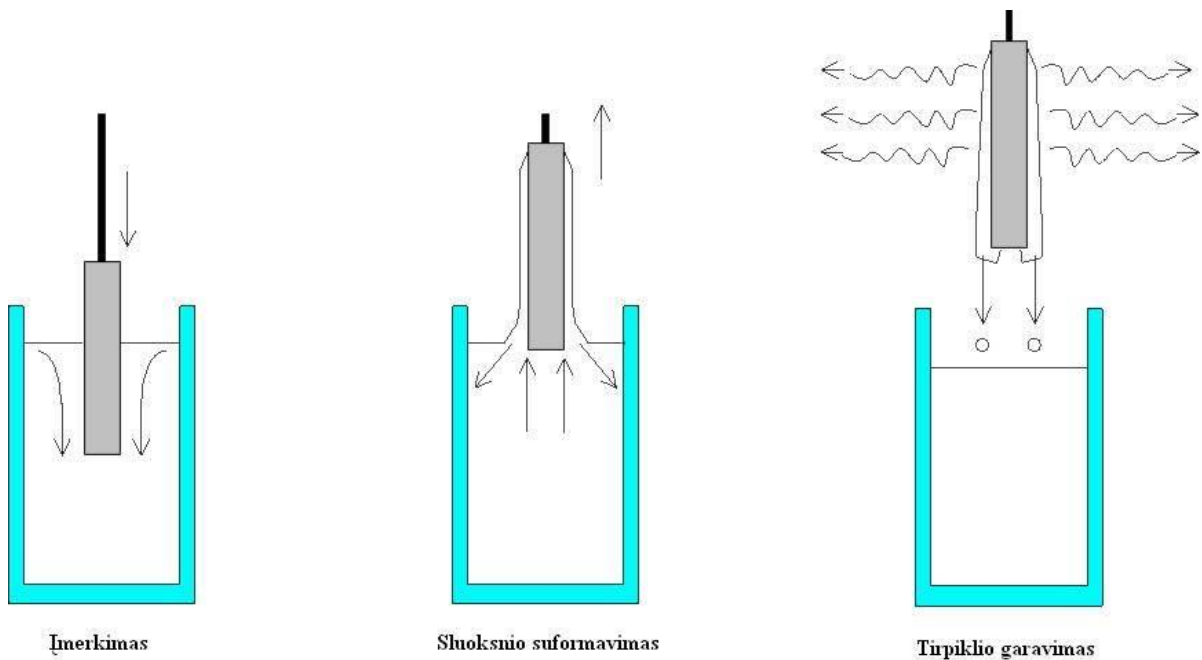
8 pav. Koloidinio silicio dioksido surišimo su pagrindu naudojant adhezijos agentus schema

Jei modifikuojama medžiaga yra koloidinis silicio dioksidas – sudaromas ryšys yra Si–O–Si [71, 72].

1.5. Zolių–gelių metodu gautų dangų formavimas

Viena seniausių dangų zolių–gelių metodu formavimo technikų yra įmerkimo. 1939 m. paskelbtas pirmasis patentas silicio dioksido dangoms gauti [73]. Šiandien zolių–gelių metodu gaminamos dangos yra plačiai taikomos ir tyrinėjamos. Gaminamos skaidrinančios, apsauginės dangos, pasyvavimo sluoksniai, feroelektrikai, jutikliai, membranos ir t. t. [74]. Sėkmingam ir kokybiškam dangų gavimui įmerkimo būdu, gautas zolis turi būti skystas, kad prieš susiformuojant dangai nebūtų pasiektas kritinis dangos trūkimo storis [75]. Dangas įmerkimo būdu galima formuoti naudojant įvairiausios sudėties zolius, tačiau keičiant zolio sudėtį gali pakisti ir dangos struktūra. Įmerkimo metodas

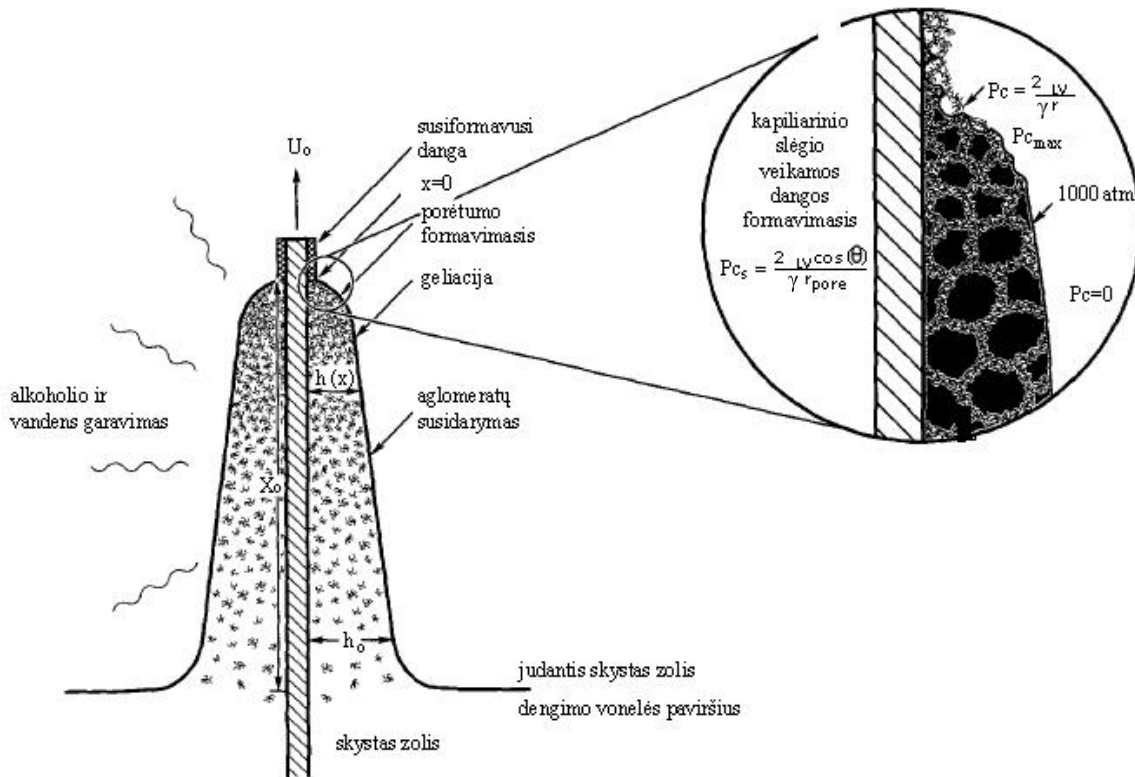
leidžia gauti kokybiškas dangas nenaudojant brangios aparatūros, nereikalauja ypatingų sąlygų, įrengimai yra nedideli, automatizuoti ir lengvai valdomi kompiuteriu. Įmerkimo technikos etapai: mėginio pamerkimas į zolį, šlapio sluoksnio susiformavimas ant mėginio paviršiaus jį ištraukiant, sluoksnio geliacija garuojant tirpikliui (9 pav.) [56].



9 pav. Įmerkimo technikos etapai

Įmerkimo metu pagrindas, ant kurio dengiama danga, pastoviu greičiu U_0 vertikalčiai ištraukiamas iš dengimo vonelės (10 pav.) [76]. Judantis pagrindas patraukia link savęs į klampesnę paribio sluoksnį skystą zolį, kuris padalinamas į dvi skirtingai judančias sroves. Viena juda kartu su pagrindu, kita nuo jo grįžta į zolio dengimo vonelę. Kadangi iš dangos išgaruoja tirpiklis, susidaranti danga pradeda džiūti. Danga įgyja pleišto formą, kurio gale yra džiūvimo linija ($x = 0$; 10 pav.). Virš sąstingio taško judantis srautas tampa pastovus ir dėl tirpiklio garavimo įgyja pastovią formą. Dangai plonėjant dalelių koncentracija didėja, formuojasi dalelių aglomeratai, prasideda geliacija ir susiformuoja gelis arba kitaip vadinamas kserogelis [77]. Kai sluoksnio judėjimo greitis ir klampa yra žema, zolių– gelių dangos storį h_0 , kuris priklauso nuo ištraukimo greičio ($\eta U_0/h$)

ir sunkio jėgos (ρgh), zolio paviršiaus įtempio γ_{LV} , apibūdina Landau ir Levich lygtis [78] (11 pav.).



10 pav. Įmerkimo metodo etapuose vykstančių fizikinių procesų schema [76, 77]

$$h_0 = 0,94 \times \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

11 pav. Landau ir Levich lygtis

1.6. Dirbtinis fotocheminis sendinimas

1.6.1. Dirbtinio fotocheminio sendinimo sąlygos

Žemės paviršių pasiekiantys saulės spinduliai apima regimosios šviesos bei infraraudonųjų spindulių sritis, bangos ilgis yra nuo 275 nm. Paprastas langų stiklas viduriniųjų UV spindulių aktyvų poveikį sumažina, o langus uždengus

užuolaidomis, į muziejaus vidų patenka dar mažiau UV spindulių [81]. Nustatyta, kad ekspozicijas pasiekia artimojo UV spektro spinduliai, nuo 320 nm.

Norint pagreitinti medžiagų senėjimo procesus [82, 83], mėginiai sendinami dirbtinio sendinimo kameroje, kurioje ultravioletinės (UV) lempos sužadina ir palaiko fotocheminį dangų senėjimą. Dažniausiai fotocheminio sendinimo sąlygos sukuriamos naudojant filtrus [84–85], kurie nepraleidžia tolimosios UV bangų srities (200–300 nm) [82, 83] ir palieka artimosios UV bangų srities (300–400 nm) spinduliuotę [82, 88]. Tai atitinka muziejų viduje esantį apšvietimą [89–90]. Tolimosios srities UV spinduliai sužadina molekulėje stabilių σ ryšių tarp atomų C–C, C–O, C–H, O–H virpesius. Artimosios srities UV bangos šių σ ryšių nenutraukia. Šios bangos molekulėse sužadina dvigubų π ryšių tarp atomų C=C, C=O virpesius ir inicijuoja tolesnius oksidacinius procesus [91]. Dirbtinio fotocheminio sendinimo kameroje UV spindulių šaltiniu gali būti dešimt *Philips* liuminescencinių lempų *PL-9W110*, kurių stiprumas 40 W. Lempos spinduliuoja 310–400 nm srityje, pakabintos 50 cm aukštyje virš pavyzdžių. Temperatūra kameroje – 32–40 °C, santykinis oro drėgnis – 36–40 %.

1.6.2. Dirbtinio fotocheminio sendinimo poveikis

Fotooksidacinė destrukcija yra oksidacijos atmaina: ją inicijuoja radikalai, atsirandantys medžiagą veikiant UV spinduliuotei. Šviesa gali sukelti fotocheminius kitimus polimeruose, kai polimerinėje medžiagoje yra cheminių ryšių arba chromoforinių grupių, sugeriančių ultravioletinės ($100 < \lambda < 400$ nm) ir regimosios ($400 < \lambda < 700$ nm) šviesos spektro dalių šviesą. Sugėrusios šviesos fotoną chromoforinės grupės pereina į sužadintąją būseną, kurios energija gali viršyti cheminio ryšio disociacijos energiją. Tokiu atveju cheminis ryšys skyla susidarant radikalams, kurie aktyvina antrines skilimo, depolimerizacijos, izomerizacijos, grandinės perdavos ir kt. reakcijas [92].

Saulės šviesa, ypač jos UV sritis, stipriai greitina polimerų senėjimą. Intensyvi fotodestrukcija turėtų būti būdinga tik polimerams, turintiems

karbonilinių grupių, sugeriančių 279 ir 285 nm bangos ilgių šviesą, arba turintiems aromatinių grupių, sugeriančių 193 ir 260 nm bangos ilgių šviesą. Tačiau veikiant natūraliai šviesai fotosenėjimas būdingas praktiškai visiems polimerams. Jį sukelia chromoforinės grupės, esančios polimero priemaišose (plastifikatoriuose, stabilizatoriuose ir pan.) arba oksidacijos produktuose. Fotocheminės reakcijos (fotolizė, fotooksidacija) intensyviai vyksta tik plonuose paviršiniuose polimero sluoksniuose. Ypač greitai polimerinės medžiagos senėja jas eksploatuojant lauke, tiesioginiuose saulės spinduliuose [92].

Polimetilmetakrilatas ir kiti metakrilatai (akrilatai) fotooksidacijai gana atsparūs, tačiau laikomi ore gali pagelsti dėl neigiamo katalizatorių poveikio ar kitų priemaišų likučių. Trumpus esterių pakaitus turintys polimetakrilatai (pvz., polimetilmetakrilatas PMMA, polietilmetakrilatas PEMA), veikiami UV spinduliuotės ir oro deguonies, fotolitiškai skyla į mažos molekulinės masės lakius produktus [93–94]. Skilimo greitis mažėja ilgėjant UV spinduliuotės bangų ilgiui. Ilgesnį šoninį pakaitą ir žemesnę stiklėjimo temperatūrą [95] turintys polimetakrilatai, pvz., polibutilmetakrilatas, poliheksilmetakrilatas (PHMA), yra linkę susisiūti ir sudaryti skersinius ryšius [96–97]. Elastingus polimerus PBMA ir PHMA deguonis pasiekia lengviau nei kietą ir stiklišką PMMA. PBMA šoninė grupė atskyla lengviau, susidaro sotieji bei nesotieji ketonai, karboksirūgštys, anhidridai ir kiti fotooksidacijos produktai, kurie yra linkę sudaryti tinklines struktūras.

Fotochemiškai sendinant regimosios šviesos, viduriniųjų ir artimųjų UV spindulių šviesoje, PVB dangos tampa birios, pakinta jų spalva. Švitinant UV spinduliuose pakinta peroksidų koncentracijos kiekis – iš pradžių padidėja, pasiekia maksimumą ir sumažėja. Kai PVB yra veikiamas regimajai ir artimajai UV spinduliuote, o temperatūra yra 26–40°C, nutrūksta PVB grandinė [98].

Veikiant UV spinduliuotei poliizobutilmetakrilato ($P(i\text{-BMA})$) fotooksidacijos metu susidaro karboksirūgštys, o šioms dehidratuojantis

makromolekulėje gali susidaryti vidiniai arba tarpmolekuliniai anhidridai; antruoju atveju makromolekulės susisiuva [99].

Homopolimerų dangos, švitinamos UV spinduliuote ($\lambda < 295$ nm) [96, 98], stabilios išlieka trumpiau nei akrilatų ir metakrilatų dangos. Kopolimero EMA–MA FTIR spektruose pirmieji pokyčiai matomi tik po 2500 švitinimo valandų. Oksiduojantis MA grandžiai susidaro hidroperoksiai, o jiems skylant – ketonai. Tomis pačiomis sąlygomis sendinant ilgiau, grandinė ties CO– grupe fotolitiškai skyla į perrūgštis ir į anhidridus. Kartu gali susidaryti ir γ –laktonų [100]. Panašios fotooksidacijos reakcijos vyksta UV spinduliuote švitinant kopolimerą EA–MMA. Taigi, tų pačių polimerų fotooksidacijos eiga ir galutiniai produktai gali skirtis priklausomai nuo to, kokios energijos UV spinduliais vyko švitinimas [98, 101].

2. EKSPERIMENTO METODIKA

Eksperimentas vykdytas ketveriais etapais:

1. Optimalių parametų paieška dangas formuojant stiklo paviršiuje.
2. Dangų formavimas vario paviršiuje.
3. Dangų formavimas bronzos ir žalvario paviršiuje.
4. Dangų formavimas plieno paviršiuje.

Visuose etapuose naudotos tos pačios medžiagos, įranga ir aparatūra, sintetinami tie patys zoliai. Skiriasi tik zolių modifikatoriai, dažniausiai konservavime naudojamos dangos. Pirmajame etape pagaminti 1–6 % koncentracijos TMCS ir 1–8 % HMDS modifikuoti hibridiniai zoliai (modifikavimas tirpale). Iš jų formuotos dangos stiklo paviršiuje ir atlikti tyrimai, kurių metu nustatytos optimalios zolių koncentracijos. Optimalių koncentracijų zolių tirpalai naudoti dangoms vario paviršiuje formuoti. Bronzos, žalvario ir plieno paviršiuje dangoms formuoti buvo naudoti geriausius parametrus turintys zoliai. Palyginimui ant vario, plieno padėklų suformuotos konservavimo praktikoje naudojamos apsauginės dangos.

2.1. Naudotos medžiagos

TEOS ($C_8H_{20}O_4Si$, ≥ 98 %, Fluka), TMCS (C_3H_9ClSi , ≥ 98 %, Sigma Aldrich), HMDS ($C_6H_{19}NSi_2$, ≥ 98 %, Sigma Aldrich), amoniakas (NH_3 , 33 %, Sigma Aldrich), druskos rūgštis (HCl, 33 %, Carl Roth), *Plexisol P550–40* (spirite, Kremer Pigmente GmbH & Co), *Paraloid B 72* (Kremer Pigmente GmbH & Co), PVB (Kremer Pigmente GmbH & Co), sieros rūgštis (H_2SO_4 , ≥ 95 %, Carl Roth), *Paraloid B 67* (acetone, Kremer Pigmente GmbH & Co), *Cosmolloid H 80* (toluene, Kremer Pigmente GmbH & Co), *Antik patina* (Borma Wachs), 2-propanolis (C_3H_8O , 99,5 %, Riedel–de Haen), NaCl (≥ 98 %, Sigma Aldrich), Ultrasonol 7 (pH=7, Carl Roth), etilo alkoholis (C_2H_5OH , ≥ 96 %, Carl Roth),

acetonas (C_3H_6O , $\geq 99,9\%$, Carl Roth), toluenas (C_7H_8 , 99% , Riedel–de Haen), vaitspiritas (angliavandenilių mišinys [CAS 64475–85–0], Eksparas), stiklo („Menzel–Glaser“, 76×26 mm), vario ($5 \times 1,7$ cm), bronzos, žalvario ir plieno ($1 \times 2,5$ cm) padėklai.

2.2. Naudota įranga ir tyrimų metodikos

Dangos ant stiklo, vario, bronzos, žalvario ir plieno padėklų formuotos įmerkimo (angl. *dip-coating*) metodu, prietaisu „KSV Instruments Ltd. KSV D™“. Padėklams plauti naudota ultragarsinė vonelė „SONOREX SUPER“, maksimali galia 240 W. Visos dangos dirbtinai fotochemiškai sendintos 28 dienas kameroje, kurioje švitinama pastovaus intensyvumo UV spinduliuote $18\ 870\ \text{mW/m}^2$. Matavimai atlikti naudojant universalų liuksmetrą – higrometrą ELSEC 764 UV. Sendinimo kameroje UV spindulių šaltinis – 10 *Phillips* liuminescencinių lempų PL–9W110, kurių stiprumas 40 W (suminis galingumas – 400W). Lempų skleidžiamas bangos ilgis 310–400 nm, jos pakabintos 50 cm aukštyje virš mėginių. Temperatūra kameroje $32\text{--}40^\circ\text{C}$, santykinis oro drėgnis $\text{RH} = 36\text{--}40\%$.

Dangų hidrofobiškumas prieš dirbtinį fotocheminį sendinimą, sendinimo metu (1–4 sav.) bei po jo charakterizuotas prietaisu „KSV Instruments CAM–100“, kuriuo matuotas kontaktinis kampas. Hidrofobiškos dangos kontaktinis kampas yra didesnis nei 95° .

Dangų prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo mikrostruktūra tirta skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) EVO 50 EP (Carl Zeiss MT) su energijos dispersijos spektrometru (INCA; Oxford Instruments), kuriuo atlikta elementinė mėginių analizė. Visi tyrimai atlikti esant 20 kV greitinančiai įtampai. Dangų morfologija charakterizuota atominių jėgų mikroskopu (AJM) Veeco Bioscope 2 vibruojančio zondo metodu. Maksimalus skenavimo laukas: iki $100 \times 100\ \mu\text{m}$, matavimų matrica iki 1024×1024 taškų, maksimalus matavimų aukštis: $15\ \mu\text{m}$, lateralinė skiriamoji geba: 2 nm, vertikalioji skiriamoji geba: 0,1 – 0,2 nm. Matavimų metu fiksuoti topografiniai vaizdai.

Infraraudonieji (IR) spektrai prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo registruoti spektrometru Perkin–Elmer Frontier FT–IR su ATR moduliu. Kai kurie spektrai registruoti spektrometru Perkin–Elmer Spektrum BX FT–IR kalio bromido tabletėje.

Dalelių dydis matuotas naudojant dinaminės šviesos sklaidos (DLS) prietaisą Malvern Zetasizer Nano ZS, kuriame šviesos šaltinis yra 4 mW He–Ne lazeris, bangos ilgis 632,8 nm. Išsklaidyta šviesa registruojama dviem kampais 12,8° ir 173°.

Elektrocheminiai matavimai atlikti naudojant standartinę trijų elektrodų elektrocheminę celę, užpildytą 5 % NaCl tirpalu, su sidabro chlorido palyginamuoju ir Pt pagalbiniu elektrodais. Poliarizaciniai matavimai atlikti kambario temperatūroje naudojant potenciostatą/galvanostatą „Autolab 302“ (Olandija), duomenys apdoroti GPES programa. Elektrocheminių matavimų metu nustatyti korozijos parametrai: j_{kor} – srovės tankis, E_{kor} – korozijos potencialas, R_p – krūvio pernešimo varža (tapatinama su korozijos varža).

2.3. Dangų formavimas stiklo ir metalinių padėklų paviršiuje

2.3.1. Stiklo ir metalinių padėklų paruošimas dengimui

Stiklo padėklai ultragarsinėje vonelėje 30 min. plaunami ultragarsinio plovimo skystyje („Ultrasonol 7“) kambario temperatūroje. Po to padėklai plaunami distiliuotu vandeniu, kol pašalinamas ploviklis. Vėliau, stiklo padėklai 45 min. kambario temperatūroje plaunami 2–propanoliu (filtruotas per 0,2 μm filtrą) ir 2 val. džiovinami 120 °C temperatūroje.

Vario padėklai (1,7 x 5 cm, 1 mm storio) nuvalyti 1 % H₂SO₄ vandeniniu tirpalu, po to paviršius mechaniškai valytas plienine vata ir nuriebalintas 96 % etilo alkoholiu. Bronzos, žalvario bei plieno padėklai (1 x 1,5 cm, 0,5 cm storio) valyti mechaniškai popieriumi, padengtu aliuminio oksidu, ir nuriebalinti 96 % reaktifikuotu etilo alkoholiu.

2.3.2. Koloidinio silicio dioksido zolio sintezė

3 % silicio dioksido zoliai paruošti iš dviejų polisiloksano tirpalų – rūgštinės (druskos rūgštis) ir bazinės (amoniakas) katalizės būdu. Rūgštinės katalizės procesui paruoštas TEOS:HCl:H₂O:EtOH = 1:0,0001:2,37:38 (moliniai santykiai) tirpalas. Kad pilnai įvyktų hidrolizė mišinys paliktas stovėti termostate 25 °C temperatūroje 7 dienas. Bazinės katalizės procesui paruoštas TEOS:NH₃:H₂O:EtOH = 1:0,2:2,37:37,48 (moliniais santykiais) tirpalas ir paliekamas stovėti termostate 25°C temperatūroje 19 dienų. Paruošti koloidinio silicio dioksido (3 %) zoliai naudojami dangų formavimui ir modifikavimui.

2.3.3. Dangų formavimas stiklo ir metalinių padėklų paviršiuje įmerkimo technika

Dangos padėklų paviršiuje formuotos dvipusio įmerkimo metodu. Zolių–gelių metodu susintetinti zoliai filtruoti per membraninį 0,2 μm filtrą. Padėklai merkti 85 mm/min greičiu, vertikaliai į paruoštus zolius, kuriuose laikyti 20 s ir ištraukti 40 mm/min greičiu. Procesas atliekamas laminarinėje spintoje, pastovioje temperatūroje ir atmosferoje.

2.3.4. SiO₂ zolio modifikavimas tirpale su heksametildisilozanu (HMDS) ir trimetilchlorosilanu (TMCS)

Pagal anksčiau minėtą metodiką rūgštinės ir bazinės katalizės būdu paruošti 3 % silicio dioksido zoliai. Zoliai modifikuojami į tirpalą pridedant TMCS ir HMDS. Siekiant nustatyti optimalias modifikatorių koncentracijas pagaminta 14 hibridinių zolių pridedant skirtingą kiekį modifikatorių. Pagaminti šeši TMCS hibridiniai zoliai: 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 % bei aštuoni HMDS hibridiniai zoliai: 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 6 %, 7%, 8 % (masės %). Po 2 dienų nuo zolių pagaminimo padengti stiklo padėklai. Dangų formavimui metalo paviršiuje pagaminti du hibridiniai zoliai: rūgštinės katalizės būdu gautas zolis modifikuotas

6 % TMCS, bazinės katalizės būdu gautas zolis modifikuotas 8 % HMDS. Po 2 dienų padengti metalo padėklai.

2.3.5. SiO₂ zolio modifikavimas dangos paviršiuje su HMDS ir TMCS

Pagaminti 10 % TMCS ir HMDS tirpalai toluene. Į paruoštus tirpalus įmerkti metalo padėklai su suformuota koloidinio silicio dioksido danga (iš bazinės ir rūgštinės katalizės būdu gautų zolių), stiklinės sandariai uždengtos, kad neišgaruotų tirpiklis. Dangų paviršiai modifikuoti 7 paras kambario temperatūroje. Po to padėklai išimti, skalauti toluene ir 2 val. džiovinti traukos spintoje kambario temperatūroje.

2.3.6. Stiklo ir metalo padėklų dengimas konservavime naudojamomis dangomis

Dangos formuotos ant stiklo ir metalinių padėklų iš tirpalų: 2 % *Plexisol P550-40* acetone, 1 % *Paraloid B 72* etanolyje, 0,5 % PVB etanolyje, 1 % *Paraloid B 67* acetone, 6 % *Cosmoloid H 80* toluene ir 10 % *Antik Patina* vaitspирite. Tirpalai palikti stovėti 25 °C temperatūroje 2 dienas. Tirpalų koncentracijos parinktos atlikus 1–5 % *Paraloid B 67*, 2–7 % *Cosmoloid H 80*, 10–30 % *Antik Patina*, 2 % *Plexisol P550-40*, 1 % *Paraloid B 72*, 0,5 % PVB tirpalų kontaktinio kampo matavimus ir nustačius aukščiausias jo vertes. Restauravimo praktikoje dažniausiai naudojami 1–7 % koncentracijos tirpalai [25].

2.3.7. Mėginių paruošimas FTIR spektroskopinei analizei

Mėginiams paruošti naudotos tefloninės lėkštelės (~2 ml tūrio). Modifikuojant tirpale, į atskiras teflonines lėkšteles įpilta po 2 ml bazinio ir rūgštinio 3 % SiO₂, 3 % SiO₂, modifikuoto 6 % TMCS ir 3 % SiO₂, modifikuoto 8 % HMDS tirpalų. Iš viso paruošti 4 mėginiai. Tirpalai džiovinti kambario temperatūroje traukos spintoje tol, kol išgaravo tirpikliai ir liko sausos medžiagos,

kurios grūstuvėje sutrintos į miltelius, sendintos 2.2. poskyryje nurodyta metodika. Modifikuojant dangos paviršiuje, į atskiras teflonines lėkšteles įpilta po 2 ml bazinės ir rūgštinės katalizės būdu gautų zolių – iš viso 4 mėginiai. Jie džiovinti kambario temperatūroje, kol visiškai išdžiūvo. Tuomet sausų medžiagų paviršiai modifikuoti 10 % TMCS ir HMDS tirpalų pertekliumi. Lėkštelės sandariai uždengtos, kad neišgaruotų tirpiklis ir modifikuotąsi medžiagų paviršiai. Po modifikavimo mėginiai vėl džiovinti kambario temperatūroje. Sausos medžiagos grūstuvėje sutrintos į miltelius ir sendintos. Paruošti mėginiai tirti prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo FTIR spektroskopinės analizės metodu.

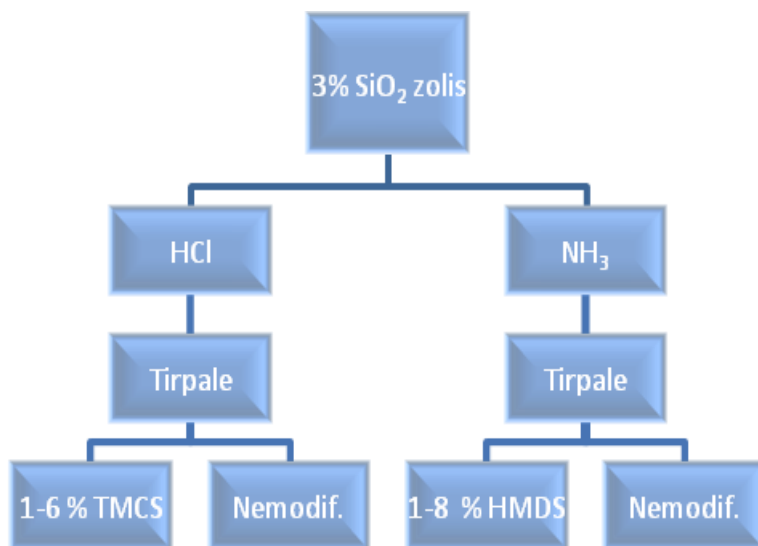
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Dangų formavimo stiklo paviršiuje tyrimai

Vienas iš diseretacinio darbo uždavinių buvo nustatyti naujo zolių–gelių metodo apsauginėms dangoms formuoti ant stiklo paviršiaus optimalius parametrus. Vėliau parengta preparatyvinė technologija buvo panaudota apsauginiams sluoksniams formuoti ant metališkujų paviršių.

3.1.1. Zolio modifikavimas TMCS ir HMDS tirpale

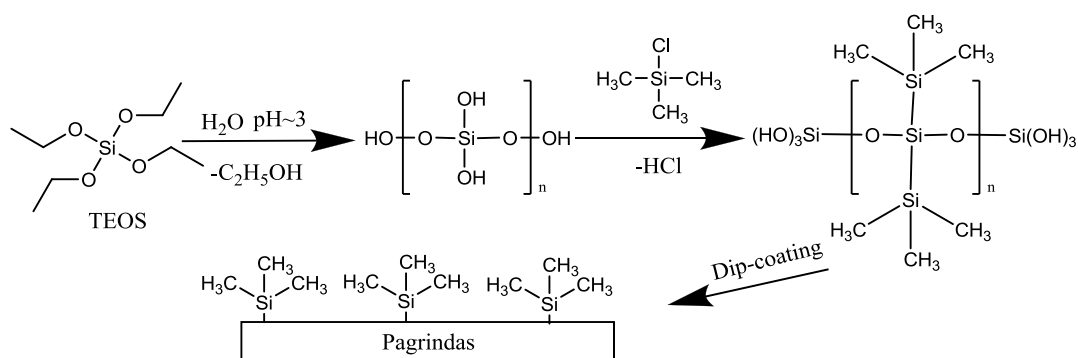
Norint nustatyti optimalias modifikatorių koncentracijas, kuriose dangų kontaktinių kampų vertės yra didžiausios, buvo pagaminti du 3% SiO₂ zoliai: (a) rūgštinė katalizė; TEOS:HCl:H₂O:EtOH = 1:0,0001:2,37:38 ir (b) bazinė katalizė; TEOS:NH₃:H₂O:EtOH = 1:0,2:2,37:37,48. Dangos formuotos pagal 12 pav. pateiktą sintezės schemą.



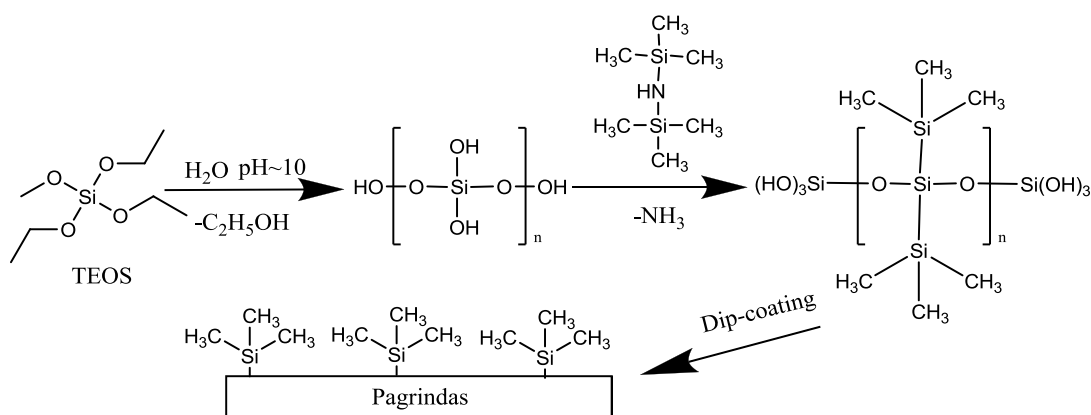
12 pav. Modifikuotų SiO₂ dangų sintezės schema

Silicio dioksido aglomeratams ir dulkėms iš zolio pašalinti jis filtruotas 0,2 μm filtru. Tuomet stiklo padėklų paviršiuje formuotos nemodifikuotų zolių dangos. Rūgštinės katalizės būdu gautas zolis modifikuotas tirpale 1–6% TMCS.

Bazinės katalizės būdu gautas zolis modifikuotas 1–8% HMDS. Po 2 parų dengti stiklo padėklai. Vykstantys sintezės ir modifikavimo procesai schematiškai pavaizduoti 13 ir 14 pav. Paveiksluose pateiktas metil–modifikuotų hibridinių zolių gavimas, modifikuojant TMCS (13 pav.) ir HMDS (14 pav.). Hidrolizuoto tarpinio TEOS junginio –OH grupės yra pakeičiamos modifikatorių –CH₃ grupėmis [103] ir gaunamas hibridinis metil–modifikuotas zolis. Tuomet įmerkimo technika ant pagrindo suformuojama modifikuota danga.



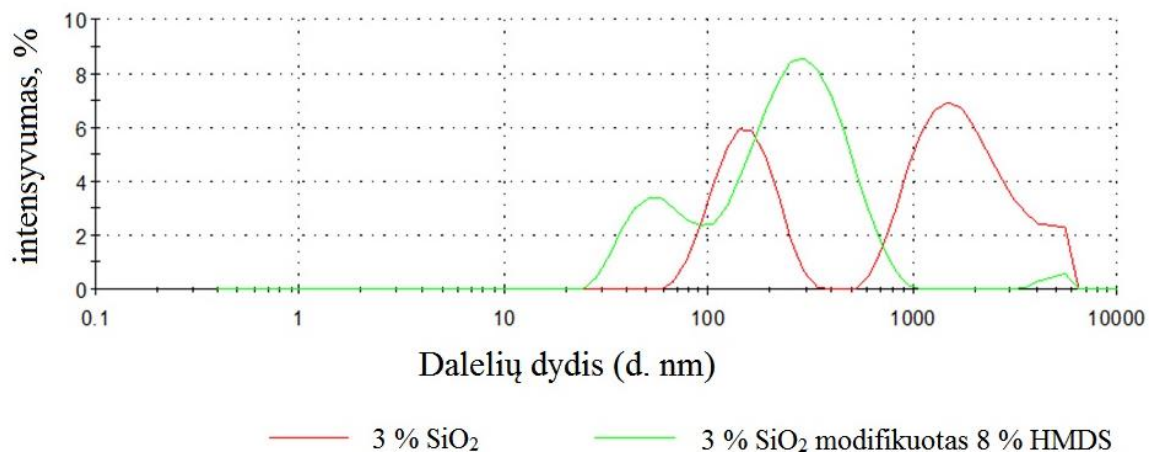
13 pav. 3% SiO₂ (su HCl) sintezės schema, dangos modifikavimas tirpale TMCS ir suformavimas



14 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) sintezės schema, dangos modifikavimas tirpale HMDS ir suformavimas

Išmatuoti 3 % SiO₂ ir 3 % SiO₂ zolio, modifikuoto 8 % HMDS, dalelių dydžiai. Dalelių dydžio pasiskirstymo rezultatai pateikti 15 pav. Atlikus analizę

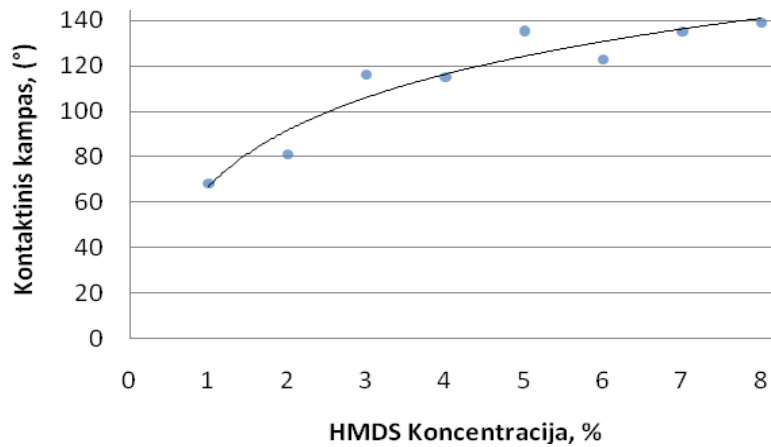
matyti, kad koloidinio SiO₂ zolio dalelės yra pasiskirsčiusios gana plačiame dydžių intervale – nuo 100 nm iki 200 nm. Antroji juosta yra pakankamai nutolusi nuo pirmosios, liudijanti, kad tam tikra nano-SiO₂ dalelių dalis sudaro aglomeratus, kurių dydis svyruoja nuo 1000 nm (1 μm) iki 3000 nm (3 μm). Įdomu pastebėti, kad HMDS modifikuotos SiO₂ zolio dalelės pasiskirsto siauresniame dydžių intervale – nuo 40 nm iki 70 nm. Nors nemaža šių dalelių dalis linkusios sudaryti 200–500 nm dydžio asociatus, kurie yra mažesni nei nemonifikuotų koloidinio silicio oksido dalelių aglomeratai.



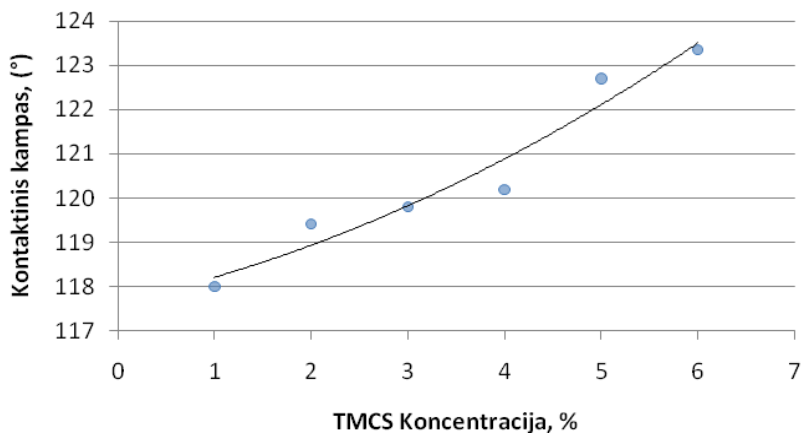
15 pav. Koloidinio 3 % SiO₂ zolio ir 3 % SiO₂ zolio, modifikuoto 8 % HMDS, dalelių dydžio pasiskirstymo diagrama

Hidrofobinėms savybėms įvertinti atlikti dangų paviršiaus kontaktinių kampų matavimai. 16 ir 17 pav. pateiktos kontaktinių kampų priklausomybės nuo modifikatorių koncentracijos. Kontaktinio kampo kitimo nuo HMDS kreivėje (16 pav.) pastebėta, kad didėjant heksametildisilazano koncentracijai didėja ir kontaktinis kampas. Kontaktinis kampas maksimumą pasiekia ties 8% (138°). Trimetilchlorosilano didžiausias kontaktinis kampas (~124°) atitinka didžiausią modifikatoriaus koncentraciją – 6% (17 pav.). Didinant modifikatoriaus koncentraciją, matomai, būtų galima gauti dar didesnes kontaktinio kampo reikšmes. Tačiau zolį modifikuojant 6% TMCS gaunamas pakankamai didelis

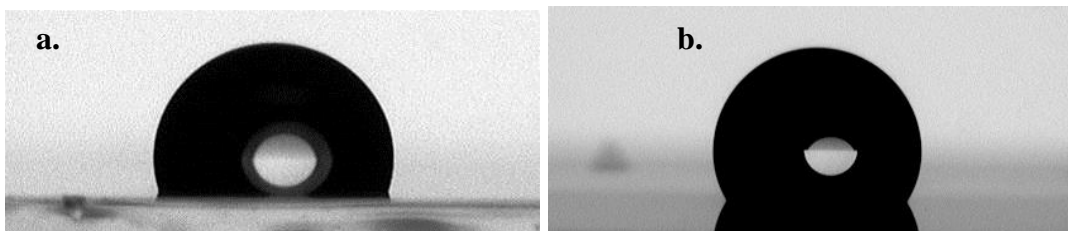
kontaktinis kampas, paviršius yra hidrofobiškas. 18 pav. pateiktos lašo nuotraukos ant hidrofobiško paviršiaus, pagal kurias apskaičiuoti kontaktiniai kampai.



16 pav. Kontaktinio kampo priklausomybė nuo HMDS koncentracijos



17 pav. Kontaktinio kampo priklausomybė nuo TMCS koncentracijos

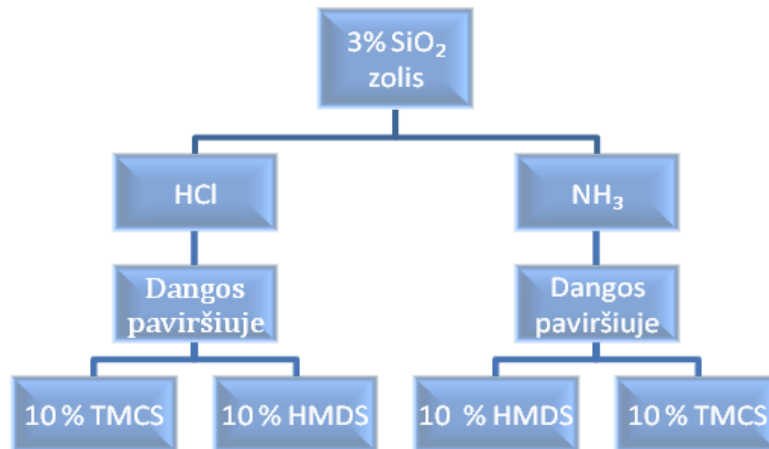


18 pav. Vandens lašo nuotraukos dangų paviršiuje: a) 6 % TMCS modifikuoto dangos paviršiaus; b) 8 % HMDS modifikuoto dangos paviršiaus

Taigi, zoliai, modifikuoti tirpale 6% TMCS ir 8% HMDS, pasirinkti ir metaliniams padėklams dengti.

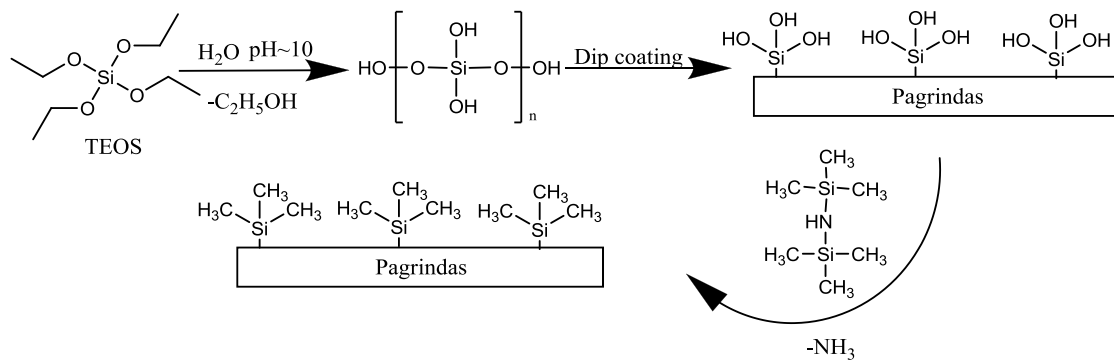
3.1.2. Modifikavimas TMCS ir HMDS dangos paviršiuje

Dangos buvo formuotos pagal 19 pav. pateiktą sintezės schemą.

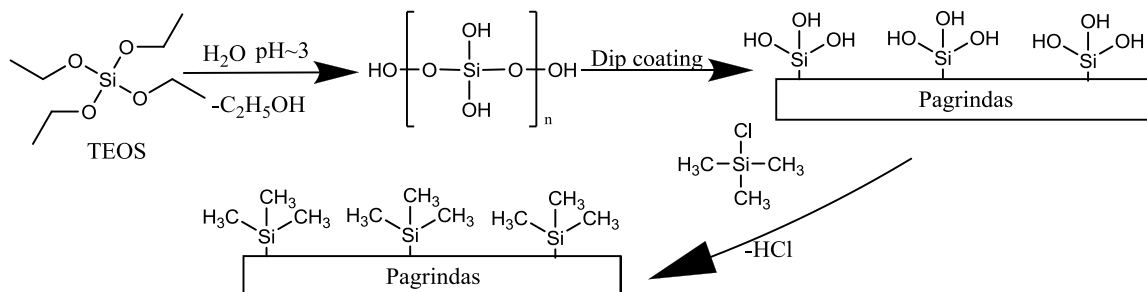


19 pav. SiO₂ dangų sintezės ir modifikavimo schema

Vykstantys sintezės ir modifikavimo procesai schematiškai pavaizduoti 20 ir 21 pav.



20 pav. 3 % SiO₂ (su NH₃) sintezės schema, dangos modifikavimas dangos paviršiuje HMDS ir dangos suformavimas



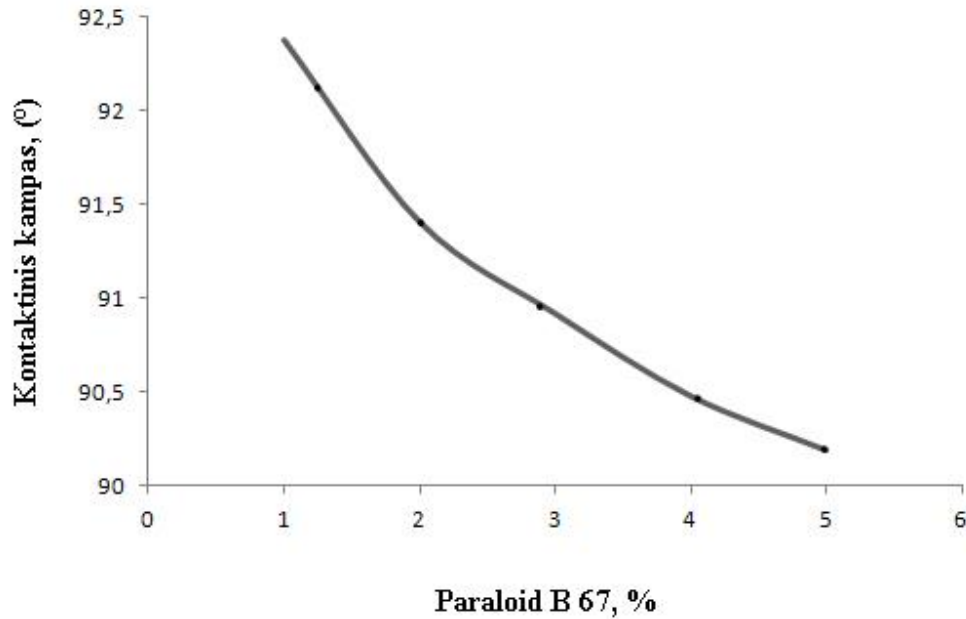
21 pav. 3 % SiO₂ (su HCl) sintezės schema, dangos modifikavimas dangos paviršiuje TMCS ir dangos suformavimas

Taigi, pirmiausiai iš rūgštinės ir šarminės katalizės metodais gautų nemodifikuotų 3% SiO₂ zolių buvo suformuotos dangos. Modifikavimui dangos paviršiuje buvo imamas TMCS ir HMDS tirpalų perteklius, tokiu būdu yra gaunamos hidrofobiškiausios dangos. Rūgštinės ir bazinės katalizės būdais gautos zolių dangos, suformuotos stiklo paviršiuje, įmerkto į paruoštus modifikuojančius tirpalus (10% TMCS ir HMDS tirpalai toluene). Indai sandariai uždengti, paviršiai modifikuoti 10 parų kambario temperatūroje. Modifikavimo metu –OH grupės pagrindo paviršiuje pakeičiamos –CH₃ grupėmis ir gaunama metil–modifikuota danga [103].

3.1.3. Apsauginių dangų formavimas konservavime naudojamomis medžiagomis

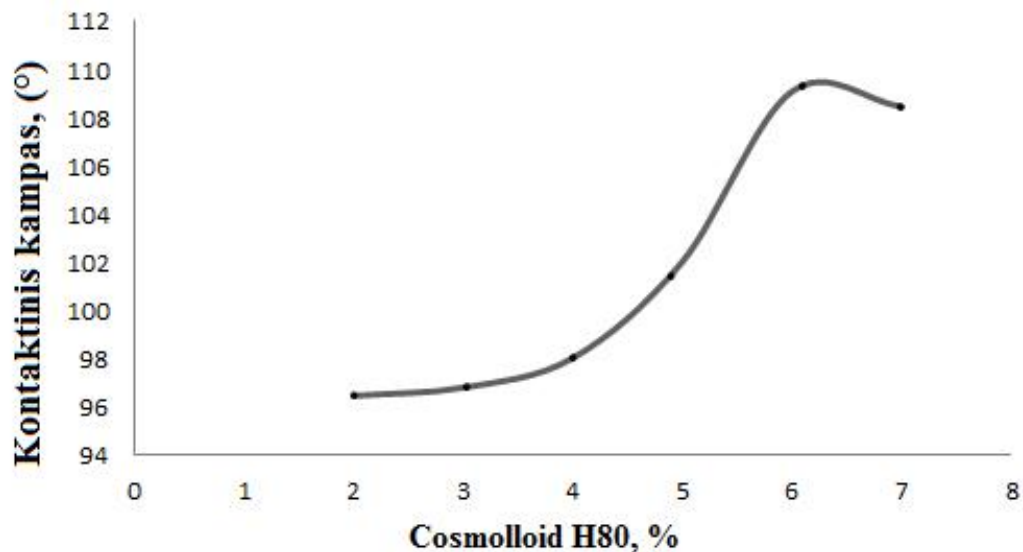
Stiklo padėklai dengti metalų konservavimui dažniausiai naudojamomis apsauginėmis medžiagomis: *Plexisol P550–40* acetone, *Paraloid B 72* etanolyje, *PVB* etanolyje, *Paraloid B 67* acetone, *Cosmoloid H 80* toluene ir *Antik Patina* vaitspирite. Visi tirpalai palikti 2 dienas stovėti 25°C temperatūroje ir naudoti stiklui padengti. Naudojant skirtingos koncentracijos konservantų tirpalus ant stiklo paviršiaus iš viso pagaminta 19 dangų, kurių hidrofobinėms savybėms įvertinti atlikti paviršiaus kontaktinių kampų matavimai. 22 pav. pateikta stiklo, padengto *Paraloid B 67* tirpalu, paviršiaus kontaktinio kampo priklausomybė nuo

Paraloid B 67 tirpalo acetone koncentracijos. Stiklo, padengto *Paraloid B 67*, paviršiaus kontaktinio kampo priklausomybės nuo *Paraloid B 67* koncentracijos kreivėje matyti, kad didinant tirpalo koncentraciją gautų dangų hidrofobiškumas sparčiai mažėja. Maksimali kontaktinio kampo vertė ($92,4^\circ$) yra stiklo paviršiaus pavyzdžio, padengto 1% *Paraloid B 67* tirpalu acetone.



22 pav. Kontaktinio kampo stiklo, padengto *Paraloid B 67*, paviršiuje priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos

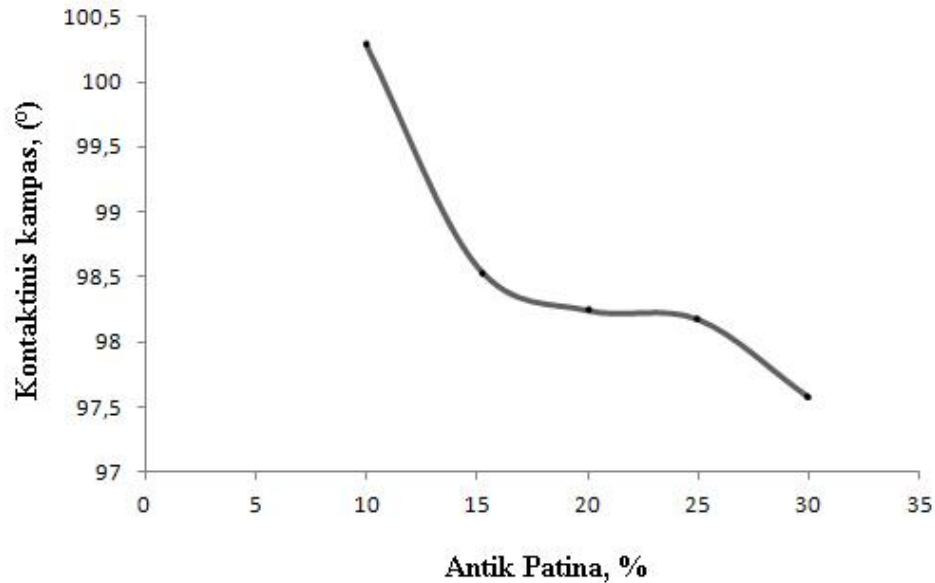
23 pav. pateikta stiklo, padengto *Cosmolloid H 80* tirpalu, paviršiaus kontaktinio kampo priklausomybė nuo naudojamo dangai formuoti *Cosmolloid H 80* tirpalo toluene koncentracijos.



23 pav. Kontaktinio kampo stiklo, padengto *Cosmolloid H 80*, paviršiuje priklausomybė nuo konservanto koncentracijos

Šiuo atveju stiklo paviršiaus kontaktinio kampo priklausomybės nuo tirpalo koncentracijos kreivė yra kitokia. Matoma, kad didinant *Cosmolloid H 80* koncentraciją nuo 2 iki 6%, gautų dangų hidrofobiškumas didėja. Tačiau didinant tirpalo koncentraciją iki 7%, kontaktinis kampas pradeda mažėti. Kontaktinis kampas pasiekia maksimalią vertę ties $109,1^\circ$, kai dangos formuojamos iš 6% *Cosmolloid H 80* tirpalo toluene.

24 pav. pateikta stiklo paviršiaus kontaktinio kampo priklausomybė nuo naudojamo dangai formuoti *Antik Patina* tirpalo vaitspirite koncentracijos.



24 pav. Kontaktinio kampo stiklo, padengto *Antik Patina*, paviršiuje priklausomybė nuo tirpalo koncentracijos

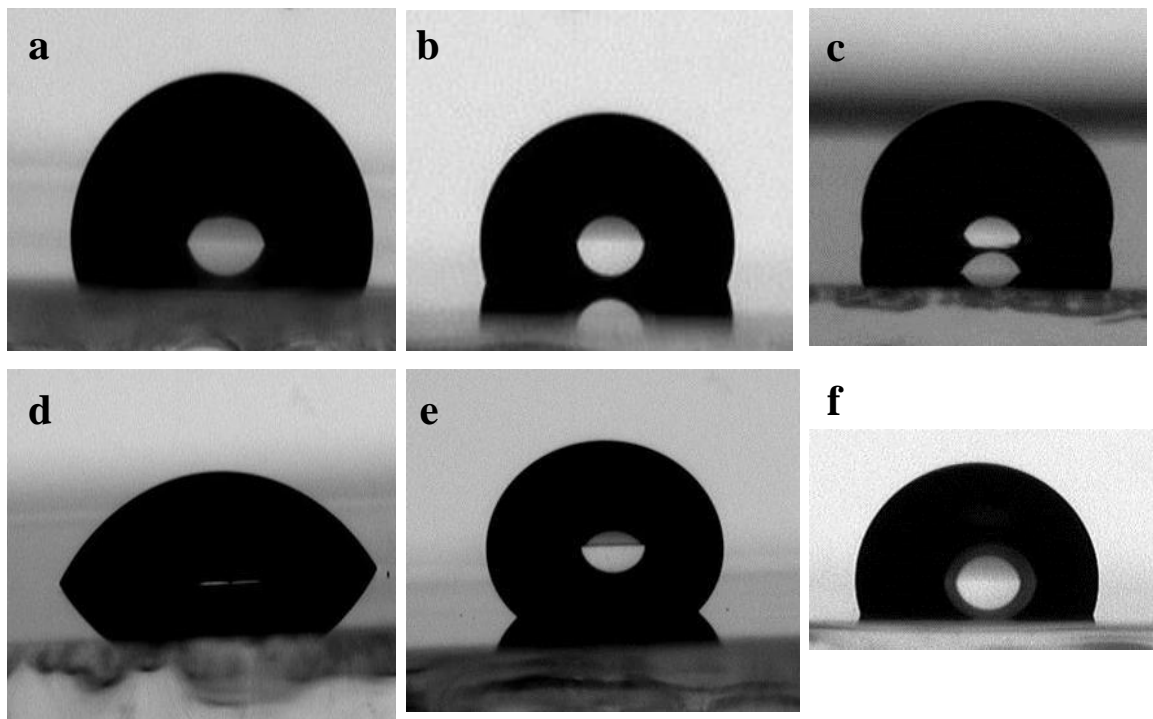
Didinant *Antik Patina* koncentraciją nuo 10 iki 15% padengto stiklo paviršiaus kontaktinio kampo vertė nežymiai mažėja. Tačiau keičiant tirpalo koncentraciją nuo 15 iki 25%, gautų dangų hidrofobines savybės išlieka panašios, kinta nežymiai. Dar labiau padidinus *Antik Patina* koncentraciją (iki 30%), padengto stiklo paviršiaus kontaktinis kampas vėl pradeda mažėti. Didžiausia kontaktinio kampo vertė (100,3°) yra stiklo pavyzdžio, padengto naudojant 10% *Antik Patina* tirpalą vaitspirite.

Dangų hidrofobiškumui įvertinti matuoti ir dangų, gautų iš 2% *Plexisol P 550–40* acetone, 1% *Paraloid B 72* etanolyje ir 0,5% PVB etanolyje tirpalų, kontaktiniai kampai. Kontaktinių kampų vertės pateiktos 1 lentelėje. Matyti, kad didžiausios kontaktinio kampo vertės yra dangų, suformuotų iš 1% *Paraloid B 67* acetone (92,4°), iš 2% *Plexisol P 550–40* acetone (94,98°) iš 10% *Antik Patina* vaitspirite (100,3°) ir iš 6% *Cosmoloid H 80* toluene (109,1°). Būtent, šių koncentracijų kai kurie tirpalai buvo naudojami metališkiesiems padėklams dengti. Mažiausios kontaktinio kampo vertės pastebimos dangose, suformuotose iš 1% *Paraloid B 72* (71,94°) ir 0,5% PVB (74,63°) etanolyje.

1 lentelė. Eksperimentiniai kontaktinio kampo duomenys stiklo padėklų paviršiuje

Eil. Nr.	Medžiaga	Tirpiklis	Tirpalo koncentracija (%)	Kontaktinis kampas (°)
1.	<i>Paraloid B 67</i>	Acetonas	1	92,4
2.	<i>Cosmolloid H 80</i>	Toluenas	6	109,1
3.	<i>Antik Patina</i>	Vaitspiritas	10	100,3
4.	<i>Paraloid B 72</i>	Etanolis	1	71,94
5.	<i>Plexisol P550–40</i>	Acetonas	2	94,98
6.	PVB	Etanolis	0,5	74,63

25 pav. pateiktos vandens lašo nuotraukos ant hidrofobiškiausių dangų, suformuotų stiklo padėklų paviršiuje.



25 pav. Vandens lašo dangų paviršiuje ant stiklo nuotraukos: (a) 1 % *Paraloid B 67*, (b) 6 % *Cosmolloid H 80*, (c) 10 % *Antik Patina*, (d) 3 % SiO_2 , (e) 3 % SiO_2 modifikuoto 8 % HMDS ir (f) 3 % SiO_2 modifikuoto 6 % TMCS

25 pav. pateiktos lašų nuotraukos patvirtina, jog koloidinio silicio oksido danga yra hidrofiliinė, o modifikuota TMCS, HMDS bei polimerinės dangos yra hidrofobiškos.

3.2. Dangų formavimo vario paviršiuje tyrimai

Vario padėklų paviršiuje formuotos apsauginės zolių–gelių metodu gautos dangos: nemodifikuotas rūgštinės katalizės būdu gautas 3 % SiO₂; nemodifikuotas bazinės katalizės būdu gautas 3 % SiO₂; 3% SiO₂, modifikuotas dangos paviršiuje 10 % TMCS ir 10 % HMDS toluene; 3% SiO₂, modifikuotas tirpale 6 % TMCS, bazinės katalizės būdu gautas 3 % SiO₂, modifikuotas tirpale 8 % HMDS. Zolių–gelių metodu suformuotų dangų savybių palyginimui suformuotos trys konservavime naudojamos apsauginės dangos: 1 % *Paraloid B 72* etanolyje, 2 % *Plexisol P550–40* acetone ir 0,5 % PVB etanolyje.

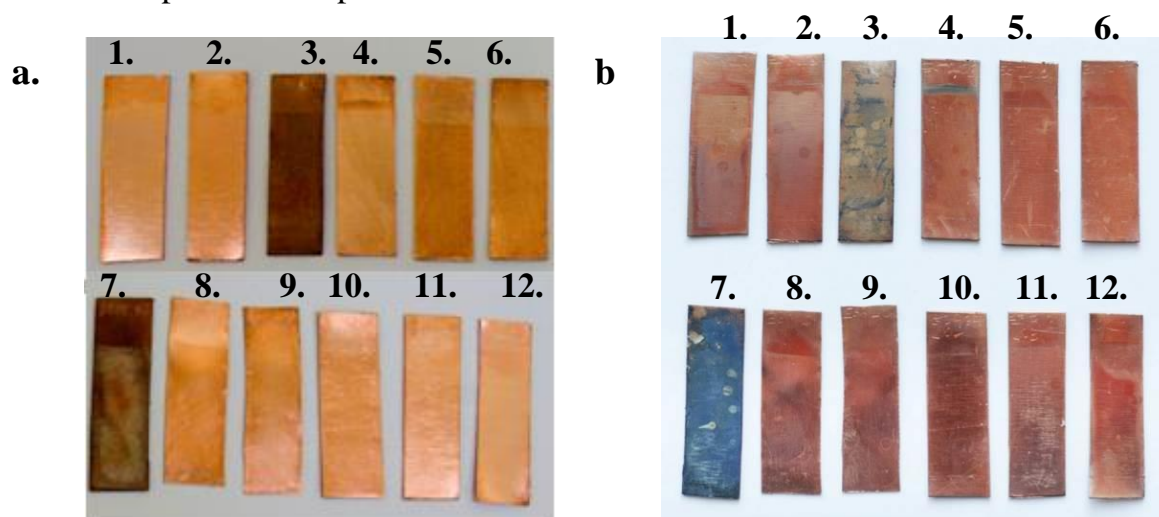
3.2.1. Dirbtinis fotocheminis sendinimas

Mėginių dirbtinis fotocheminis sendinimas atliktas norint įvertinti galimą aplinkos poveikį metalo padėklų paviršiuje suformuotoms dangoms. Pagal 2.2. poskyryje nurodytą metodiką dirbtinai sendinta 12 vario padėklų. Padėklų dangų pavadinimai ir numeracija pateikta 2 lentelėje.

2 lentelė. Vario paviršiuje suformuotos dangos

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas
Zolių–gelių metodu suformuotos dangos	
1.	3 % SiO ₂ (su HCl) – nemodifikuota
2.	3 % SiO ₂ (su HCl) dangos paviršiuje modifikuotas 10 % HMDS
3.	3 % SiO ₂ (su HCl) dangos paviršiuje modifikuotas 10 % TMCS
4.	3 % SiO ₂ (su HCl) tirpale modifikuotas 6 % TMCS
5.	3 % SiO ₂ (su NH ₃) – nemodifikuota
6.	3 % SiO ₂ (su NH ₃) dangos paviršiuje modifikuotas 10 % HMDS
7.	3 % SiO ₂ (su NH ₃) dangos paviršiuje modifikuotas 10 % TMCS
8.	3 % SiO ₂ (su NH ₃) tirpale modifikuotas 8 % HMDS
Konservavimo praktikoje naudojamos dangos	
9.	2 % Plexisol acetone
10.	0,5 % PVB etanolyje
11.	1 % Paraloid B 72 etanolyje
12.	Nuvalytas nepadengtas vario paviršius

Mėginiai sendinti 28 dienas. Sendinimo metu buvo periodiškai matuojamas kontaktinis kampas. Bendras vario padėklų vaizdas prieš ir po fotocheminio sendinimo pateiktas 26 pav.



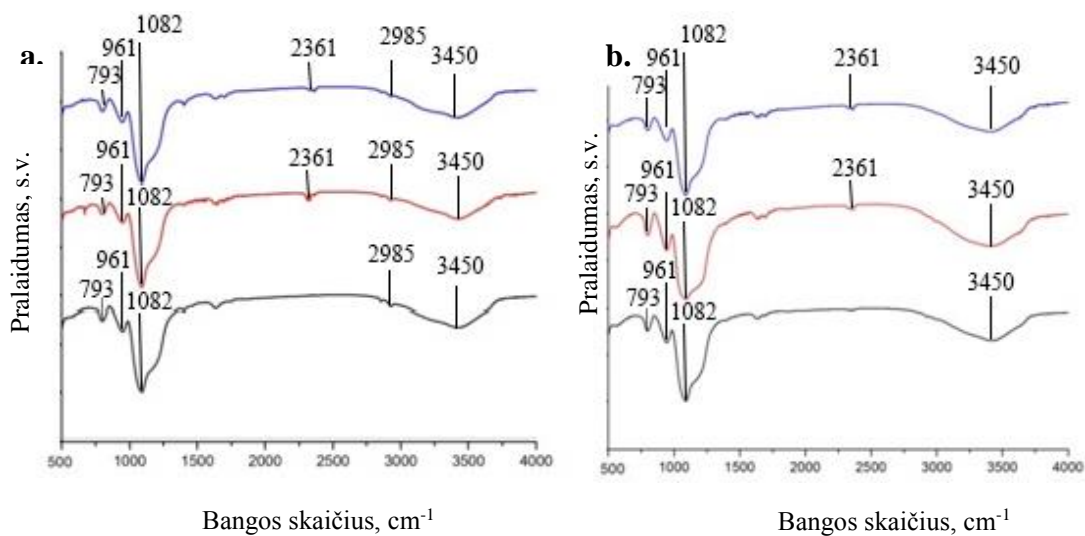
26 pav. Vario padėklų vaizdas a. prieš ir b. po dirbtinio fotocheminio sendinimo

Prieš sendinimą spalvine gama išsiskiria du mėginiai – 3 ir 7 (26 pav. a.). Šie mėginiai modifikuoti dangos paviršiuje 10% TMCS tirpalu toluene. Vizualiai apžiūrint mėginius pastebėta, kad dirbtinio fotocheminio sendinimo metu pažeisti visi vario padėklai (26 pav. b.). Pakito vario padėklų spalva, kai kurie padėklai (ypač 3 ir 7 numeriu pažymėti mėginiai) padengti vario korozijos produktais.

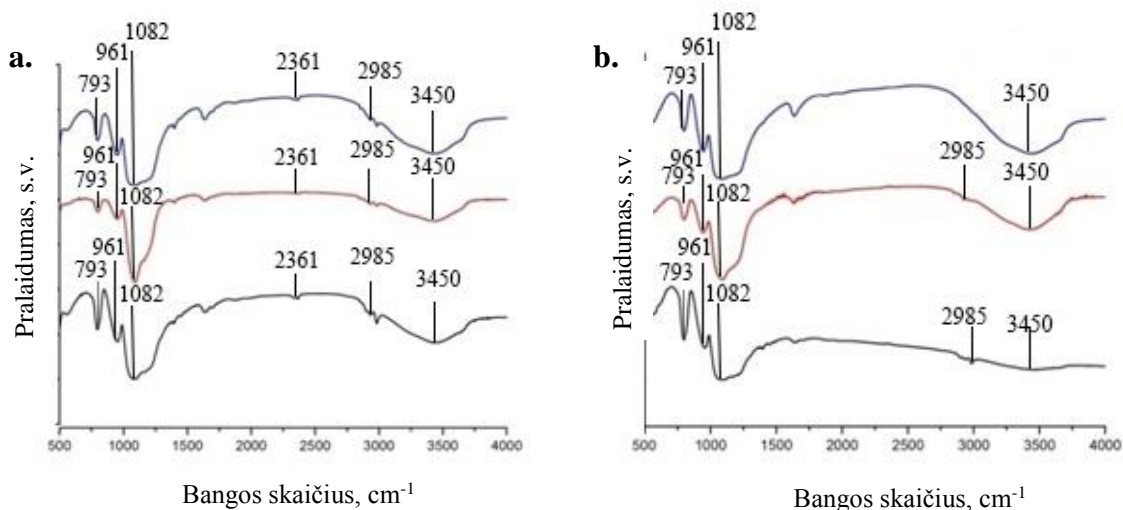
3.2.2. FTIR spektroskopinė analizė

Zolių–gelių metodu suformuotų dangų vario paviršiuje prieš ir po fotocheminio sendinimo IR spektrai pateikiami 27–29 pav. Gautuose IR spektruose matomos SiO₂ būdingos absorbcijos juostos atitinkančios asimetrinius Si–O (1082 cm⁻¹) ir Si–OH (961 cm⁻¹), simetrinius Si–O (793 cm⁻¹) virpesius. Smailės ties 3450–3400 cm⁻¹ priskiriamos –OH grupei. Mažesnis modifikuotų mėginių šios smailės intensyvumas parodo, kad dangos paviršiuje sumažėjo –OH grupių skaičius, t.y. dalis jų buvo pakeista –OSi(Me)₃ grupėmis. C–H ryšio absorbcijos juostos yra matomos ties 2985 cm⁻¹. Virpesiai, esantys ties 2361 cm⁻¹ atitinka atmosferinį CO₂.

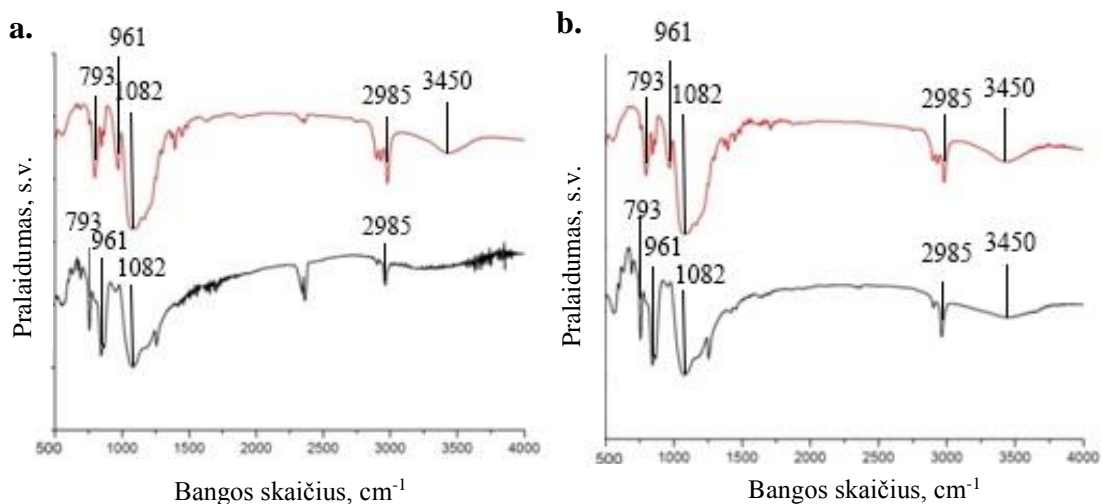
Rūgštinės katalizės būdu gautų zolių dangų IR spektruose (27 pav.) pastebėta, kad 10% TMCS ir HMDS tirpalais toluene modifikuoto paviršiaus –OH grupių smailės pasikeičia nežymiai. Tačiau bazinės katalizės būdu gautų zolių dangų spektruose (28 pav.) pastebima, kad –OH smailės po modifikavimo dangos paviršiuje žymiai sumažėja, didesnė jų dalis pakeičiama –OSi(Me)₃ grupėmis. Modifikuojant rūgštinius ir bazinius 3 % SiO₂ zolius tirpale (29 pav.) OSi(Me)₃ grupės pakeičia –OH grupes, o smailės ties 3450–3400 cm⁻¹ neintensyvios.



27 pav. Rūgštinės katalizės būdu gauto ir išdžiovinto SiO₂ IR spektrai a. prieš ir b. po dirbtinio fotocheminio sendinimo: — 3% SiO₂ (HCl) nemodifikuotas; — 3% SiO₂ (HCl) modif. dangos pav. 10% TMCS; — 3% SiO₂ (HCl) modif. dangos pav. 10% HMDS



28 pav. Bazinės katalizės būdu gauto ir išdžiovinto SiO₂ IR spektrai a. prieš ir b. po dirbtinio fotocheminio sendinimo: — 3% SiO₂ (NH₃) nemodifikuotas; — 3% SiO₂ (NH₃) modif. dangos pav. 10% HMDS; — 3% SiO₂ (NH₃) modif. dangos pav. 10% TMCS



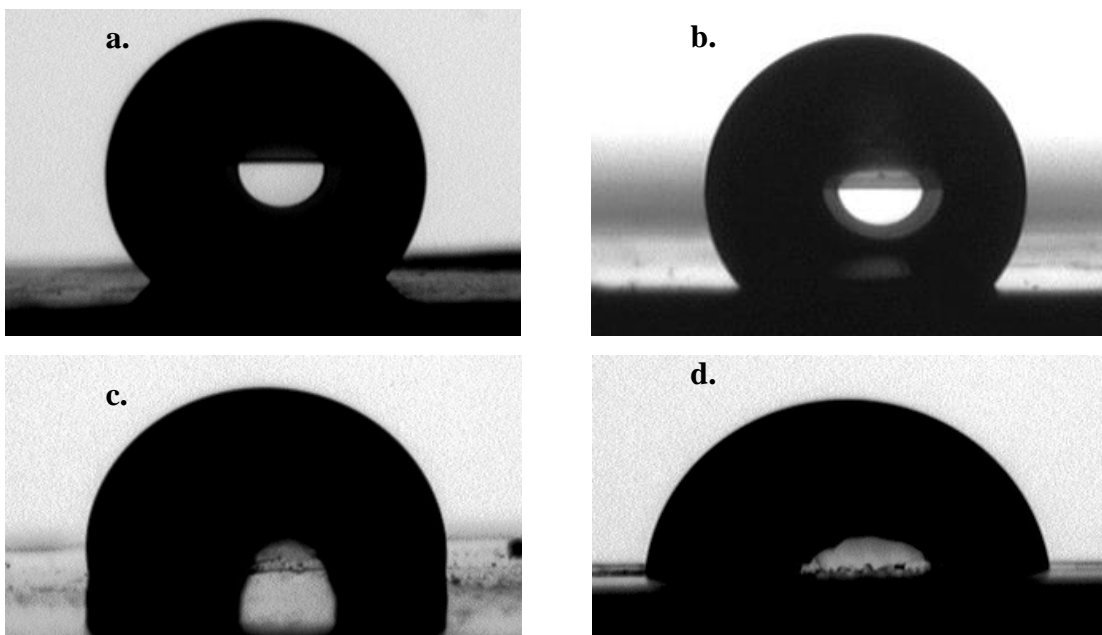
29 pav. Bazinės ir rūgštinės katalizės gauto ir išdžiovinto SiO₂, modifikuoto tirpale, dangų IR spektrai a. prieš ir b. po dirbtinio fotocheminio sendinimo: — 3% SiO₂ (NH₃) tirpale modif. 8% HMDS; — 3% SiO₂ (HCl) tirpale modif. 6% HMDS

Po dirbtinio fotocheminio sendinimo rūgštinių 3% SiO₂ dangų smailės pasikeičia nežymiai, sumažėja asimetriniai Si–O (1082 cm⁻¹) virpesių intensyvumai ir padidėja asimetriniai Si–OH (961 cm⁻¹) bei simetriniai Si–O (793 cm⁻¹), –OH grupių smailės nepakinta. Bazinių SiO₂ dangų Si–O (1082 cm⁻¹) ir –OH grupių smailės sumažėja. Modifikuotų dangų IR spektrai skiriasi nežymiai nuo pavyzdžių IR spektrų prieš dirbtinį fotocheminį sendinimą. Po sendinimo šiek tiek sumažėja asimetrinių Si–O (1082 cm⁻¹), Si–OH (961 cm⁻¹) ir simetrinių Si–O (793 cm⁻¹) virpesių intensyvumai. C–H ryšio absorbcijos juostos (2985 cm⁻¹) intensyvėja.

Rūgštinės katalizės būdu gautas SiO₂ modifikuojamas ne visiškai, jame esančios –OH grupės pakeičiamos minimaliai. Bazinės katalizės būdu gautas SiO₂, lyginant su rūgštinės katalizės, modifikuojamas labiau, –OH virpesių smailių intensyvumas žymiai sumažėja. Galima daryti išvadą, jog modifikavimas tirpale yra žymiai efektyvesnis nei modifikavimas dangos paviršiuje – C–H absorbcijos smailės intensyvesnės, o O–H virpesiai mažesni.

3.2.3. Kontaktinio kampo matavimas

Kontaktinio kampo matavimų duomenys prieš fotocheminį sendinimą pateikti 3 lentelėje ir 30 pav. 3 lentelėje duomenys pateikti kontaktinio kampo vertės didėjimo tvarka (išskyrus punktą 1 – nepadengtas vario paviršius). 30 pav. pateiktos lašo nuotraukos, kurios sudaro didžiausią kontaktinį kampą su danga. Kontaktinių kampų vertės vario paviršiuje yra šiek tiek didesnės, nei dangų, kurios buvo suformuotos stiklo paviršiuje. Kuo paviršius šiurkštesnis, tuo kontaktinio kampo vertė gaunama didesnė. Akivaizdu, vario paviršius yra šiurkštesnis nei stiklo, todėl gaunami didesnės vertės kontaktinio kampo duomenys.



30 pav. Vandens lašo nuotraukos: a. 12 dangos; b. 11 dangos; c. 7 dangos; d. nepadengto vario paviršiaus

Rezultatai parodė, kad konservavime naudojamų apsauginių dangų kontaktiniai kampai nėra dideli. Didžiausias kontaktinis kampas yra dangos, suformuotos iš 2% *Plexisol P 550–40* medžiagos acetone, kuris buvo lygus $95,55^\circ$, o mažiausias – iš 1% *Paraloid B 72* tirpalo etanolyje – $72,10^\circ$. Lentelėje aiškiai matoma, kad didžiausios kontaktinių kampų vertės gaunamos dangų,

suformuotų zolių–gelių metodu. Didžiausias kontaktinis kampas gautas 3% SiO₂ dangos (su NH₃), modifikuotos dangos paviršiuje 10% TMCS tirpalu toluene. Šios dangos kontaktinis kampas siekia 135,92°. Mažiausia kontaktinio kampo vertė gaunama modifikuojant 3% SiO₂ (su HCl) dangos paviršiuje 10% TMCS tirpalu toluene. Šios dangos kontaktinis kampas yra mažesnis nei nemonifikuotų dangų – 63,00°. Iš 3 lentelės rezultatų galima spręsti, kad zolio modifikavimas tirpale padidina kontaktinius kampus, tokiu būdu padidindamas dangos hidrofobiškumą. 3% SiO₂ (su HCl) modifikavimas dangos paviršiuje hidrofobiškumą padidina tik modifikuojant 10% HMDS tirpalu toluene. 3% SiO₂ (su NH₃) modifikavimas dangos paviršiuje padidina kontaktinius kampus modifikuojant 10 % TMCS ir HMDS toluene.

3 lentelė. Kontaktinio kampo ant skirtingai padengto vario paviršiaus matavimų duomenys

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Kontaktinis kampas, (°)		
		Prieš fotoch. send.	Po 2 sav. fotoch. send.	Po 4 sav. fotoch. send.
1.	Nedengtas vario paviršius	82,98(5)	78,75(5)	83,59(9)
2.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos paviršius su 10% TMCS	63,00(6)	96,53(7)	62,52(7)
3.	3% SiO ₂ (su HCl)	69,48(8)	83,90(6)	71,89(7)
4.	1% Paraloid B 72 EtOH	72,10(6)	65,29(5)	64,66(6)
5.	0,5% PVB EtOH	82,30(4)	75,94(3)	62,68(5)

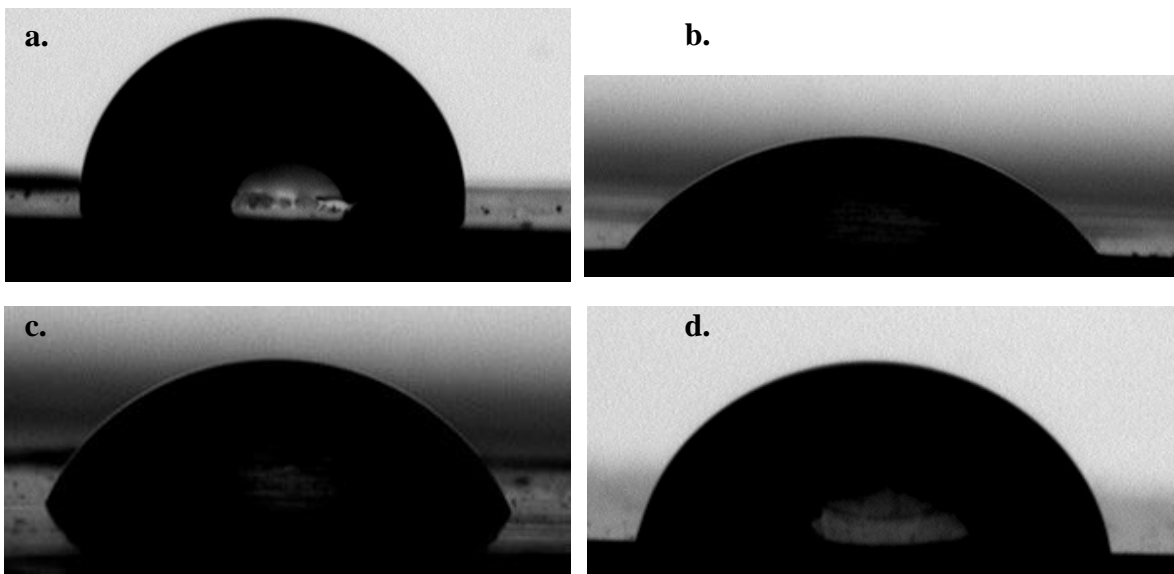
3 lentelė (tęsinys). Kontaktinio kampo ant skirtingai padengto vario paviršiaus matavimų duomenys

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Kontaktinis kampas, (°)		
		Prieš fotoch. send.	Po 2 sav. fotoch. send.	Po 4 sav. fotoch. send.
6.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos paviršius su 10% HMDS	94,75(8)	78,14(6)	59,59(7)
7.	2% Plexisol acetone	95,55(9)	68,79(7)	62,52(8)
8.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas 6% TMCS tirpale	113,49(6)	84,34(4)	62,19(7)
9.	3% SiO ₂ (su NH ₃)	128,35(7)	89,25(5)	60,02(7)
10.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos paviršius su 10% HMDS	128,86(5)	82,56(6)	61,78(7)
11.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas 8% HMDS tirpale	132,74(4)	77,86(3)	51,56(5)
12.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos paviršius su 10% TMCS	135,92(8)	122,15(7)	91,60(6)

Kaip minėta anksčiau, danga, modifikuota TMCS tirpalu, pažeidžia vario paviršių, susidaro vario korozijos produktai, pakinta vario spalva. Todėl, nors ir kontaktinių kampų vertė didesnė, gaunama prastesnės kokybės danga.

Kontaktinio kampo duomenys po fotocheminio sendinimo taip pat pateikti 3 lentelėje, o 31 pav. pateiktos sendintų dangų paviršiuje lašo nuotraukos. Galima teigti, jog visų pavyzdžių kontaktinis kampas po dirbtinio fotocheminio sendinimo

žymiai sumažėja dėl dangoje vykstančių destrukcijos procesų. Didžiausia kontaktinio kampo vertė po sendinimo išlieka 12 numeriu pažymėtos dangos – 3% SiO₂ (su NH₃) modifikuoto dangos paviršiuje su 10% TMCS (kontaktinio kampo vertė lygi 91,60°). 3% SiO₂ (su HCl) modifikuoto dangos paviršiuje su 10% TMCS kontaktinio kampo vertė tėra 62,52°. Rūgštinės katalizės būdu suformuotų dangų kontaktiniai kampai ne žymiai didesni nei bazinės, tačiau skirtumas nėra toks didelis, kad būtų galima daryti išvadas apie šių sintezių įtaką dangų hidrofobiškumui po dirbtinio fotocheminio sendinimo.



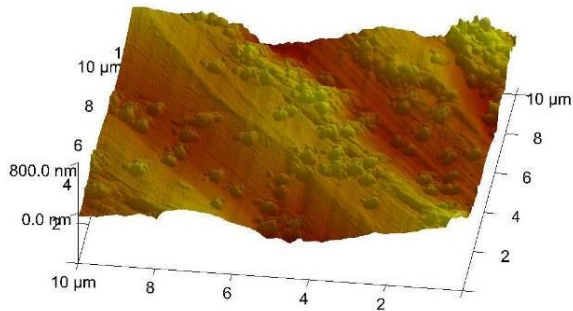
31 pav. Vandens lašo nuotraukos po sendinimo: a. 12 dangos; b. 11 dangos; c. 7 dangos; d. nepadengto vario paviršiaus

3.2.4. Dangų morfologijos tyrimai AJM

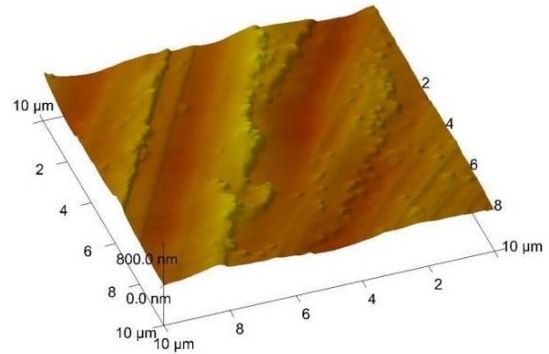
Apsauginių dangų *Paraloid B 72*, *PVB*, *Plexisol P550–40* bei suformuotų zolių–gelių metodu, ant vario paviršiaus paviršiaus morfologijos trimačiai topografiniai vaizdai pateikiami 32 pav.–43 pav. Pateikti paveikslai suskirstyti į tris grupes:

- I. Rūgštinė katalizė;
- II. Bazinė katalizė;
- III. Konservavime naudojamos dangos ir nepadengtas vario paviršius.

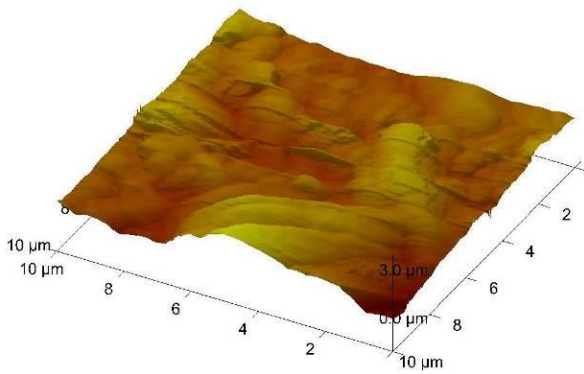
I. Rūgštinė katalizė



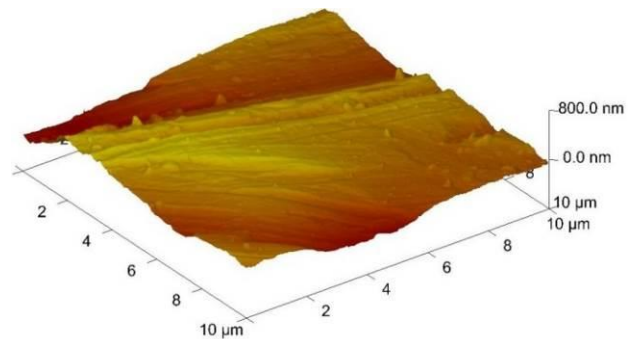
32 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto vario paviršiaus AJM nuotrauka



33 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiaus AJM nuotrauka

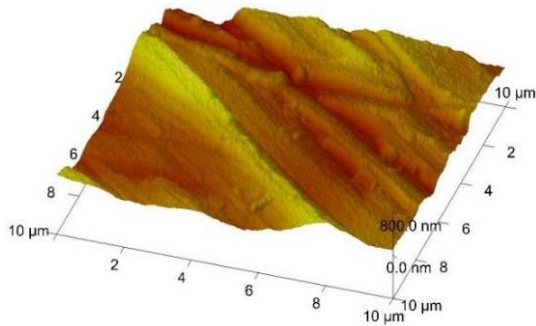


34 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus AJM nuotrauka

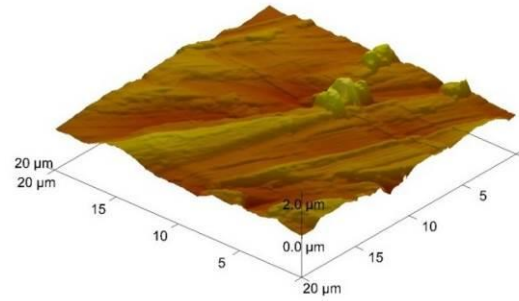


35 pav. 3% SiO₂ (su HCl) modifikuoto 6% TMCS tirpale padengto vario paviršiaus AJM nuotrauka

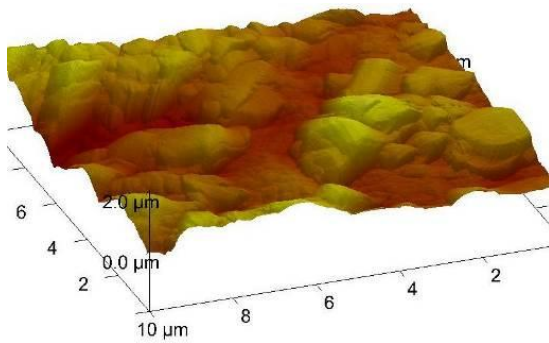
II. Bazinė katalizė



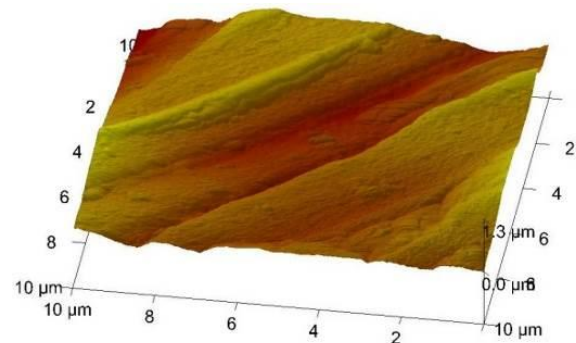
36 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto vario paviršiaus AJM nuotrauka



37 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiaus AJM nuotrauka

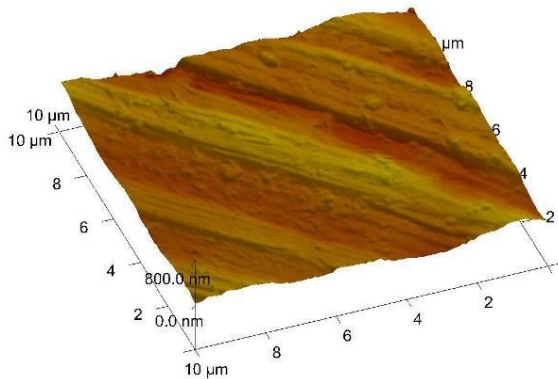


38 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus AJM nuotrauka

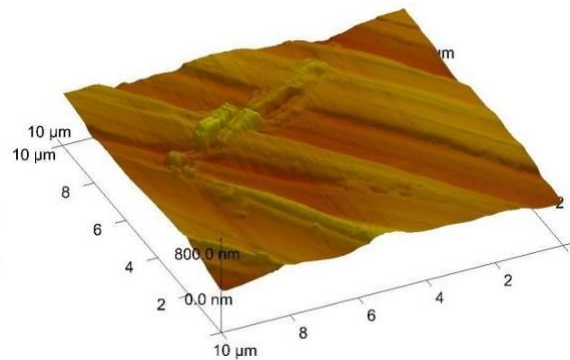


39 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) modifikuoto 8 % HMDS tirpale vario AJM nuotrauka

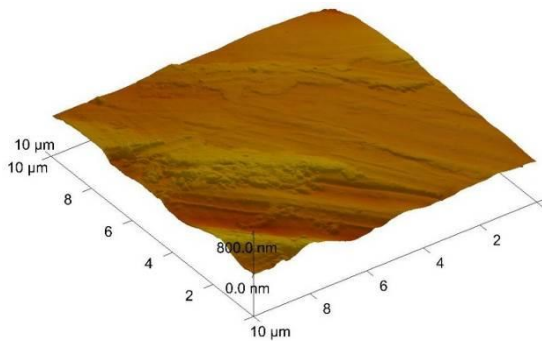
III. Konservavime naudojamos dangos ir nepadengtas vario paviršius



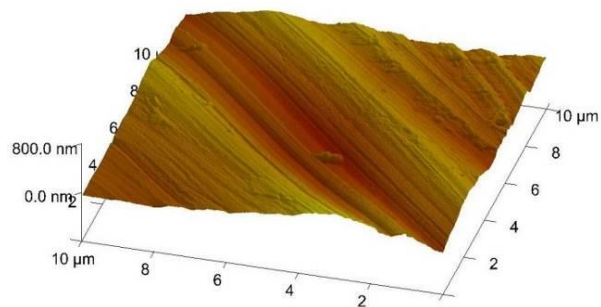
40 pav. Plexisol P550–40 padengto vario paviršiaus AJM nuotrauka



41 pav. Paraloid B 72 padengto vario paviršiaus AJM nuotrauka



42 pav. PVB padengto vario paviršiaus AJM nuotrauka



43 pav. Nepadengto vario paviršiaus AJM nuotrauka

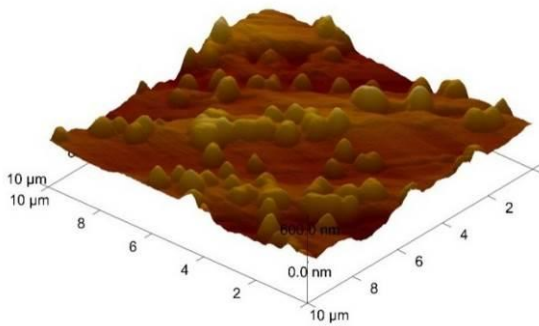
Iš pateiktų trimačių topografinių vaizdų aiškiai matyti, kad visų mėginių paviršius yra labai subraižytas. 43 pav. pavaizduotame nepadengto vario paviršiaus morfologijos trimačiame vaizde pastebima, kad vario paviršius subraižytas dar prieš formuojant jo paviršiuje dangas. Pažeidimai atsiranda mechaninio valymo metu. Paviršiaus valymo metodas su aliuminio oksido popieriumi yra naudojamas konservavime, nors yra gana agresyvus. Jis pasirinktas norint įvertinti realią vario paviršiaus morfologiją jį padengus zolių–gelių metodu suformuotomis apsauginėmis dangomis.

Rūgštinės katalizės būdu gautos nmodifikuotos 3% SiO₂ dangos paviršiuje yra aglomeratų (32 pav.), kurių nėra bazinės katalizės būdu gautame 3% SiO₂

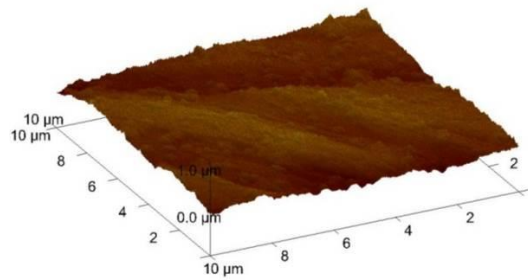
dangos paviršiuje (36 pav.). Modifikuojant abiem būdais gautus SiO₂ paviršius 10% HMDS dangų morfologija žymiai nepasikeičia, paviršius tolygiai pasidengia metil–modifikuota danga. Tačiau modifikuojant 10% TMCS tirpalu vario paviršius yra labiau pažeidžiamas.

Vario paviršiaus morfologijos trimačiai topografiniai vaizdai po fotocheminio sendinimo pateikiami 44 pav.–55 pav. Paveikslai suskirstyti į tas pačias tris grupes.

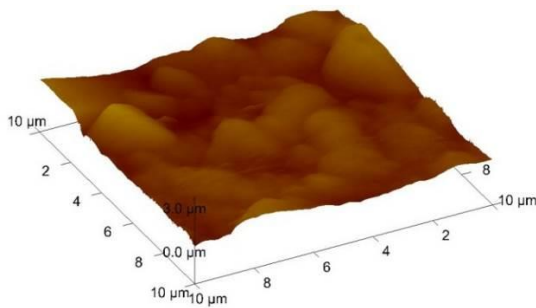
I. Rūgštinė katalizė



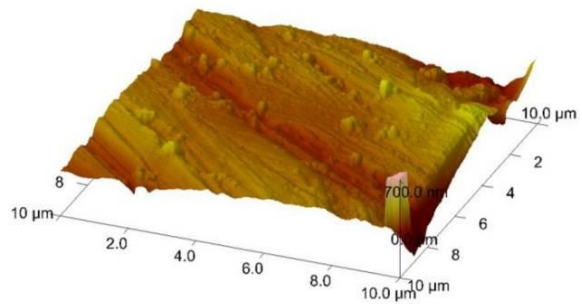
44 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka



45 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka

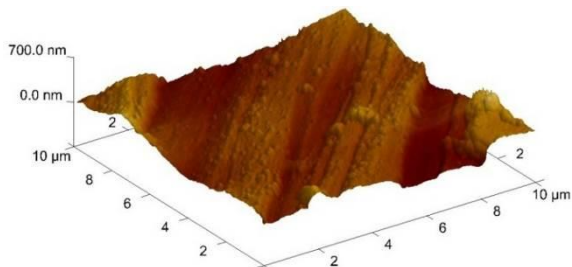


46 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka

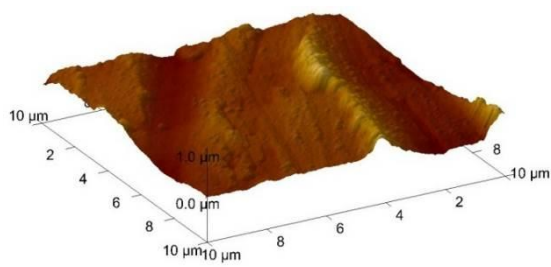


47 pav. 3% SiO₂ (su HCl) modifikuoto 6% TMCS tirpale padengto vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka

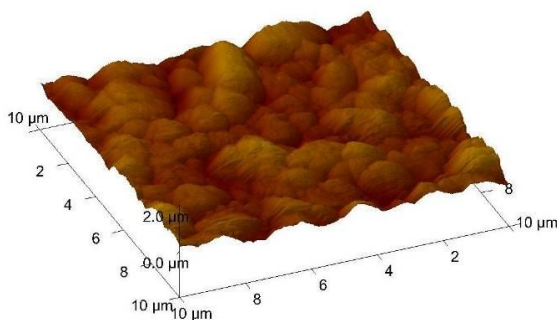
II. Bazinė katalizė



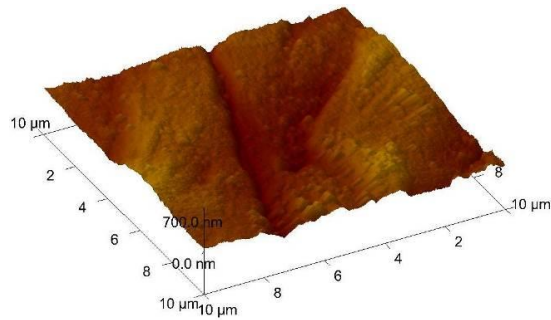
48 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka



49 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka

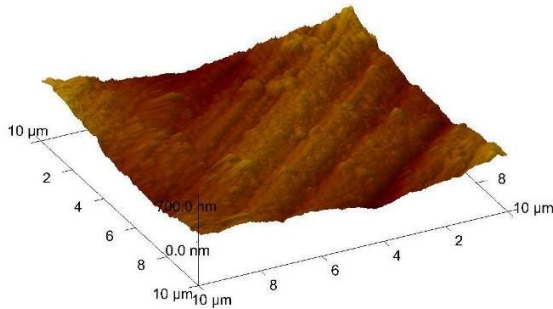


50 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka

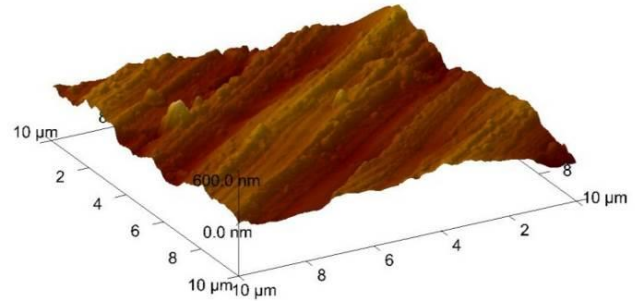


51 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) modifikuoto 8 % HMDS tirpale vario po sendinimo AJM nuotrauka

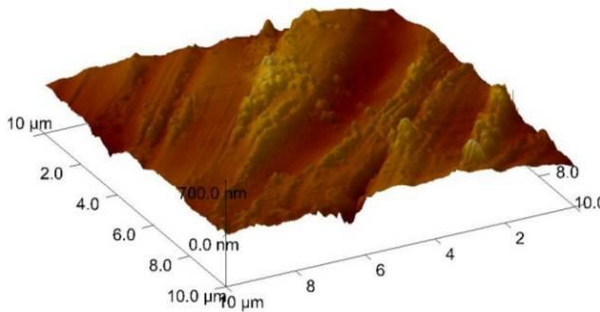
III. Konservavime naudojamos dangos ir nepadengtas vario paviršius



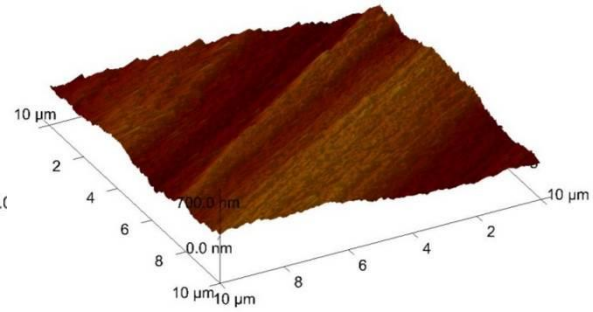
52 pav. Plexisol P550–40 padengto vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka



53 pav. Paraloid B 72 padengto vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka



54 pav. PVB padengto vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka



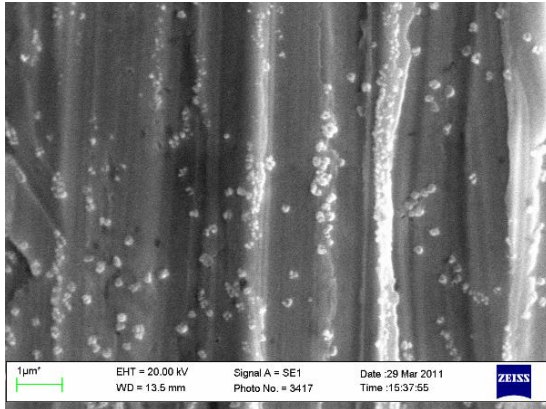
55 pav. Nepadengto vario paviršiaus po sendinimo AJM nuotrauka

Visų vario paviršiaus dangų – nepadengto, apsauginių, nemodifikuotų bei modifikuotų – morfologija po dirbtinio fotocheminio sendinimo pasikeičia – pakinta padėklų spalva, paviršiuje matomi aglomeratai, matomai esantys vario korozijos produktai. Siekiant detaliau ištirti paviršiaus morfologiją ir nustatyti, kokios prigimties yra susidarę dangų paviršiuje aglomeratai bei kiti junginiai, atlikti dangų SEM tyrimai ir EDS analizė.

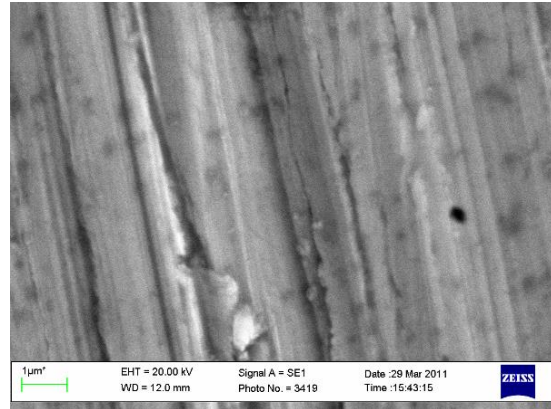
3.2.5. Dangų morfologijos tyrimai SEM ir EDS

Vario mėginių SEM vaizdai prieš fotocheminį sendinimą pateikti 56 pav.–67 pav. SEM nuotraukos, kaip ir AJM, sugrupuotos į tas pačias tris grupes.

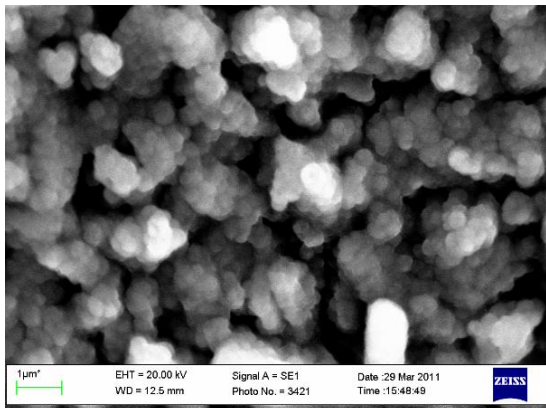
I. Rūgštinė katalizė



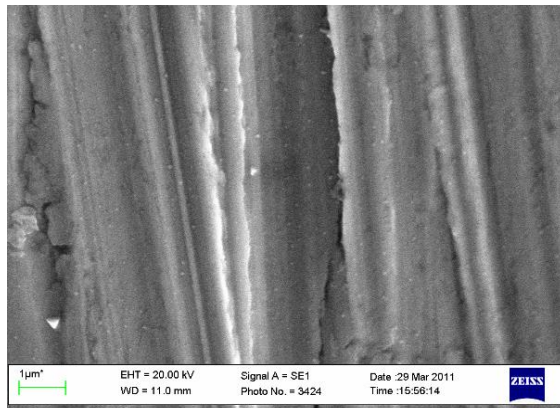
56 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto vario paviršiaus SEM nuotrauka



57 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiaus SEM nuotrauka

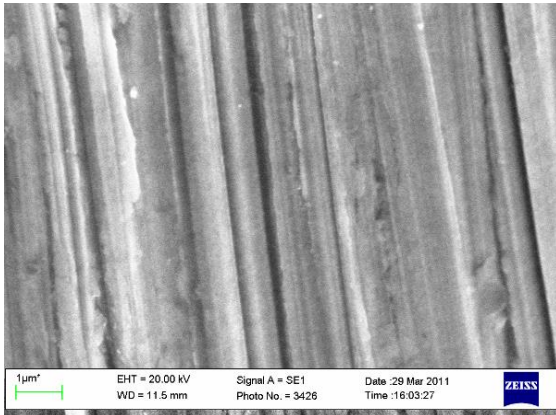


58 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus SEM nuotrauka



59 pav. 3% SiO₂ (su HCl) modifikuoto 6% TMCS tirpale padengto vario paviršiaus SEM nuotrauka

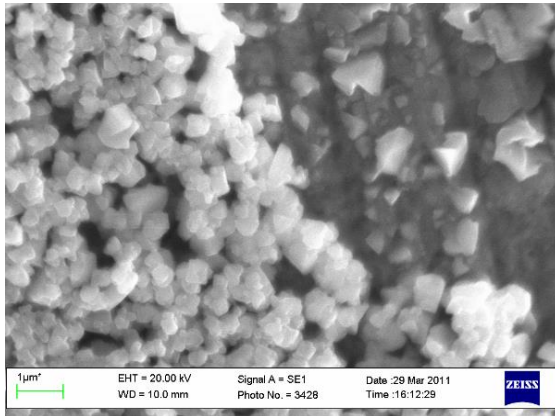
II. Bazinė katalizė



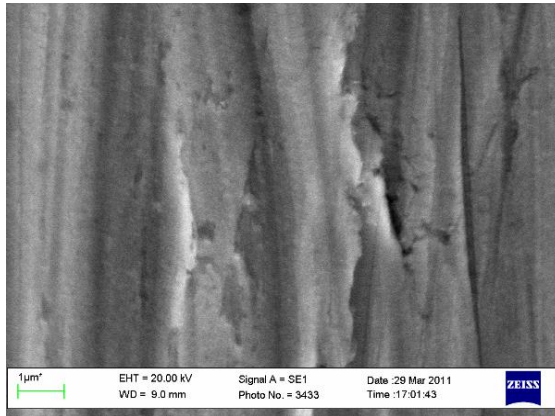
60 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto vario paviršiaus SEM nuotrauka



61 pav. 3% SiO₂ (su NH₃) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiaus SEM nuotrauka

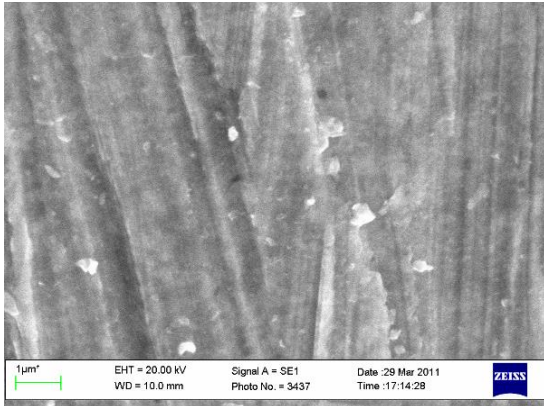


62 pav. 3 % SiO₂ (su NH₃) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus SEM nuotrauka

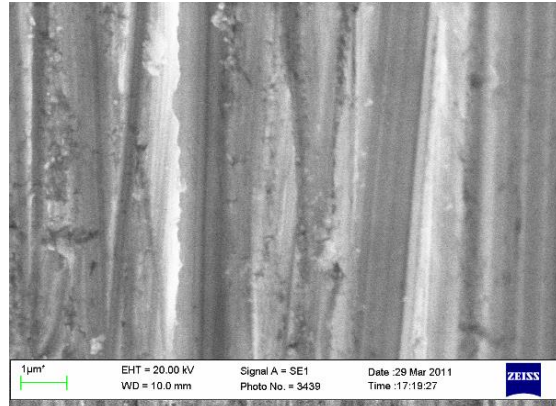


63 pav. 3 % SiO₂ (su NH₃) modifikuoto 6% TMCS tirpale padengto vario paviršiaus SEM nuotrauka

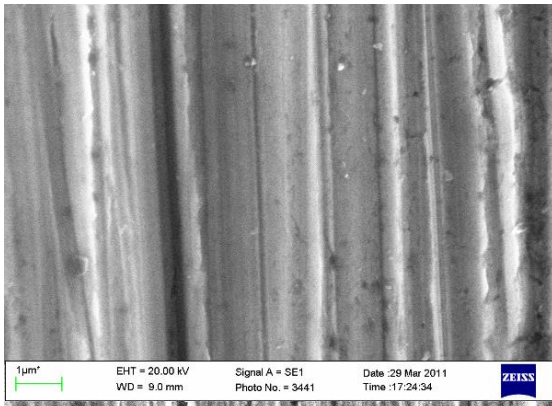
III. Konservavime naudojamos dangos ir nepadengtas vario paviršius



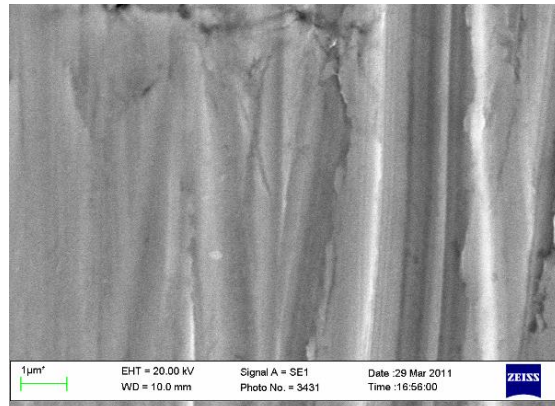
64 pav. *Plexisol P550–40* padengto vario paviršiaus SEM nuotrauka



65 pav. *Paraloid B 72* padengto vario paviršiaus SEM nuotrauka



66 pav. PVB padengto vario paviršiaus SEM nuotrauka



67 pav. Nepadengto vario paviršiaus SEM nuotrauka

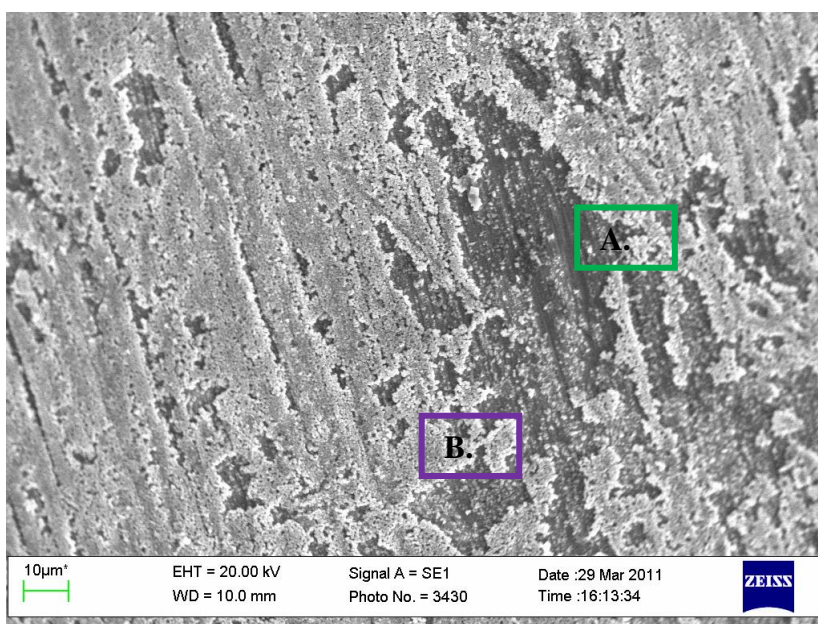
SEM gauti vaizdai patvirtina, kad vario paviršius dėl mechaninio valymo yra subraižytas. Visuose mėginiuose matomi skirtingo dydžio bei gilumo įbrėžimai. 3% SiO₂ (su HCl) bei 3% SiO₂ (su NH₃) padengtų ir modifikuotų su 10% TMCS vario paviršiaus SEM nuotraukose matyti, kad dangų paviršiuje susidariusios dalelės dalinai linkusios aglomeruotis. Tačiau galima teigti, kad visų kitų dangų

paviršiaus morfologija yra labai panaši. Siekiant išsiaiškinti, kokios prigimties yra šios dalelės bei kokie junginiai matomi kitų dangų paviršiuose, atlikta dangų EDS analizė. Elementinės analizės duomenys pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė. Įvairiai padengtų dangų ant vario elementinės analizės duomenys

Eil. nr.	Dangos pavadinimas	Atominiai %				
		C	O	Si	Cl	Cu
1.	Nedengtas vario paviršius	16	1	0	0	83
2.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos pav. 10% TMCS	7	27	0	22	44
3.	3% SiO ₂ (su HCl)	16	3	0	0	81
4.	1% <i>Paraloid B 72</i> EtOH	26	2	0	0	72
5.	0,5% PVB EtOH	19	2	0	0	78
6.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos pav. 10% HMDS	25	2	0	0	73
7.	2% <i>Plexisol P550-40</i> acetone	29	3	0	0	68
8.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas tirpale 6% TMCS	11	2	0	0	86
9.	3% SiO ₂ (su NH ₃)	19	5	1	0	75
10.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos pav. 10% HMDS	13	5	1	0	82
11.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas tirpale 8% HMDS	24	5	1	0	70
12.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos pav. 10% TMCS	A.	6	1	11	53
			29			
		B.	3	0	38	46
		12				

EDS analizė parodė, kad modifikuojant dangos paviršiuje 10% TMCS tirpalu atsiranda chloridų (4 lentelė, 2. ir 12.). Tai leidžia paaiškinti, kodėl 58 ir 62 pav. pateiktų SEM nuotraukų vaizdas, o tuo pačiu ir gautų dangų morfologija, skiriasi nuo kitų. Chloridai padidina paviršiaus šiurkštumą, todėl 3% SiO₂ (su NH₃) modifikuoto dangos paviršiuje 10% TMCS kontaktinio kampo vertė prieš sendinimą gaunama tokia didelė (135,92°). Atlikta šios dangos taškinė EDS analizė skirtingose vietose – pažeistos dangos (68 pav., A.) ir nepažeistos dangos zonose (68 pav., B.).



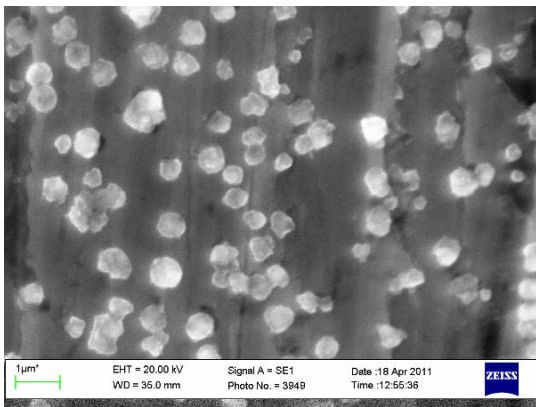
68 pav. 3 % SiO₂ (su NH₃) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus SEM nuotrauka su pažymėtomis EDS analizės vietomis

68 pav. A ir B srityse rastas skirtingas chloro junginių kiekis (4 lentelė). Iš šio paveikslo galima spręsti, kad šiuo atveju susiformuoja nehomogeniška danga. Be to, chloro junginių yra daugiau ne dangos paviršiuje, o pačioje dangoje. Taigi, padengiamas ne visas vario paviršius, jis pažeidžiamas. Chloro junginiai aptinkami ir 3% SiO₂ (su HCl) modifikuotame 10% TMCS tirpalu toluene dangos paviršiuje.

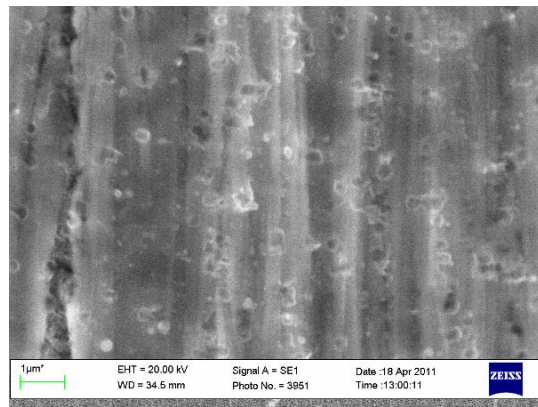
Vario dangų po fotocheminio sendinimo SEM nuotraukos pateikiamos 69 pav.–80 pav. Vario dangų po sendinimo SEM nuotraukos skiriasi nuo gautų prieš

sendinimą. Nepadengto vario paviršiaus (80 pav., 55 pav.), apsauginių (77 pav.–79 pav.), nemodifikuotų (69 pav., 73 pav.), modifikuotų tirpale rūgštinių ir bazinių 3% SiO₂ (72 pav., 76 pav.) dangų paviršiaus morfologija pasikeičia nežymiai. Jų paviršiuje matomos dalelės. 10% TMCS modifikuotų dangų paviršiuje dar prieš sendinimą pastebimi chloridai (AJM: 34 pav., 38 pav., SEM: 68 pav., 71 pav.). Atlikta EDS analizė, duomenys po dirbtinio fotocheminio sendinimo pateikiami 5 lentelėje.

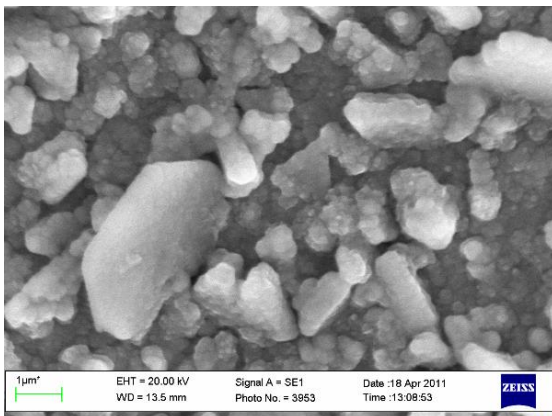
I. Rūgštinė katalizė



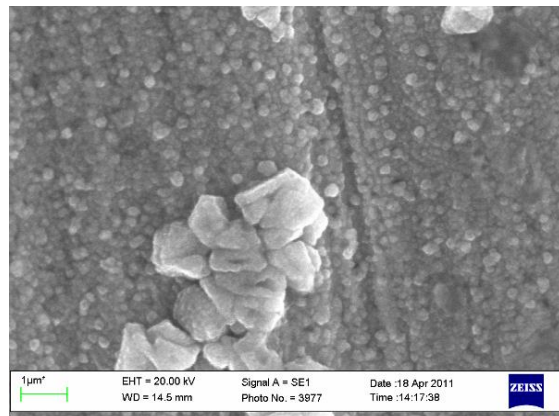
69 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



70 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modif. su 10% HMDS vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka

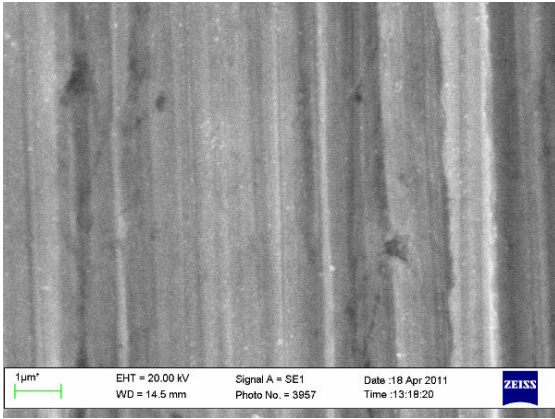


71 pav. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka

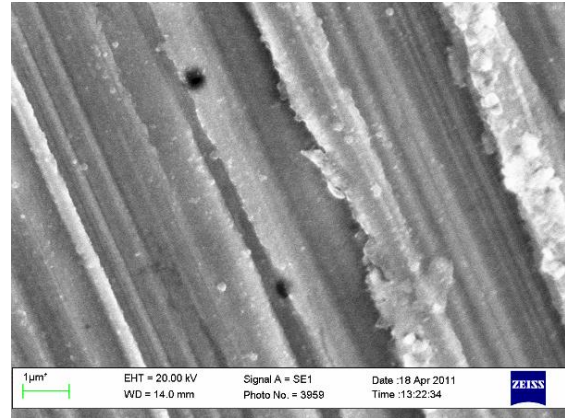


72 pav. 3% SiO₂ (su HCl) modif. 6% TMCS tirpale padengto vario paviršiaus po send. SEM nuotrauka

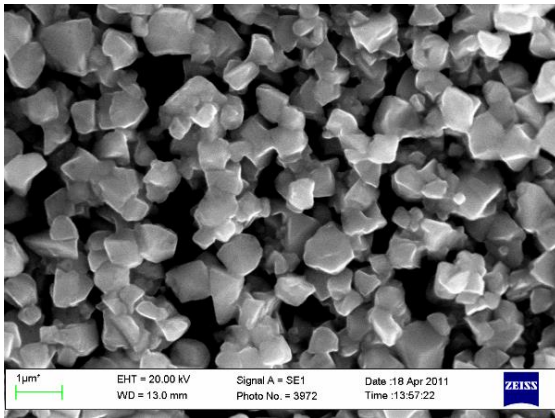
II. Bazinė katalizė



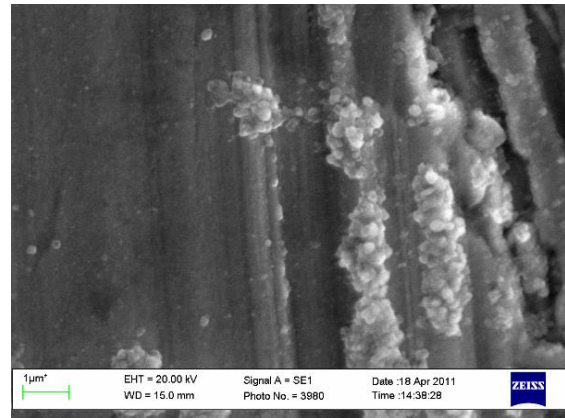
73 pav. 3 % SiO_2 (su NH_3) padengto vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



74 pav. 3 % SiO_2 (su NH_3) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka

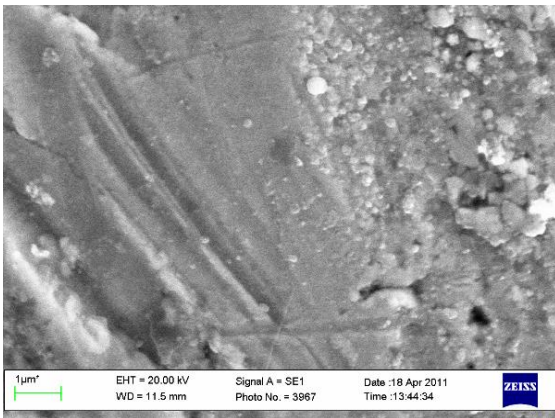


75 pav. 3 % SiO_2 (su NH_3) padengto ir modifikuoto su 10% TMCS vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka

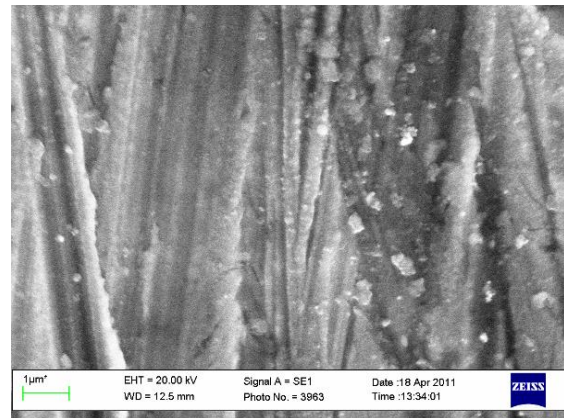


76 pav. 3 % SiO_2 (su NH_3) modifikuoto 6% TMCS tirpale padengto vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka

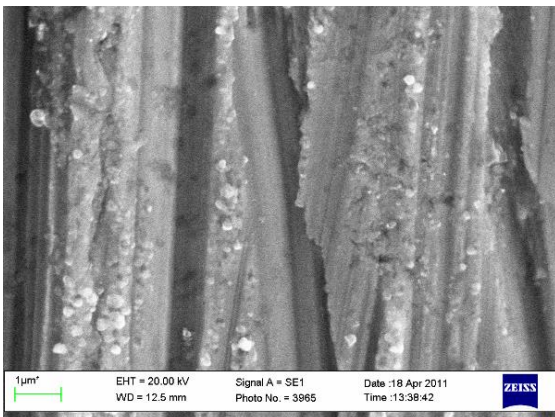
III. Konservavime naudojamos dangos ir nepadengtas vario paviršius



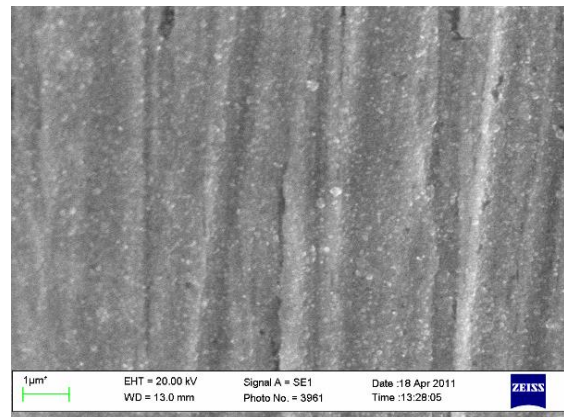
77 pav. *Plexisol P550–40* padengto vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



78 pav. *Paraloid B 72* padengto vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



79 pav. PVB padengto vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



80 pav. Nepadengto vario paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka

Kai kurių vario dangų morfologija po sendinimo gerokai pakito. 3% SiO₂ (su HCl) padengto vario paviršiaus SEM nuotraukoje matyti susiformavusios vienodo dydžio (~500 nm) sferinės dalelės, kurios yra tolygiai pasiskirsčiusios visame dangos paviršiuje. 3% SiO₂ (su HCl) padengto ir modifikuoto su 10% HMDS vario paviršiuje po sendinimo susidaro panašios dalelės, tik nevienodos formos bei mažiau tolygiai pasiskirsčiusios. Po sendinimo suintensyvėjo

aglomeratų augimas dangose, gautose iš 3% SiO₂ (su HCl), modifikuoto su 10% TMCS. Akivaizdu, kad ir likusi danga, gauta rūgštinės katalizės metu (3% SiO₂ (su HCl) modifikuoto 6% TMCS tirpale) yra paveikta dirbtinio sendinimo – dangos paviršius sudarytas iš nanometrinių sferinių dalelių, ant kurių yra užaugę apie 1 μm kristalitų sankaupos. Įdomu pažymėti, kad bazinės katalizės metu suformuotų dangų, ir kaip nebūtų keista, ir nepadengto vario paviršiaus morfologija po sendinimo nepasikeičia, arba pasikeičia nežymiai. Dangų po dirbtinio fotocheminio sendinimo EDS analizės duomenys pateikti 5 lentelėje. Chloro junginių kiekis po dirbtinio fotocheminio sendinimo padidėja (5 lentelė). Prieš fotocheminį sendinimą chloridai buvo randami tik dviejose, tačiau po jo aptinkama ir kitose dangose. Didžiausias chloro junginių kiekis randamas modifikuojant 3% SiO₂ (rūgštinį ir bazinį) dangos paviršiuje 10% TMCS tirpalu toluene. Po dirbtinio fotocheminio sendinimo šiose dangose chloro junginiai migruoja į paviršų, išsikristalina. Chloro junginiai taip pat randami rūgštiniame 3% SiO₂, modifikuotame tirpale 6% TMCS ir PVB danga padengtuose mėginuose. Po sendinimo padidėja deguonies kiekis. Sendinimo metu anglis oksiduojasi, susidaro karboniliniai junginiai. Anglies kiekis svyruoja priklausomai nuo mėginio vietos.

5 lentelė. Įvairiai padengtų dangų ant vario po dirbtinio fotocheminio sendinimo elementinės analizės duomenys

Eil. nr.	Mėginio pav.	Atominiai %				
		C	O	Si	Cl	Cu
1.	Nedengtas vario paviršius	18	8	0	0	74
2.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos pav. 10% TMCS	30	18	0	9	43
3.	3% SiO ₂ (su HCl)	32	9	0	0	59
4.	1% Paraloid B 72 EtOH	23	5	0	0	72
5.	0,5% PVB EtOH	20	7	0	1	72

5 lentelė (tęsinys). Įvairiai padengtų dangų ant vario po dirbtinio fotocheminio sendinimo elementinės analizės duomenys

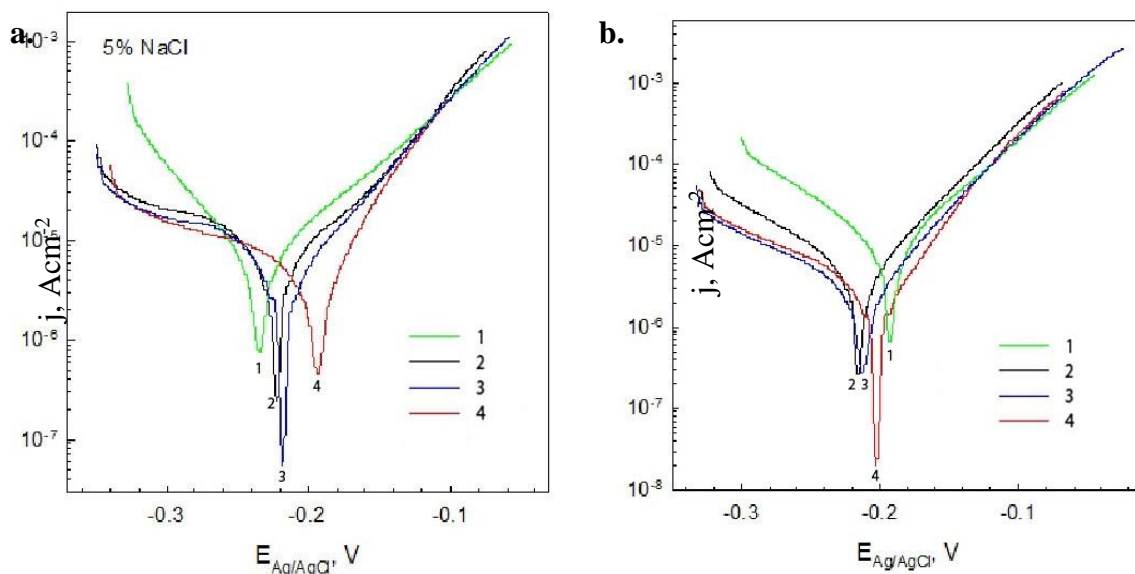
Eil. nr.	Mėginio pav.	Atominiai %				
		C	O	Si	Cl	Cu
6.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos pav. 10% HMDS	17	8	0	0	75
7.	2% Plexisol acetone	27	6	0	0	67
8.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas tirpale 6% TMCS	29	10	0	2	59
9.	3% SiO ₂ (su NH ₃)	22	7	0	1	70
10.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos pav. 10% HMDS	18	9	1	0	72
11.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas tirpale 8% HMDS	18	9	1	0	72
12.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos pav. 10% TMCS	23	7	0	24	46

3.2.6. Elektrocheminiai matavimai

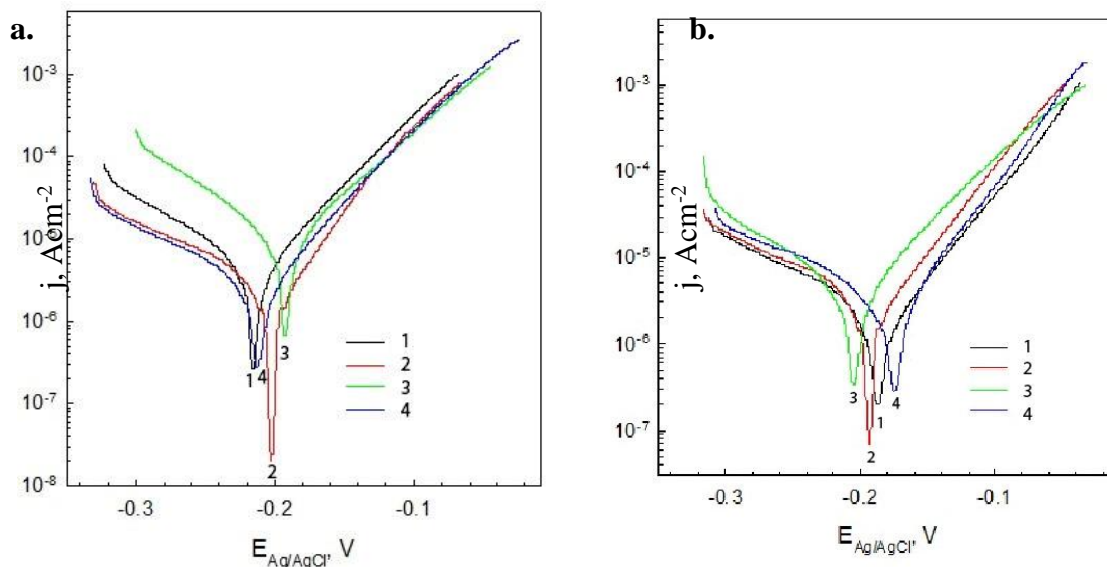
Elektrocheminiai matavimai atlikti naudojant standartinę trijų elektrodų elektrocheminę celę su Pt pagalbiniu elektrodu ir sidabro chlorido palyginamuoju elektrodu. Elektrocheminių matavimų metu nustatyti korozijos parametrai: j_{kor} – korozinė srovė, E_{kor} – korozijos potencialas, R_p – krūvio pernešimo varža (tapatinama su korozijos varža). Srovės tankio priklausomybė nuo potencialo leidžia nustatyti įvairių faktorių įtaką korozijos proceso greičiui. Korozijos potencialas ir korozijos srovė nustatyta iš tiesinių sričių susikirtimo taško. Poliarizacijos varža matuojama linijinėje poliarizacijos kreivės dalyje, ji yra korozijos proceso lėtėjimo matas ir atvirkščiai proporcinga korozijos srovei.

Elektrocheminių matavimų duomenys prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo pateikiami 6 lentelėje, o poliarizacinės kreivės pateikiamos 81 pav.–83 pav. Iš 6 lentelėje pateiktų duomenų nustatyta, kad prasčiausi elektrocheminiai matavimų duomenys yra rūgštinio SiO₂ dangos ir dangų, modifikuotų 10% TMCS tirpalu toluene. Rūgštinio SiO₂, 10% TMCS toluene modifikuotų rūgštinio ir bazinio SiO₂ korozinė srovė atitinkamai lygi 13,4 μAcm⁻², 9,0 μAcm⁻² ir 8,9 μAcm⁻². Didėjant korozijos srovei, mažėja dangos atsparumas korozijai. Šių dangų korozijos potencialų vertės yra atitinkamai –0,223 V, –0,235 V ir 0,204 V (taip pat –0,218 V 3% SiO₂ (su HCl) modifikuoto tirpale 6% TMCS), jos atitinka neigiamiausias vertes. Kuo teigiamesnis korozijos potencialas, tuo pasyvesnė danga ir tuo mažiau aktyvus jos paviršius.

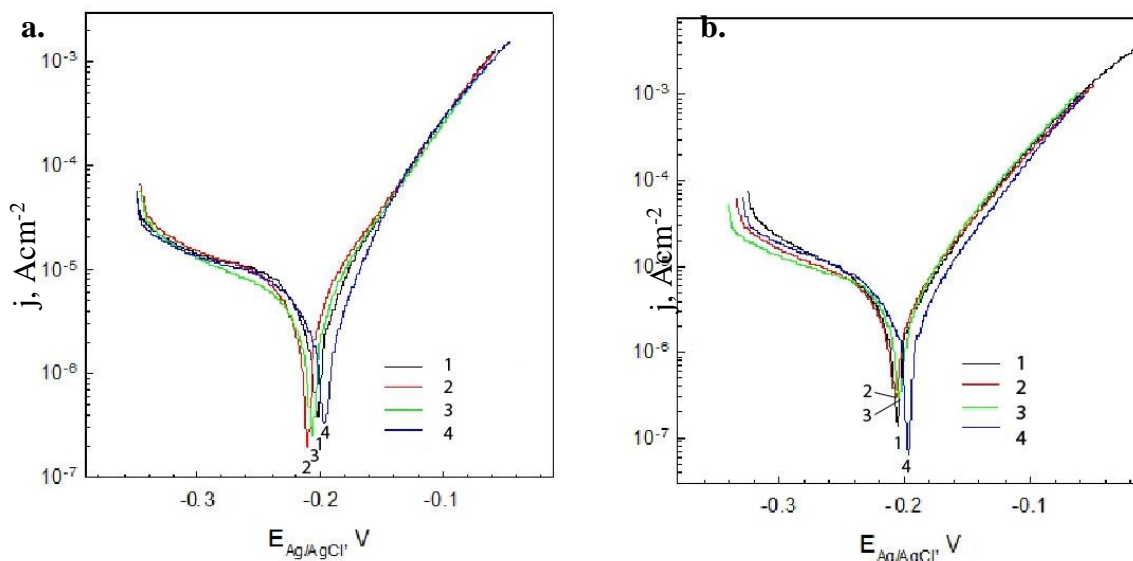
Mažiausios R_p vertės yra 10% TMCS toluene modifikuotų bazinio ir rūgštinio SiO₂ bei nmodifikuoto rūgštinio SiO₂: 1996,8 Ωcm², 2347,8 Ωcm² ir 2190,0 Ωcm². Korozija yra lėtesnė, kai poliarizacijos varža yra didesnė. Remiantis visais aptartais parametrais, minėtos dangos vario paviršių apsaugo mažiausiai. Apsauginių *Plexisol P 550–40*, *PVB* ir *Paraloid B 72* dangų koroziniai parametrai yra pakankamai geri.



81 pav. Rūgštinės katalizės būdu gautų dangų: 1. 3% SiO₂; 2. 3% SiO₂ modif. dangos pav. 10% HMDS; 3. 3% SiO₂ modif. dangos pav. 10% TMCS; 4. 3% SiO₂ modif. tirpale 6% TMCS poliarizacinės kreivės a. prieš ir b. po sendinimo



82 pav. Bazinės katalizės būdu gautų dangų: 1. 3% SiO₂; 2. 3% SiO₂ modif. dangos pav. 10% HMDS; 3. 3% SiO₂ modif. dangos pav. 10% TMCS; 4. 3% SiO₂ modif. tirpale 8% HMDS poliarizacinės kreivės a. prieš ir b. po sendinimo



83 pav. 1. *Plexisol P 550–40*; 2. PVB; 3. *Paraloid B 72* dangų ir 4. nedengto vario paviršiaus polarizacinės kreivės a. prieš ir b. po sendinimo

Geriausias reikšmes atitinka 2% *Plexisol P 550–40* (acetone) danga. Tačiau dangų, modifikuotų HDMS, elektrocheminiai matavimų duomenys yra geresni, todėl šios dangos geriau apsaugo vario paviršių.

Po dirbtinio fotocheminio sendinimo blogiausi elektrocheminiai matavimų duomenys yra rūgštinio SiO₂ dangos ir dangų, modifikuotų 10% TMCS tirpalu toluene (6 lentelė). Šių dangų polarizacinė varža kinta nuo 1245,3 Ωcm² iki 483,3 Ωcm², o korozijos srovė 12,1 μAcm⁻² iki 6,4 μAcm⁻². Šios dangos mažiausiai apsaugo vario paviršių.

HMDS modifikuotų dangų elektrocheminiai matavimų duomenys po sendinimo išlieka geri, jie pasikeičia nežymiai. Polarizacinė varža pakankamai didelė – 3% SiO₂ (su NH₃) modifikuoto dangos paviršiuje 10% HMDS – 2830,0 Ωcm² (prieš sendinimą – 2796,8 Ωcm²), o korozinis potencialas vienas teigiamiausių, korozijos srovės vertė maža. Nemodifikuoto bazinio SiO₂ elektrocheminių matavimų reikšmės po dirbtinio fotocheminio sendinimo įgauna geresnes vertes: R_p vertė didžiausia – 3086,4 Ωcm², korozijos srovės vertė mažiausia – 1,8 μAcm⁻², o korozinio potencialo vertė viena teigiamiausių.

6 lentelė. Elektrocheminių vario padėklų matavimų duomenys prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Prieš dirbt. fotoch. sendinimą			Po dirbt. fotoch. sendinimo		
		R_p , Ωcm^2	E_{kor} , V	j_{kor} , μAcm^{-2}	R_p , Ωcm^2	E_{kor} , V	j_{kor} , μAcm^{-2}
Zolių-gelių metodu suformuotos dangos							
1.	3% SiO ₂ (su HCl) – nemodifikuotas	2190,0	-0,223	13,4	1245,3	-0,215	7,8
2.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos paviršiuje 10% HMDS	2591,0	-0,193	4,1	2153,3	-0,202	2,8
3.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas dangos paviršiuje 10% TMCS	2347,8	-0,235	9,0	482,3	-0,192	12,1
4.	3% SiO ₂ (su HCl) modifikuotas tirpale 6% TMCS	2412,0	-0,218	4,9	2572,8	-0,212	2,6
5.	3% SiO ₂ (su NH ₃) nemodifikuotas	2433,6	-0,187	2,4	3086,4	-0,187	1,8
6.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos paviršiuje 10% HMDS	2796,8	-0,190	3,6	2830,0	-0,194	2,3
7.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas dangos paviršiuje 10% TMCS	1996,8	-0,204	8,9	917,3	-0,197	6,4
8.	3% SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas tirpale 8% HMDS	2518,4	-0,168	2,3	2664,6	-0,174	2,6
Konservavime naudojamos dangos							
9.	2 % Plexisol P550 – 40 acetone	2948,8	-0,203	4,9	1869,4	-0,206	2,8
10.	0,5 % PVB EtOH	2633,4	-0,211	7,1	2351,7	-0,208	3,1
11.	1% Paraloid B 72 EtOH	2875,2	-0,207	6,9	2568,0	-0,204	3,8
Nuvalytas, nepadengtas vario paviršius							
12.	Nedengtas vario paviršius	2745,6	-0,196	2,7	1767,2	-0,196	3,0

Rezultatai parodė, kad *Plexisol P 550–40*, PVB ir *Paraloid B 72* dangų reikšmės po dirbtinio fotocheminio sendinimo yra vidutinės. HMDS modifikuotos ir bazinio SiO₂ dangos vario paviršių nuo korozijos apsaugo geriau nei rūgštinės SiO₂ dangos bei dangos, modifikuotos TMCS. Vario mėginių elektrocheminių matavimų duomenys leidžia teigti, kad aktyviausias yra 10% TMCS tirpalu toluene modifikuotų dangų paviršius. *Plexisol P 550–40*, PVB ir *Paraloid B 72* dangų koroziniai parametrai yra pakankamai geri, tačiau geriausi rezultatai gaunami dangų, modifikuotų HMDS.

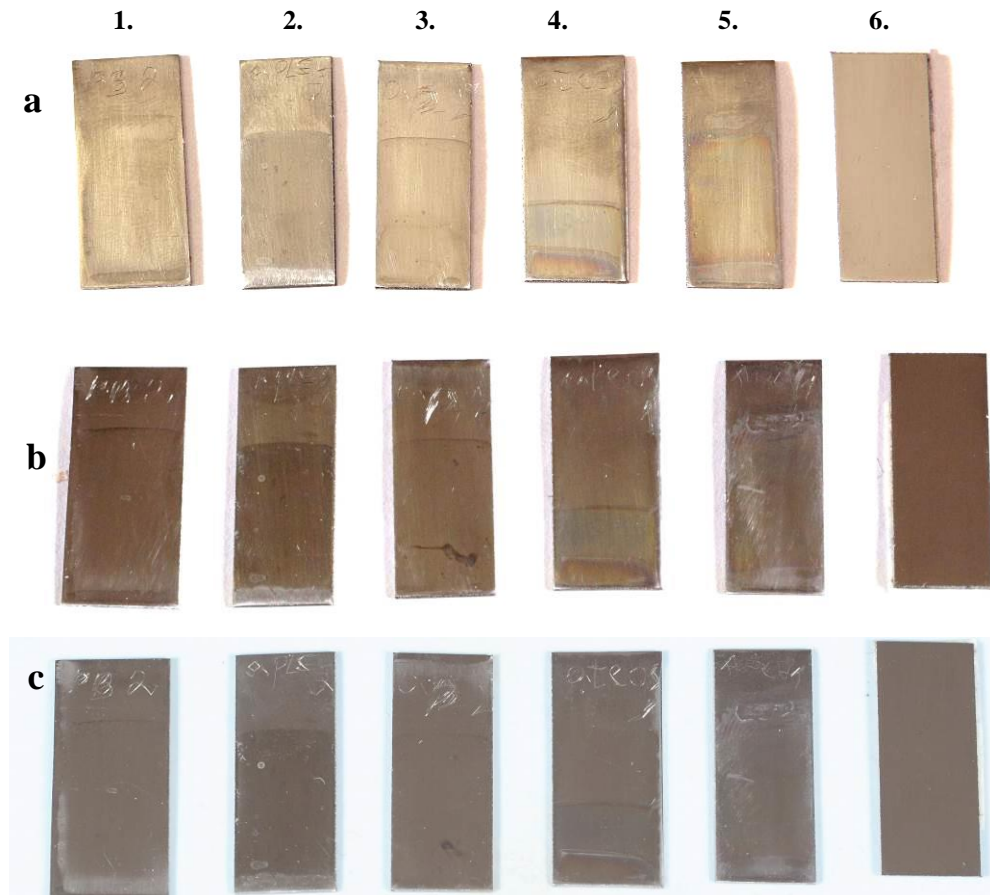
3.3. Dangų formavimo plieno paviršiuje tyrimai

Kadangi 3% SiO₂ dangos, modifikuotos TMCS, pažeidžia vario paviršių, šios dangos plieno paviršiuje nebuvo formuojamos. Taipogi, remiantis 3.2. poskyryje atliktais tyrimais galima teigti, kad tinkamiausi ir geriausi parametrai variui konservuoti yra dangų, gautų bazinės katalizės būdu. Todėl plieno paviršiuje dangos, gaunamos rūgštinės katalizės būdu, taip pat nebuvo formuojamos. Taigi, plieno paviršiuje zolių–gelių metodu 3% SiO₂ dangos ir modifikuotos 8% HMDS buvo sintetintos bazinės katalizės būdu. Palyginimui plieno paviršiuje buvo suformuotos apsauginės dangos, naudojamos metalų konservavime: 1% *Paraloid B 67* acetone, 6% *Cosmoloid H 80* toluene ir 10% *Antik Patina* vaitspirite.

3.3.1. Dirbtinis fotocheminis sendinimas

Plieno mėginių dirbtinis fotocheminis sendinimas atliktas taip pat norint įvertinti galimą aplinkos poveikį plieno padėklų paviršiuje suformuotoms dangoms. Pagal 2.2. poskyryje nurodytą metodiką dirbtinai sendinti 6 plieno padėklai. Mėginiai sendinti 28 dienas. Sendinimo metu periodiškai buvo matuojamas kontaktinis kampas, atliekamas foto fiksavimas. Bendras plieno padėklų vaizdas prieš ir po fotocheminio sendinimo pateiktas 84 pav. Plieno padėklai, padengti skirtingomis apsauginėmis dangomis, prieš sendinimą išoriškai

atrodo vienodai (84 pav. a), dangų spalva yra artima plieninio padėklo spalvai. Dirbtinio fotocheminio sendinimo metu (84 pav. b.) plieno mėginių, nepriklausomai nuo dangos prigimties, spalva iš pilkai žalsvos pasikeitė į rusvą. Po 28 dienų dirbtinio fotocheminio sendinimo, pažeidimų ar plieno korozijos produktų paviršiuje nepastebėta (84 pav. c.). Tačiau akivaizdu, kad paviršiai tapo matiniai.



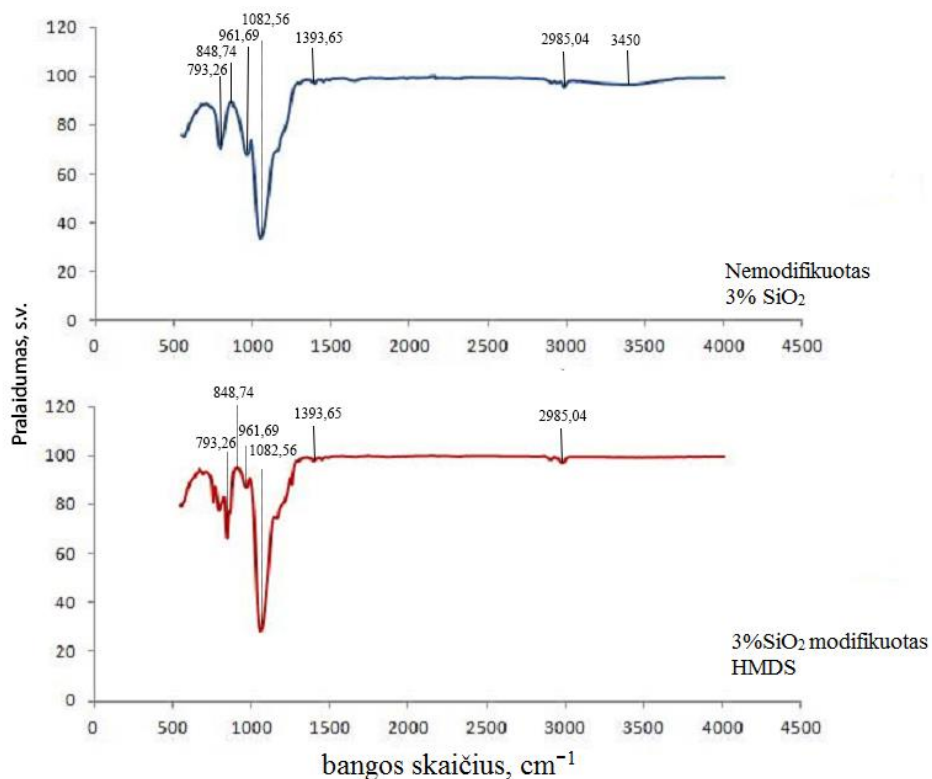
84 pav. Plieno padėklų nuotraukos: 1. 1 % Paraloid B67, acetone; 2. 6 % Cosmolloid H 80, toluene; 3. 10 % Antik Patina, vaitspirite; 4. 3 % SiO₂ (NH₃); 5. 3 % SiO₂ modifikuotas 8 % HMDS tirpale ; 6. nepadengtas plieno paviršius a. prieš sendinimą, b. po 14 dienų sendinimo ir c. po 28 dienų sendinimo

Galima teigti, kad dirbtinio sendinimo metu nepadengtas ir padengti įvairiomis dangomis plieno mėginiai nekorodavo. Plieno padėklų morfologijos

pokytis po fotocheminio sendinimo tirtas atominės jėgų mikroskopijos, skenuojančios elektronų mikroskopijos bei energijos dispersijos spektroskopinės analizės metodais. Dangų hidrofobiškumas įvertintas kontaktinio kampo matavimais. Elektrocheminiai metodai taikyti siekiant įvertinti dangų korozinius parametrus.

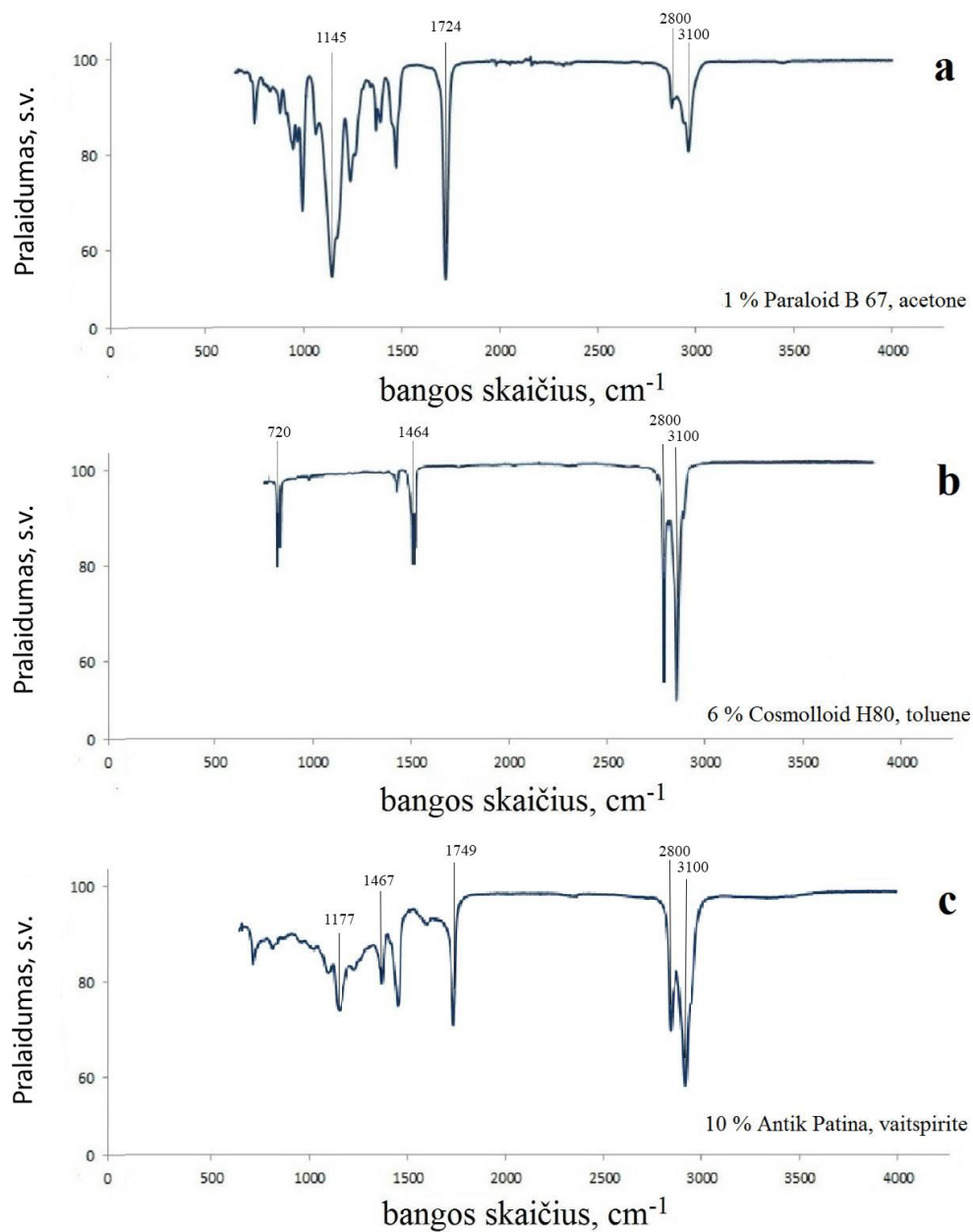
3.3.2. FTIR spektroskopinė analizė

85 pav. pateikti zolių–gelių metodu suformuotų dangų ant plieno IR spektrai prieš fotocheminį sendinimą. Pateiktuose IR spektruose matomos visos SiO_2 dangoms būdingos absorbcijos juostos, kaip ir dangose ant vario padėklų (žr. 3.2.2. poskyrį). Plati neintensyvi juosta ties $3450\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, priskiriama virpesiams --OH grupėje, yra mažesnio intensyvumo, nei vario dangų atveju. Todėl galima teigti, kad sintezės metu dangoje ant plieno gautas mažesnis hidroksido grupių skaičius. Ši juosta žymiai sumažėja modifikuojant SiO_2 su HMDS. Tai rodo, kad modifikavimo metu dangoje --OH grupės yra pakeistos --OSi(Me)_3 grupėmis.

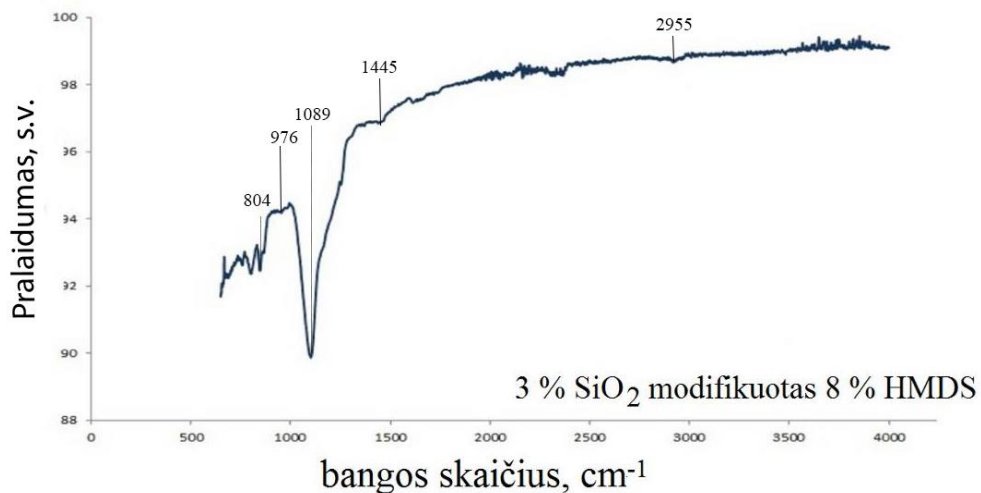
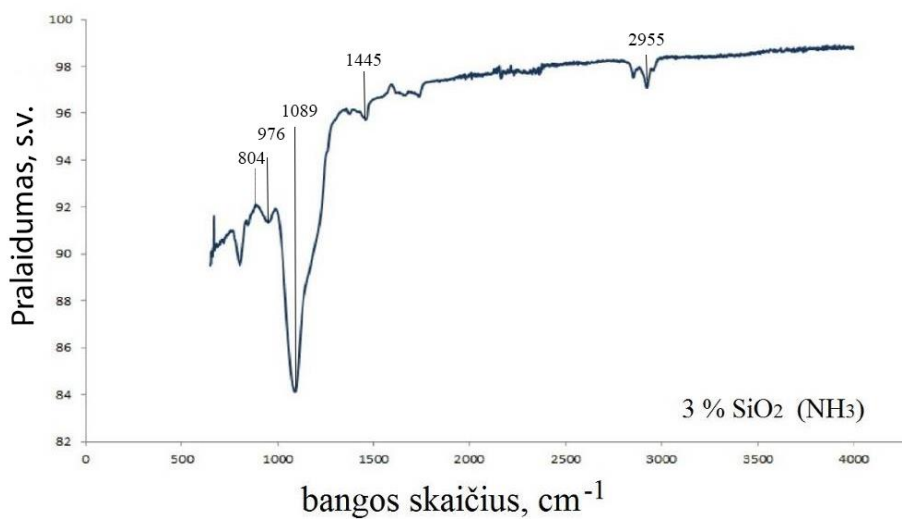


85 pav. Nemodifikuoto ir modifikuoto su HMDS koloidinio SiO₂ dangų ant plieno paviršiaus IR spektrai

Konservavime naudojamų *Paraloid B 67*, *Cosmolloid H 80* ir *Antik Patina* bei zolių–gelių metodu suformuotų dangų IR spektrai po fotocheminio sendinimo atitinkamai pateikti 86 pav. ir 87 pav. Visuose 86 pav. esančiuose IR spektruose matomos C–H ryšio virpesius atitinkančios juostos ties 3100–2800 cm⁻¹. *Paraloid B 67* IR spektre stebima intensyvi smailė ties 1724 cm⁻¹ priskiriama simetriniams C=O virpesiams, o 1145 cm⁻¹ smailė būdinga C–O virpesiams. *Cosmolloid H 80* IR spektre stebima intensyvi smailė ties 1464 cm⁻¹, kuri priskiriama C–H ryšio juostai. Taip pat *Cosmolloid H 80* spektre stebima intensyvi smailė ties 720 cm⁻¹, kurią taip pat galima priskirti C–H ryšio juostai. *Antik Patina* IR spektre stebima intensyvi smailė ties 1749 cm⁻¹, priskiriama C=O virpesiams. Smailę, esančią ties 1467 cm⁻¹ galima priskirti C–H ryšio virpesiams, o smailę ties 1177 cm⁻¹ – C–O ryšio juostai.



86 pav. Dangų, suformuotų iš a. *Paraloid B 67*, b. *Cosmolloid H 80* ir c. *Antik Patina* plieno paviršiuje, IR spektrai po fotocheminio sendinimo



87 pav. Zolių–gelių metodu suformuotų nemodifikuoto ir modifikuoto HMDS koloidinio SiO₂ dangų plieno paviršiuje IR spektrai po fotocheminio sendinimo

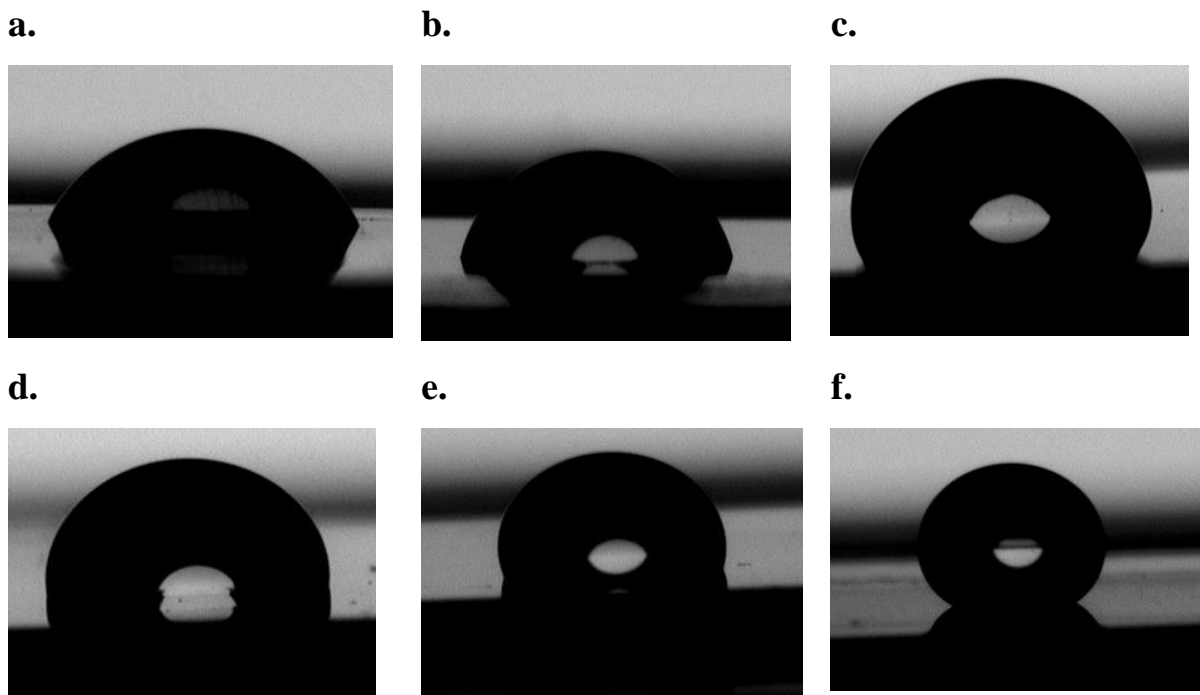
Iš IR spektrų matoma, kad nemodifikuotų SiO₂ dangų IR spektrai prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo nėra identiški. Tiesa, abiejuose spektruose yra pastebimos juostos, kurios priskirtinos Si–O, C–H ir O–H virpesiams. Tačiau sendintos nemodifikuotos dangos IR spektro intervale nuo 1500 cm⁻¹ iki 1700 cm⁻¹ yra keletas papildomų absorbcijos juostų. Tiksliai šių juostų prigimtis nėra žinoma, tačiau jų atsiradimas liudija apie dangoje vykstančius destruktinius procesus.

Tačiau HMDS modifikuotų SiO₂ dangų – nesendintų ir sendintų – IR spektrai yra identiški. Šiuose spektruose matomos absorbcijos juostos, atitinkančios Si–O (1089 cm⁻¹ ir 804 cm⁻¹), Si–OH (976 cm⁻¹) ir C–H (2955 cm⁻¹, 1445 cm⁻¹) virpesius. Taigi, IR spektroskopijos rezultatai patvirtina HMDS modifikuotų SiO₂ dangų atsparumą dirbtiniam fotocheminiam sendinimui.

3.3.3. Kontaktinio kampo matavimai

Dangų ant plieno padėklų kontaktiniai kampai matuoti prieš fotocheminį sendinimą, po dalinio fotocheminio sendinimo, ir po 28 dienų ekspozicijos. Vandens lašo nuotraukos ant suformuotų dangų plieno paviršiuje prieš fotocheminį sendinimą yra pateiktos 88 pav. Kontaktinio kampo matavimų rezultatai pateikiami 7 lentelėje. Matyti, kad nepadengto plieno paviršius yra hidrofilinis, nes kontaktinio kampo vertė yra mažesnė nei 90° (7 lentelė). Kontaktinis kampas didėja, padengus plieno paviršių apsauginėmis dangomis. Vandens lašas didžiausią kampą sudaro su SiO₂ danga, modifikuota HMDS.

Vandens lašo nuotraukos ant suformuotų dangų plieno paviršiuje po fotocheminio sendinimo (28 dienų) pateiktos 89 pav. Iš 7 lentelės duomenų galima spręsti, kad dirbtinio sendinimo trukmė nuo 14 iki 28 dienų neturi didelės įtakos plieno paviršiaus hidrofobiškumui. Tačiau kai kurių dangų, suformuotų plieno padėklų paviršiuje, paviršinės savybės žymiai pasikeitė. Reikia pažymėti, kad kontaktinių kampų vertės plieno paviršiuje yra šiek tiek didesnės, nei dangų, kurios suformuotos stiklo (žr. lentelę) ir vario padėklų paviršiuje (žr. 3 lentelę). Plieno paviršius yra šiurkštesnis (poliruotas mechaniniu būdu), todėl gaunamos didesnės plieno paviršiuje suformuotų dangų kontaktinių kampų vertės. 7 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad konservavime naudojamų apsauginių dangų paviršiai ant plieno padėklų yra hidrofobiški. Didžiausias kontaktinis kampas yra dangos, suformuotos iš 6% *Cosmolloid H 80* medžiagos toluene (128,5°), mažiausias – iš 1% *Paraloid B 67* tirpalo acetone (90,8°).

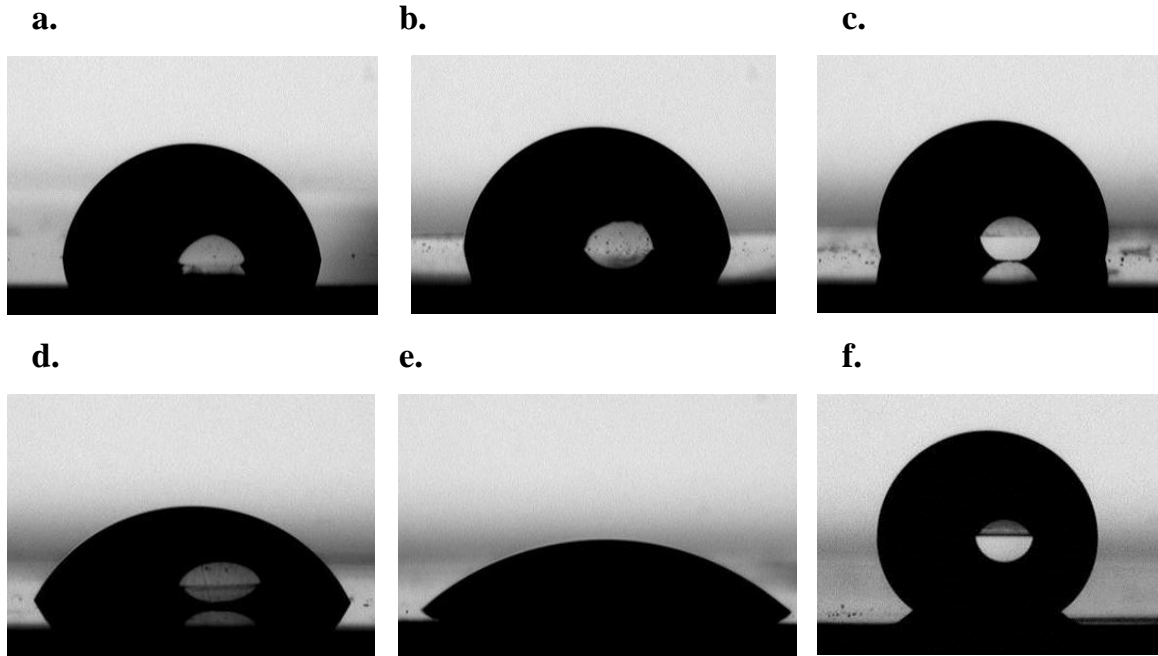


88 pav. Vandens lašo dangų paviršiuje (ant plieno) nuotraukos prieš dirbtinį fotocheminį sendinimą: a. nepadengtas plieno paviršius; b. *Paraloid B 67*; c. *Cosmolloid H 80*; d. *Antik Patina* ; e. SiO_2 ir f. SiO_2 modifikuotas HMDS

7 lentelė. Kontaktinio kampo duomenys plieno paviršiuje prieš, sendinimo metu bei po jo

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Kontaktinis kampas, (°)		
		Prieš fotoch. send.	Po 2 sav. fotoch. send.	Po 4 sav. fotoch. send.
1.	3% SiO_2	65,2 (3)	43,3(4)	35,2(1)
2.	10% <i>Antik Patina</i>	96,8(2)	67,5(7)	63,5(4)
3.	Nepadengtas plienas	88,9(8)	84,6(5)	79,1(3)
4.	1% <i>Paraloid B 67</i>	90,8(1)	83,9(2)	83,9(2)
5.	6% <i>Cosmolloid H 80</i>	128,5(3)	104,7(6)	103,8(9)
6.	3% SiO_2 modifikuotas 8% HMDS	150,7(7)	142,9(8)	151,2(5)

Didžiausios kontaktinių kampų vertės gaunamos zolių–gelių metodu suformuotose SiO₂ dangose, modifikuotose HMDS (150,7°). Galima teigti, kad plieno paviršiuje gauta hidrofobiškesnė danga, nei vario paviršiuje, kadangi kontaktinio kampo vertė yra didesnė (atitinkamai 150,7° ir 128,86°).



89 pav. Vandens lašo nuotraukos plieno mėginių paviršiuje po dirbtinio sendinimo: a. nepadengtas plieno paviršius; b. *Paraloid B 67*; c. *Cosmolloid H 80*; d. *Antik Patina*; e. SiO₂ ir f. SiO₂ modifikuotas HMDS

Plieno mėginiuose mažiausia kontaktinio kampo vertė gaunama padengus plieno padėklą nmodifikuotu SiO₂ zoliu. Šios dangos kontaktinis kampas yra lygus 63,2°, o pati danga nėra hidrofobinė. Iš 7 lentelės duomenų matyti, kad po 14 dienų dirbtinio fotocheminio sendinimo visų dangų kontaktinio kampo vertės sumažėja. Nepadengto plieno padėklo kontaktinis kampas sendinimo metu pasikeičia labai nežymiai – po dviejų savaičių sendinimo kontaktinio kampo vertė tesumažėja nuo 88,9° iki 84,6°. Plieno padėklą dar dvi savaites veikiant UV spinduliais kontaktinio kampo vertė pamažėja.

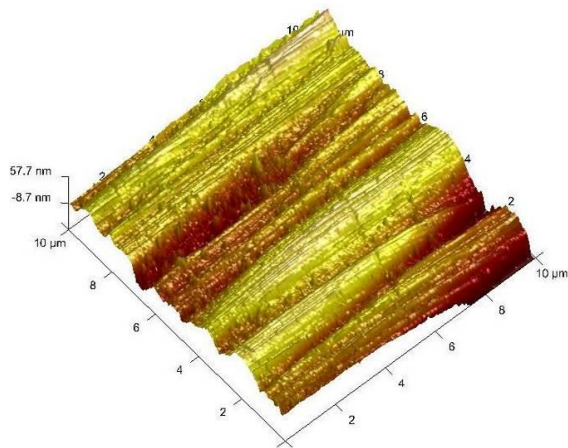
Restauravimo praktikoje naudojamų apsauginių *Paraloid B 67*, *Cosmolloid H 80* ir *Antik Patina* dangų kontaktiniai kampai sumažėja tik sendinimo pirmajame etape. Sendinimo trukmę ilginant iki 28 dienų, šių dangų hidrofobinės savybės beveik nesikeičia. Koloidinio SiO₂ dangos, suformuotos plieno paviršiuje, kontaktinis kampas tolygiai mažėja viso dirbtinio sendinimo metu nuo 65,2° iki 35,2°. Remiantis kontaktinio kampo tyrimų rezultatais galima teigti, kad koloidinio SiO₂, *Paraloid B 67* ir *Antik Patina* dangos, suformuotos ant plieno padėklų, nėra tinkamos plienui konservuoti, nes dirbtinio sendinimo metu susiformuoja hidrofilinės dangos.

Restauravimo praktikoje naudojama *Cosmolloid H 80* apsaugine danga padengto plieno padėklo paviršius prieš (128,5°) ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo išliko hidrofobinis (103,8°). Tačiau didžiausia kontaktinio kampo vertė nustatyta HMDS modifikuoto SiO₂ dangos, kuri prieš fotocheminį sendinimą yra 150,7°. Po keturių savaičių veikimo UV spinduliais šio plieno padėklo paviršiaus kontaktinio kampo vertė išlieka beveik nepakitusi (151,3°). Todėl galima daryti išvadą, jog koloidinio silicio, modifikuoto HMDS, danga pasižymi dideliu hidrofobiškumu ir gali būti naudojama plieno paviršiui konservuoti.

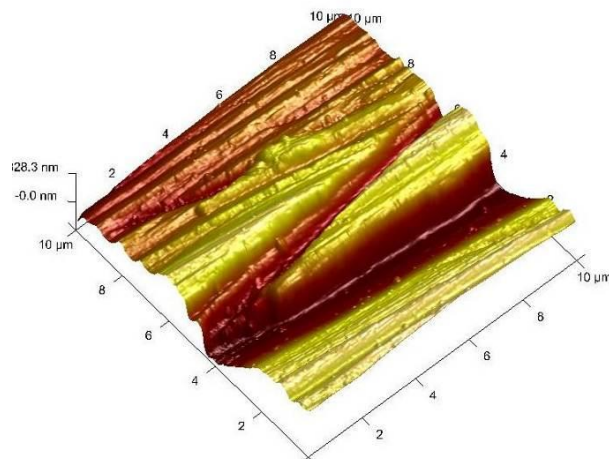
3.3.4. Dangų morfologijos tyrimai AJM

Plieno padėklų trimačiai topografiniai vaizdai buvo gauti atominės jėgos mikroskopija ir fiksuoti prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo. Pastebėta, kad kaip ir vario padėklų paviršiuje, vaizdas po fotocheminio sendinimo pasikeičia – pakinta spalva, atsiranda aglomeratai. Iš pateiktų AFM nuotraukų (90 pav.–95 pav.) matyti, kad plieno padėklų paviršius, kaip ir vario, subraižytas valymo metu. Polimerinių dangų (91 pav.–93 pav.) paviršiai yra šiurkštūs. Be to, nepadengto plieno padėklo, bei padengto *Paraloid B 67* ir *Cosmolloid H 80* dangomis paviršiuose gilesnių įbrėžimų vietose matyti susidarę korozijos produktai. Paviršiaus morfologija pakinta plieno padėklus padengus 3% SiO₂ ir

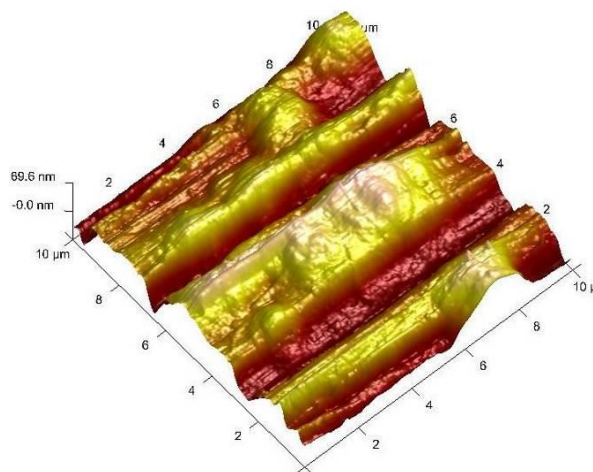
3% SiO₂ modifikuotu HMDS. Gautos dangos yra tolygesnės (94 pav.–95 pav.), mažesnio šiurkštumo, nematyti paties padėklo įbrėžimų. HMDS modifikuotos dangos paviršiuje matyti nedideli aglomeratų dariniai.



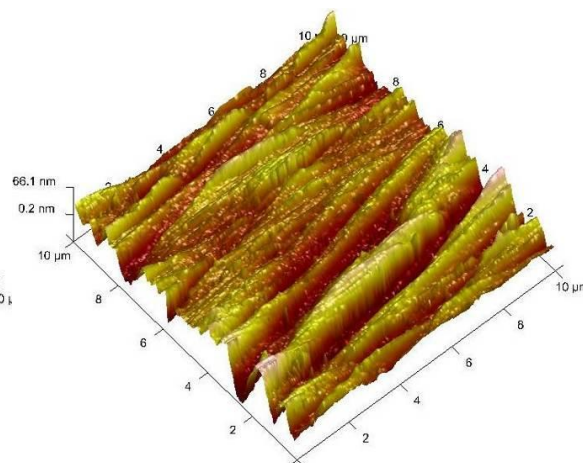
90 pav. AJM nuotrauka nepadengto plieno paviršiaus po sendinimo



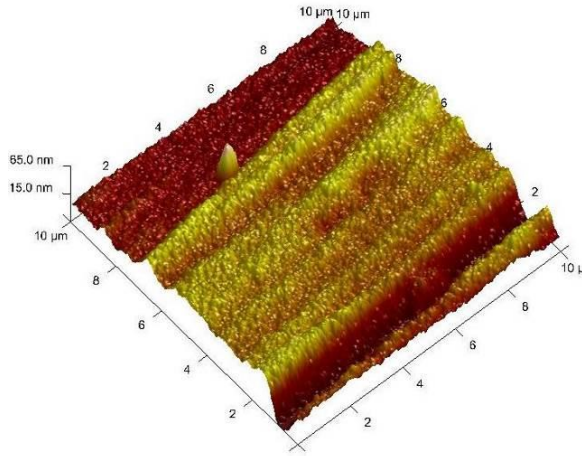
91 pav. AJM nuotrauka padengto *Paraloid B 67* plieno paviršiaus po sendinimo



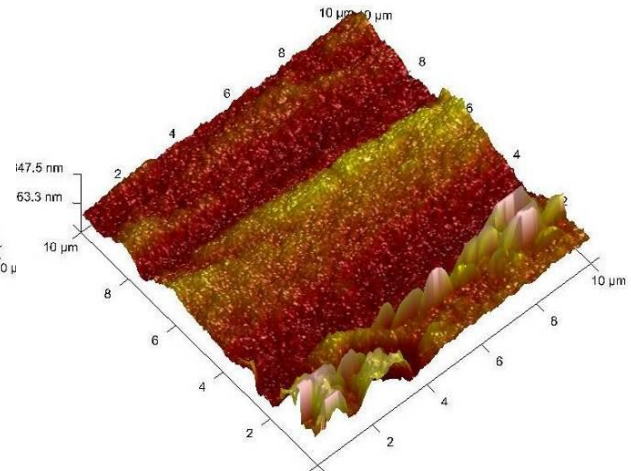
92 pav. AJM nuotrauka padengto *Cosmoloid H 80* plieno paviršiaus po sendinimo



93 pav. AJM nuotrauka padengto *Antik Patina* plieno paviršiaus po sendinimo



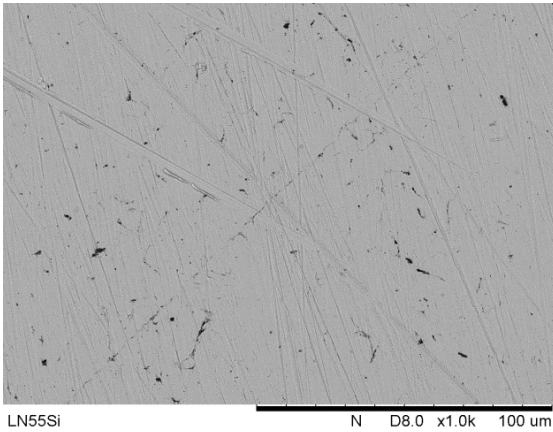
94 pav. AJM nuotrauka padengto 3% $\text{SiO}_2(\text{NH}_3)$ plieno paviršiaus po sendinimo



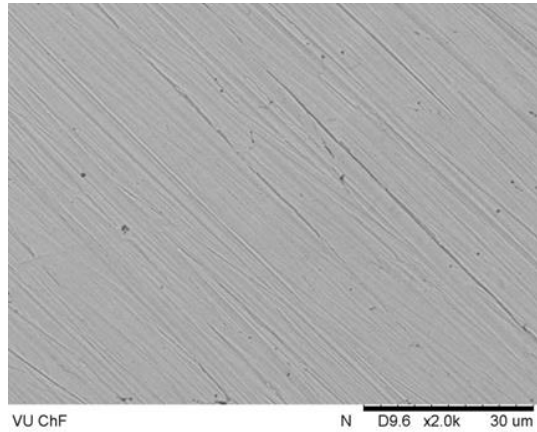
95 pav. AJM nuotrauka padengto 3% SiO_2 modifikuoto HMDS plieno paviršiaus po sendinimo

3.3.5. Dangų morfologijos tyrimai SEM

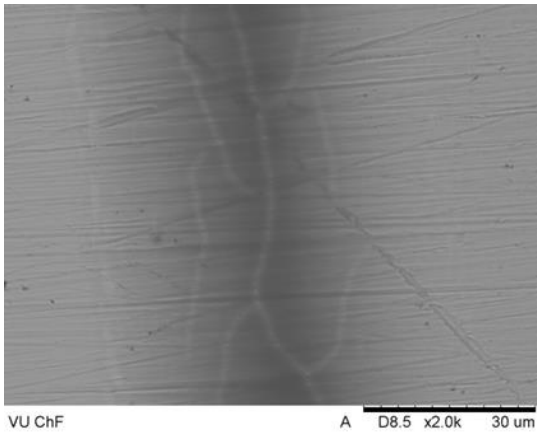
Plieno padėklo SEM nuotrauka yra pavaizduota 96 pav. Matyti, kad plieno padėklų paviršiuje stebimi nedideli įbrėžimai bei juodi taškai. 97 pav. pateikta plieno padėklo, padengto koloidiniu silicio oksidu, SEM nuotrauka prieš sendinimą. Akivaizdu, kad plieno paviršiuje esantys chaotiški įbrėžimai yra padengti danga, t. y. įbrėžimai nėra tokie ryškūs, tačiau danga atkartoja didesnius, gilesnius plieno paviršiaus nelygumus. 98 pav. pateikta plieno padėklo, padengto modifikuotu HMDS koloidiniu silicio oksidu, SEM nuotrauka. Padėklo nelygumai atsispindi ir šios dangos paviršiuje, tačiau modifikuoto HMDS silicio oksido dangos mikrostruktūra truputį skiriasi nuo nmodifikuoto pavyzdžio – danga tolygesnė. Plieno padėklą padengus polimeru *Paraloid B 67*, SEM tyrimai parodė (99 pav.), kad gauta nekokybiška danga. Danga suskilinėjusi, joje gausu mikro įtrūkimų. *Cosmolloid H 80* ir *Antik Patina* polimerais padengtų plieno paviršių SEM nuotraukos atitinkamai pavaizduotos 100 pav. ir 101 pav. Abiejose nuotraukose matomi skirtingo dydžio bei gilumo įbrėžimai, skilinėjimai.



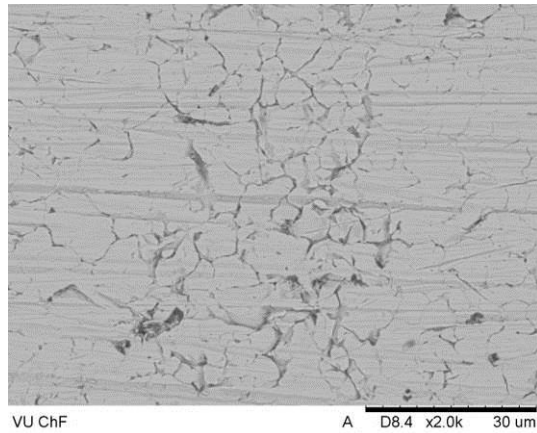
96 pav. Nepadengto plieno padėklo paviršiaus SEM nuotrauka



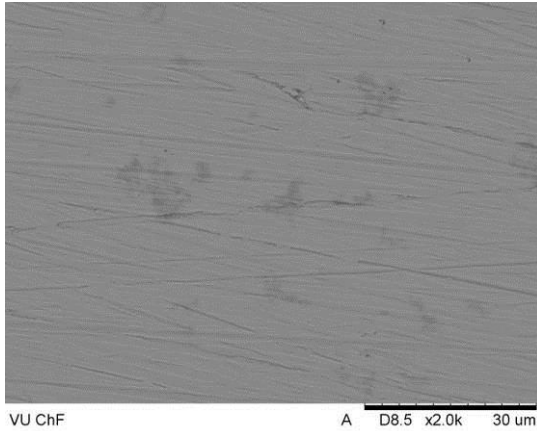
97 pav. Koloidiniu SiO₂ padengto plieno paviršiaus SEM nuotrauka



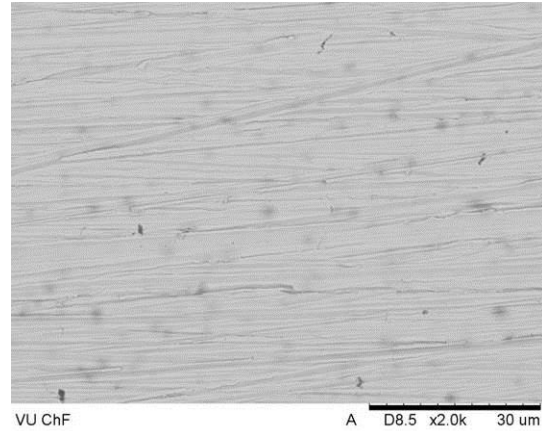
98 pav. HMDS modifikuotu koloidiniu SiO₂ padengto plieno paviršiaus SEM nuotrauka



99 pav. *Paraloid B 67* padengto plieno paviršiaus SEM nuotrauka



100 pav. *Cosmolloid H 80* padengto plieno paviršiaus SEM nuotrauka

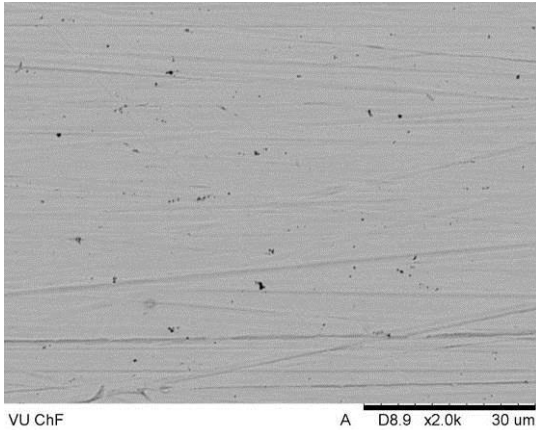


101 pav. *Antik Patina* padengto plieno paviršiaus SEM nuotrauka

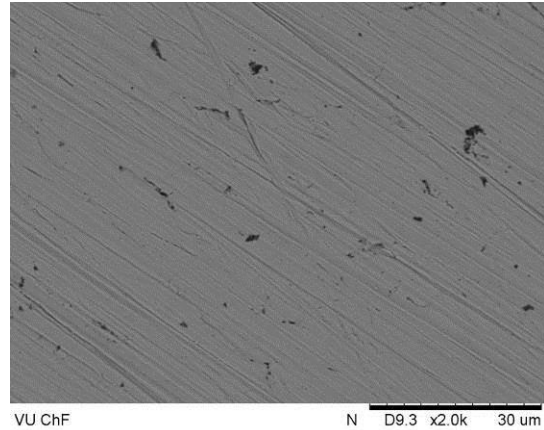
SEM dangų nuotraukos po dirbtinio fotocheminio sendinimo pateiktos 102 pav.–107 pav. Pastebima, kad nepadengto plieno padėklo paviršius išlieka nepakitęs. Polimerinių dangų paviršius sendinimo metu pakitęs skirtingai. Pavyzdžiui, nekokybiška *Paraloid B 67* danga išlieka tokia pat nekokybiška ir po sendinimo. Tačiau *Cosmolloid H80* ir *Antik Patina* dangų paviršiuje po sendinimo atsiranda pažeidimai – įvairaus dydžio tamsios dėmės. Panašios, tačiau kiek mažesnės tamsios dėmės atsiranda ir zolių–gelių metodu suformuotoje koloidinio SiO₂ dangoje. Priešingai, HMDS modifikuotoje SiO₂ dangoje ant plieno po sendinimo stebimos nedidelės (1–2 μm) šviesios (šviesesnės nei pati danga) dėmelės. Galima teigti, kad šiuo atveju dangos paviršius nėra nei pažeistas, nei suplonėjęs. Taigi, SEM tyrimų duomenys patvirtina išvadas, gautas analizuojant ankstesnių tyrimų rezultatus, kad kokybiškiausios apsauginės dangos plieniui yra gautos koloidinį SiO₂ modifikuojant HMDS.

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) atlikta dangų, suformuotų plieno paviršiuje, prieš ir po fotocheminio sendinimo EDS analizė. Nustatytas anglies, deguonies, silicio koncentracijų pasiskirstymas apsauginėse dangose, suformuotose plieno padėklų paviršiuje. Tačiau gauti elementinės analizės duomenys prieš ir po fotocheminio sendinimo yra padiriki, nesuteikiantys

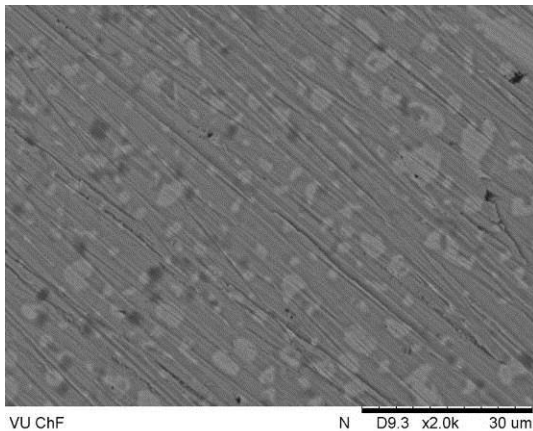
vertingos informacijos, todėl šie duomenys poskyryje nėra pateikiami. Kita vertus, EDS analizės metodas nėra labai tikslus kiekybinis metodas lengviems atomams nustatyti.



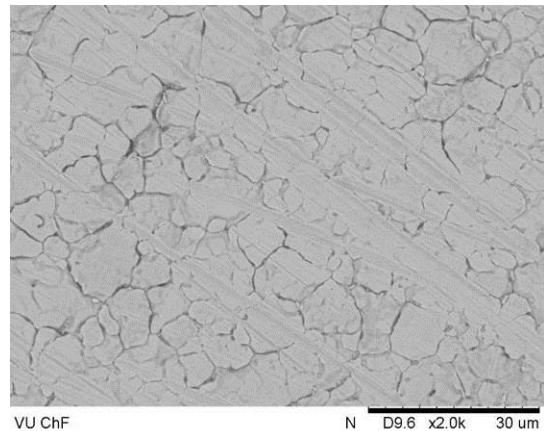
102 pav. Nepadengto plieno padėklo paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



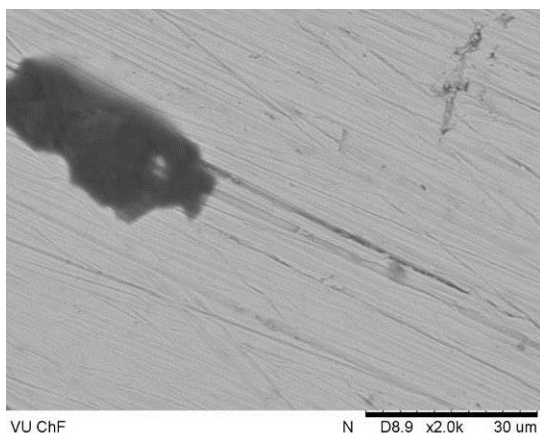
103 pav. Koloidiniu SiO₂ padengto plieno paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



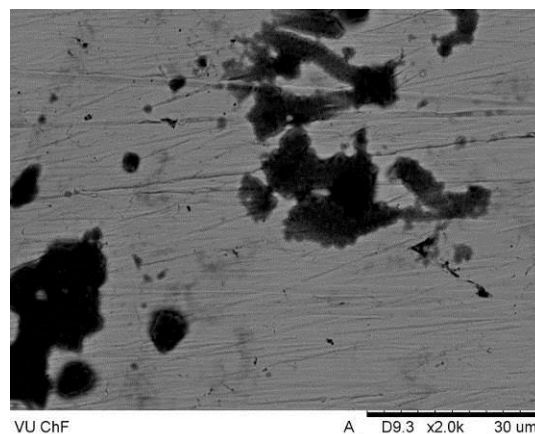
104 pav. HMDS modifikuotu koloidiniu SiO₂ padengto plieno paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



105 pav. *Paraloid B 67* padengto plieno paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



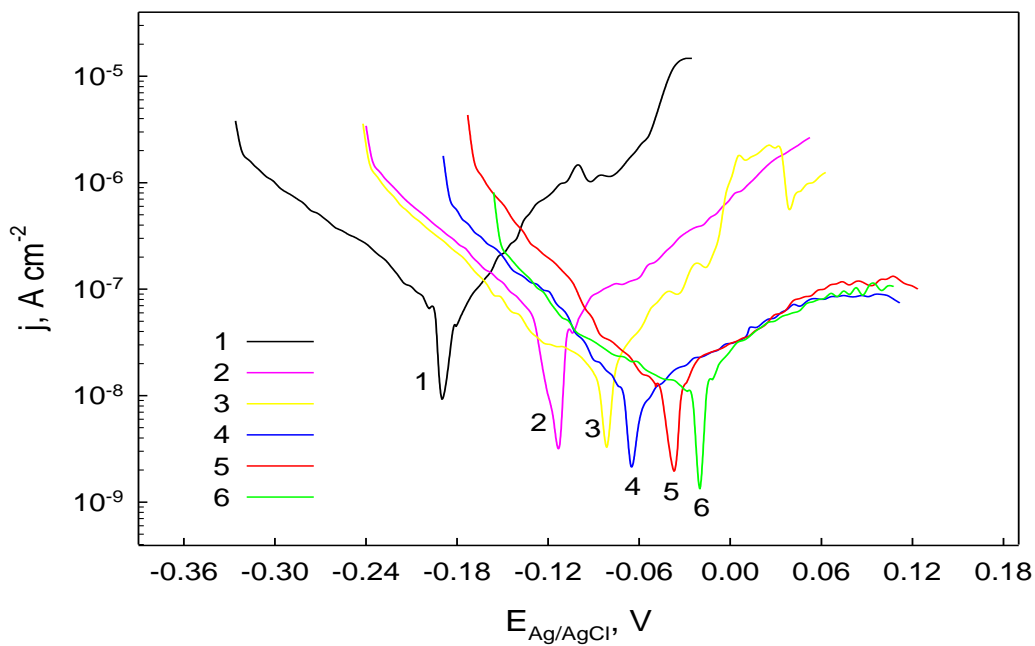
106 pav. *Cosmolloid H 80* padengto plieno paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka



107 pav. *Antik Patina* padengto plieno paviršiaus po sendinimo SEM nuotrauka

3.3.6. Elektrocheminiai matavimai

Plieno mėginių polarizacinės kreivės prieš sendinimą pateikiamos 108 pav. Apskaičiuoti elektrocheminių matavimų duomenys susumuoti 8 lentelėje.



108 pav. Plieno dangų prieš sendinimą polarizacinės kreivės

8 lentelė. Plieno paviršiaus prieš sendinimą elektrocheminių matavimų duomenys

Nr. (108 pav.)	Dangos pavadinimas	Korozijos parametrai		
		R_p , Ωcm^2	E_{kor} , V	j_{kor} , μAcm^{-2}
5.	SiO ₂	430	-0,038	0,8
4.	HMDS modifikuotas SiO ₂	374	-0,057	1,1
2.	<i>Paraloid B 67</i>	156	-0,116	5,8
6.	<i>Cosmolloid H 80</i>	474	-0,024	0,8
3.	<i>Antik Patina</i>	310	-0,095	2,1
1.	Nepadengtas plieno padėklas	87	-0,195	8,5

Iš 8 lentelėje pateiktų duomenų nustatyta, kad prasčiausi elektrocheminiai matavimų duomenys yra nepadengto plieno padėklo. Jo korozinė srovė lygi 8,5 μAcm^{-2} . Švaraus nepadengto plieno padėklo korozijos potencialų vertė yra -0,195 V, t. y. pati neigiamiausia. Kai korozijos potencialas yra labai teigiamas, tai danga yra pasyvi, ir tuo mažiau aktyvus jos paviršius. Korozija yra lėtesnė, kai poliarizacijos varža yra didesnė. Matome, kad padengtų plieno padėklų poliarizacijos varža yra daug didesnė, nei gryno nepadengto plieno padėklo. Iš lentelės duomenų galima daryti išvadą, kad prasčiausia apsauginė danga yra suformuota iš polimero *Paraloid B 67*. Pavyzdžių, gautų padengus plieną polimeru *Cosmolloid H 80*, koloidiniu silicio oksidu bei modifikuotu koloidiniu silicio oksidu, korozijos parametrai rodo, kad šios dangos gali efektyviai apsaugoti plieno paviršių nuo korozijos.

9 lentelėje pateikti dangų, suformuotų plieno paviršiuje, po dirbtinio sendinimo elektrocheminių matavimų rezultatai.

9 lentelė. Plieno paviršiaus po sendinimo elektrocheminių matavimų duomenys

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Korozijos parametrai		
		R_p , Ωcm^2	E_{kor} , V	j_{kor} , μAcm^{-2}
1.	SiO ₂	581	-0,057	3,2
2.	HMDS modifikuotas SiO ₂	1462	-0,024	2,2
3.	<i>Paraloid B 67</i>	154	-0,158	7,6
4.	<i>Cosmolloid H 80</i>	327	-0,059	5,0
5.	<i>Antik Patina</i>	300	-0,140	6,2
6.	Nepadengtas plieno padėklas	148	-0,175	9,5

Nustatyta, kad ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo prasčiausi elektrocheminiai matavimų duomenys yra nepadengto plieno padėklo (9 lentelė). Jo korozinė srovė yra pati didžiausia ir lygi $9,5 \mu\text{Acm}^{-2}$, korozijos potencialų vertė yra pati neigiamiausia ir lygi $-0,175 \text{ V}$, o poliarizacijos varža yra mažiausia – $148 \Omega\text{cm}^2$. Tačiau dirbtinio sendinimo metu nepadengto plieno poliarizacijos varža padidėja lyginant su nesendinto pavyzdžio. Šio varžos padidėjimo prigimtis nėra aiški. Matoma, kad ir po dirbtinio sendinimo padengtų plieno padėklų poliarizacijos varža yra daug didesnė, nei gryno nepadengto plieno pavyzdžio. Po dirbtinio fotocheminio sendinimo tarp polimerinių dangų blogiausi elektrocheminių matavimų duomenys yra dangų, suformuotų iš *Paraloid B 67* ir *Antik Patina*. Todėl galima teigti, kad šios dangos mažiausiai apsaugo plieno paviršių nuo korozijos. Tačiau dirbtinio sendinimo metu labai stipriai pablogėjo ir *Cosmolloid H 80* dangos korozijos parametrai. Jos poliarizacinės varžos reikšmė $327 \Omega\text{cm}^2$ (prieš sendinimą – $374 \Omega\text{cm}^2$), korozijos srovės vertė $5,0 \mu\text{Acm}^{-2}$ (buvo $0,8 \mu\text{Acm}^{-2}$), o korozinio potencialo vertė $-0,059 \text{ V}$ (prieš sendinimą $-0,024 \text{ V}$). Nemodifikuotos SiO₂ dangos R_p vertė dirbtinio fotocheminio sendinimo metu padidėjo nuo $430 \Omega\text{cm}^2$ iki $581 \Omega\text{cm}^2$. Likusieji parametrai šiek tiek pablogėjo,

tačiau išliko pakankamai kokybiški: korozijos srovė $3,2 \mu\text{Acm}^{-2}$, o korozinio potencialo vertė – $-0,057 \text{ V}$. Iš elektrocheminių matavimų matyti, kad efektyviausiai plieno paviršių apsaugo SiO_2 , modifikuoto HMDS, danga. Šios dangos poliarizacinės varžos reikšmė $1462 \Omega\text{cm}^2$, korozijos srovė $2,2 \mu\text{Acm}^{-2}$, o korozinio potencialo vertė – $-0,024 \text{ V}$. Todėl galima teigti, kad plieno, kaip ir vario, paviršių efektyviausiai apsaugo 3 % SiO_2 , modifikuotas HMDS.

3.4. Dangų formavimo vario lydinių (bronzos ir žalvario) paviršiuje tyrimai

Atsižvelgę į jau atliktus tyrimus, ant vario lydinių - bronzos ir žalvario padėklų ($1 \times 1,5 \text{ cm}$) - sintetintos efektyviausios dangos: nemodifikuoto, bazinės katalizės būdu gauto 3% SiO_2 ir bazinės katalizės būdu gauto 3% SiO_2 , tirpale modifikuoto 8% HMDS.

3.4.1. Dirbtinis fotocheminis sendinimas

Žalvario ir bronzos padėklai dirbtinai fotochemiškai sendinti 28 dienas, sendinimo metu periodiškai buvo matuojamas kontaktinis kampas, atliekamas foto fiksavimas. Bendras bronzos ir žalvario padėklų vaizdas prieš ir po fotocheminio sendinimo pateiktas 109 pav. Spalvine gama prieš sendinimą bronzos ir žalvario padėklai neišsiskiria, dangos skaidrios. Dangomis padengtos mėginių zonos yra šiek tiek tamsesnės. Vizualiai apžiūrint mėginius po dirbtinio fotocheminio sendinimo pastebėta, kad vietomis dangos yra matinės, paviršius vietomis pažeistas – dangų paviršiuje matomos dėmelės (109 pav. b.).

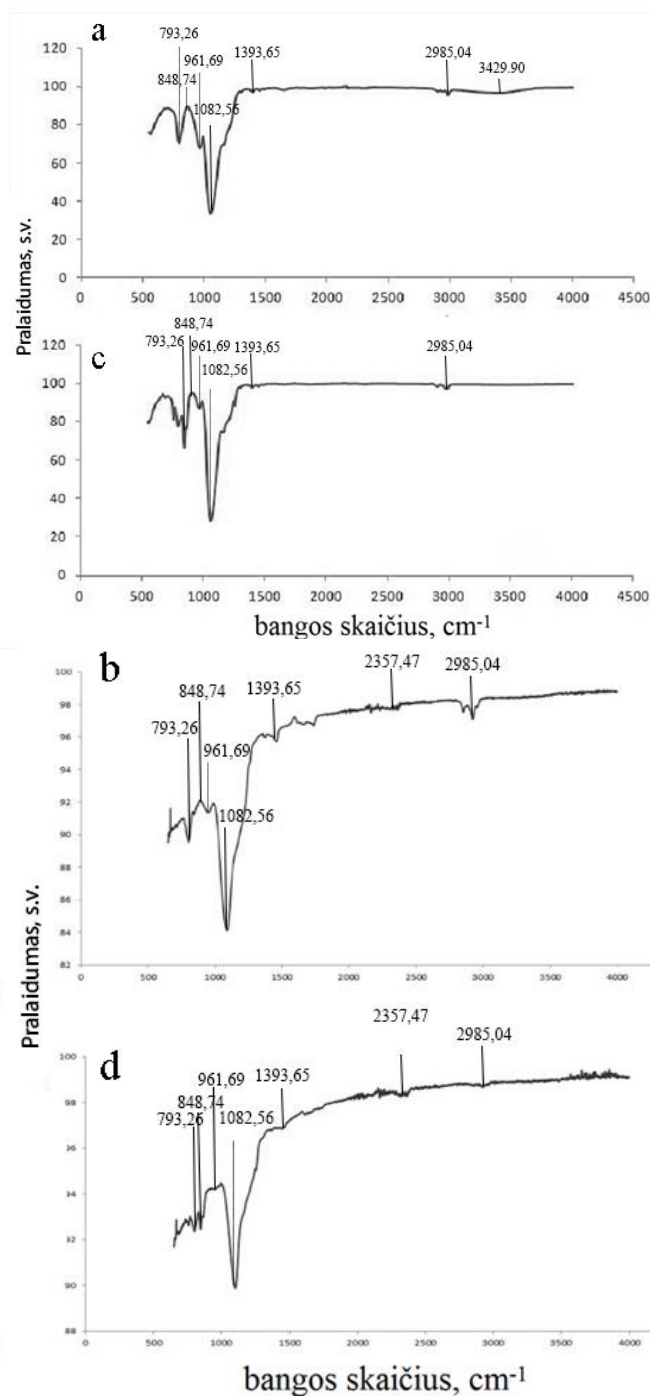


109 pav. Bronzos: 1. nepadengtas; 2. 3% SiO₂; 3. 3% SiO₂ modif. tirpale 8% HMDS ir žalvario: 4. nepadengtas; 5. 3% SiO₂; 6. 3% SiO₂ modif. tirpale 8% HMDS padėklų vaizdas a. prieš ir b. po dirbtinio fotocheminio sendinimo

110 pav. pateikti zolių–gelių metodu suformuotų SiO₂ ir SiO₂ modifikuoto HMDS dangų IR spektrai prieš ir po fotocheminio sendinimo. Pateiktuose IR spektruose matomos visos SiO₂ dangoms būdingos absorbcijos juostos, kaip ir dangose ant vario ar plieno padėklų. Pastebėta, kad IR spektrai yra identiški anksčiau nagrinėtiems spektrams, skiriasi tik smailių intensyvumas.

SiO₂ modifikuojant HMDS smailės intensyvumas ties 3450–3400 cm⁻¹ sumažėja, todėl galima teigti, kad dangoje dalis OH grupių pakeičiamos OSi(Me)₃ grupėmis. Sendintos nmodifikuotos SiO₂ dangos IR spektro (110 pav. b) intervale nuo 1500 cm⁻¹ iki 1700 cm⁻¹ pastebimos kelios pakankamai intensyvios papildomos absorbcijos juostos. Šios absorbcijos juostos pastebėtos ir vario bei plieno padėklų paviršiuose, kurios liudija apie dangoje vykstančius destruktinius procesus. Nesendintų ir sendintų HMDS modifikuotų SiO₂ dangų IR spektruose matomos Si–O (1089 cm⁻¹ ir 804 cm⁻¹), Si–OH (976 cm⁻¹) ir C–H (2955 cm⁻¹, 1445 cm⁻¹) absorbcijos juostos. Taip pat galima teigti, kad nesendintų ir sendintų HMDS modifikuotų SiO₂ dangų IR spektrai yra labai panašūs. Vadinasi, HMDS

modifikuotos SiO₂ dangos yra atsparesnės dirbtiniam fotocheminiam sendinimui, nei nemonifikuoto SiO₂.



110 pav. Nemonifikuoto SiO₂ (a, b) ir modifikuoto su HMDS (c, d) koloidinio SiO₂ dangų IR spektrai prieš (a, c) ir po (b, d) dirbtinio fotocheminio sendinimo

3.4.2. Kontaktinio kampo matavimas

Dangų ant žalvario ir bronzos padėklų kontaktinio kampo matavimų duomenys pateikti 10 lentelėje. Iš joje pateiktų duomenų matyti, kad nepadengto bronzos padėklo kontaktinis kampas, palyginus, yra didelės vertės – 105,42°. Tačiau dirbtinio fotocheminio sendinimo metu jis sumažėja iki 95,14°. Bronzos paviršius lieka hidrofobiškas, kadangi kontaktinis kampas yra didesnis nei 95° [101]. Įdomu, kad žalvario kontaktinis kampas yra mažesnis – 94,29°, o po sendinimo sumažėja net iki 45,96°. Remiantis šiais duomenimis galima teigti, kad žalvaris yra jautresnis dirbtiniam fotocheminiam sendinimui nei bronzos. Įdomu pažymėti, kad SiO₂ dangų ant šių lydinių paviršių kontaktinio kampo vertės yra mažos (bronzos – 33,43°, žalvario – 32,36°) dėl hidrofilinių OH grupių buvimo [102]. Po dirbtinio fotocheminio sendinimo SiO₂ dangos kontaktinio kampo vertė žalvario padėklo paviršiuje sumažėja iki 24,26°, o bronzos truputį padidėja iki 37,76°. Po SiO₂ modifikavimo tirpale HMDS tiek bronzos, tiek žalvario padėklų paviršiuje suformuotų dangų kontaktiniai kampai padidėja iki ~123°. Dangos išlieka hidrofobiškos net ir po 28 dienų dirbtinio fotocheminio sendinimo.

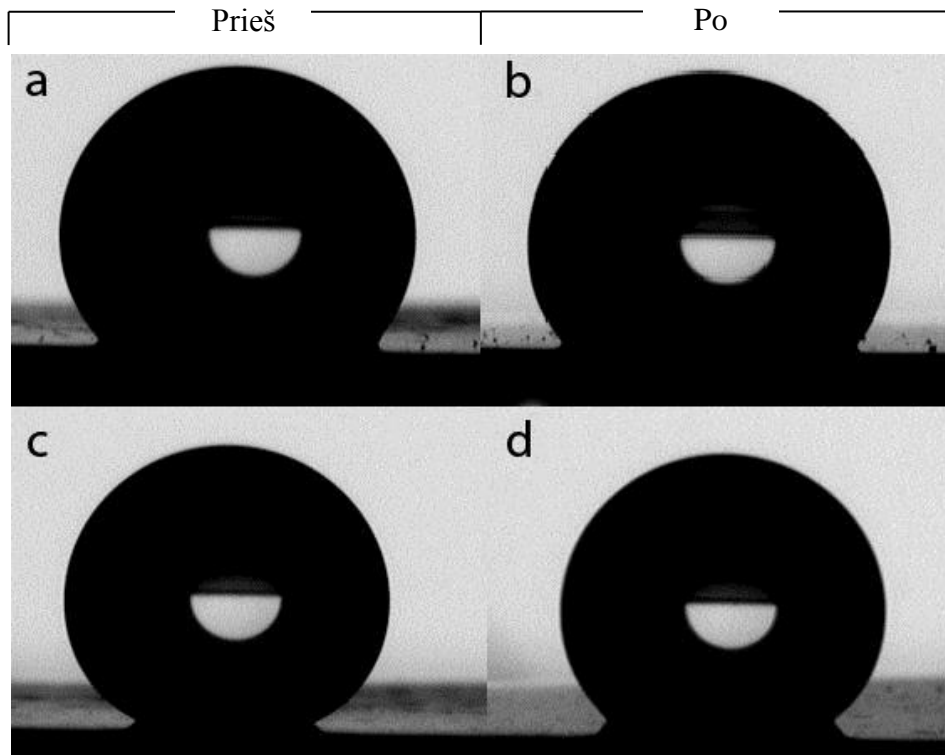
10 lentelė. Kontaktinio kampo dangų ant žalvario ir bronzos padėklų duomenys prieš ir po dirbtinio sendinimo

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Kontaktinis kampas, (°)		
		Prieš fotoch. send.	Po 2 sav. fotoch. send.	Po 4 sav. fotoch. send.
Bronza				
1.	Nedengtas bronzos paviršius	105,42(3)	103,13(1)	95,14(8)
2.	3 % SiO ₂ (su NH ₃)	33,43(4)	29,05(6)	37,76(4)
3.	3 % SiO ₂ (su NH ₃) modifikuotas tirpale HMDS	123,46(2)	136,42(1)	136,07(3)

10 lentelė (tęsinys). Kontaktinio kampo dangų ant žalvario ir bronzos padėklų duomenys prieš ir po dirbtinio sendinimo

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Kontaktinis kampas, (°)		
		Prieš fotoch. send.	Po 2 sav. fotoch. send.	Po 4 sav. fotoch. send.
Žalvaris				
4.	Nedengtas žalvario paviršius	94,29(2)	76,54(1)	45,96(7)
5.	3 % SiO ₂ (su NH ₃)	32,36(4)	21,22(3)	24,26(9)
6.	3 % SiO ₂ (su NH ₃) mod. tirp. HMDS	123,20(1)	131,52(1)	141,20(1)

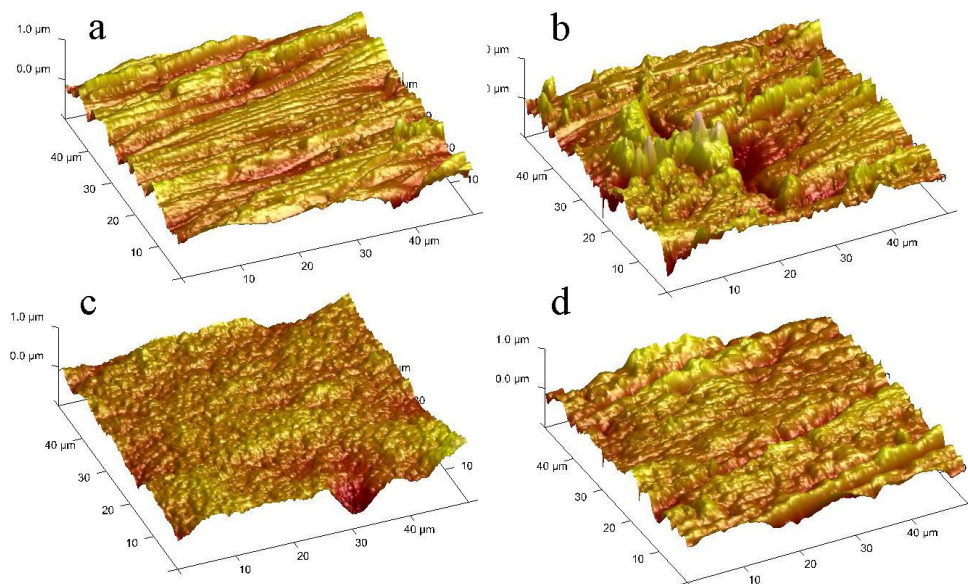
111 pav. pateiktos vandens lašo, sudarančio didžiausią kontaktinį kampą su SiO₂, modifikuotu HMDS, bronzos ir žalvario padėklų paviršiuje nuotraukos. Atlikti kontaktinio kampo matavimai leidžia teigti, kad nemodifikuoto SiO₂ danga nėra tinkama metalų konservavimui, nes dangos paviršius yra hidrofilinis. Nustatyta, kad SiO₂ modifikavus HMDS bronzos ir žalvario paviršiuje suformuotos hidrofobiška danga (~123°). Vario paviršiuje šios dangos kontaktinis kampas buvo lygus ~130°, o plieno – ~150°. Be to, SiO₂ modifikuoto HMDS kontaktinio kampo vertė yra bent 20°–30° didesnė nei polimerinių dangų, kurios plačiai naudojamos metalams konservuoti.



111 pav. Vandens lašo nuotraukos ant SiO₂ modifikuoto HMDS dangos: bronzos (a, b) ir žalvario (c, d) mėginių paviršiuje, prieš (a, c) ir po (b, d) dirbtinio fotocheminio sendinimo

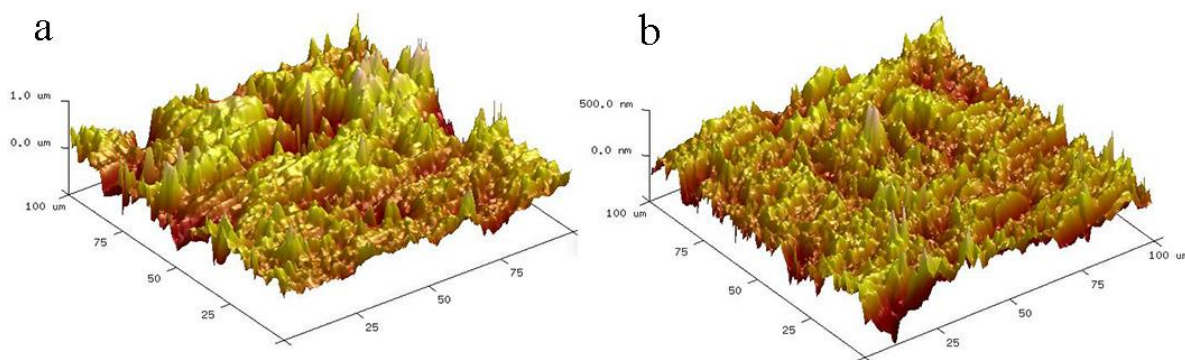
3.4.3. Dangų morfologijos tyrimai AJM

Bronzos ir žalvario mėginių AJM tyrimai (112 pav.) atskleidė, kad bronzos ir žalvario mėginių paviršių padengus 3% SiO₂ modifikuotu HMDS, danga atkartoja paviršiaus nelygumus ir vietomis juos sumažina.



112 pav. Nepadengto a. bronzos ir b. žalvario bei 3% SiO₂ modifikuoto HMDS padengto c. bronzos bei d. žalvario paviršiaus AJM nuotraukos

Po dirbtinio fotocheminio sendinimo bronzos ir žalvario paviršius tapo šiurkštesnis, pastebimi gausūs nelygumai (113 pav.).

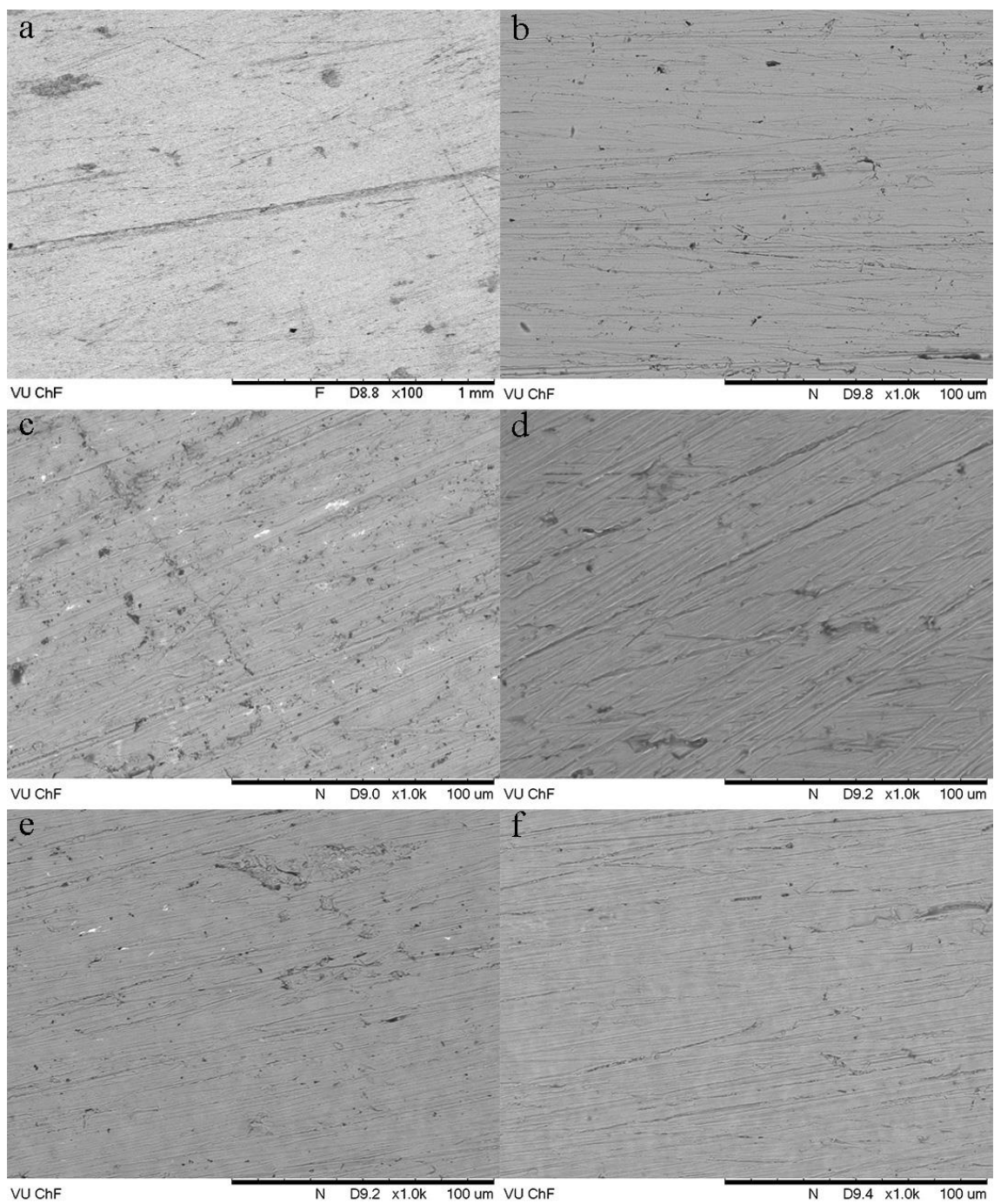


113 pav. 3% SiO₂ modifikuoto HMDS a. bronzos ir b. žalvario paviršiaus po sendinimo AJM nuotraukos

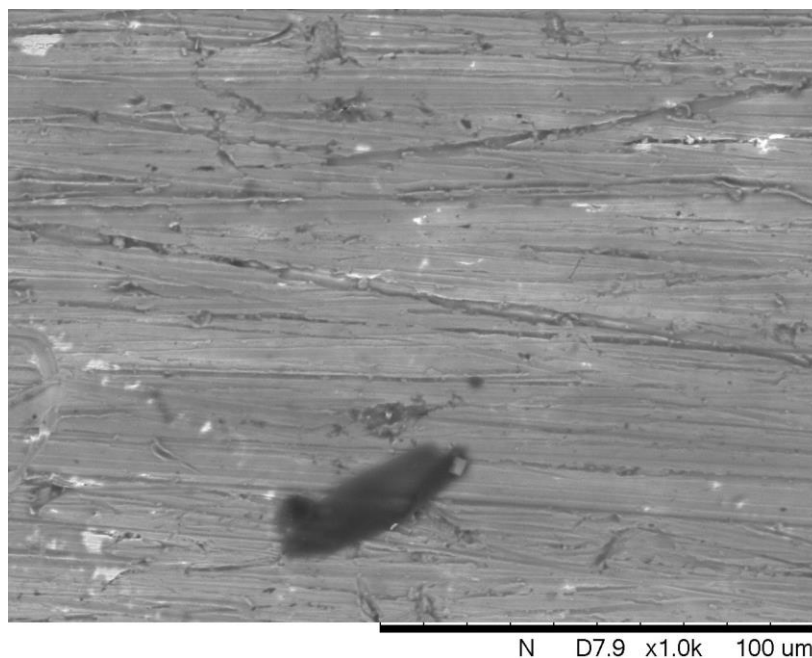
Kadangi danga yra veikiamą drėgmės ir UV šviesos, sendinimo metu dangos sluoksnis suplonėja ir padidėja dangos šiurkštumas.

3.4.4. Dangų morfologijos tyrimai SEM

Iš SEM nuotraukų (114 pav.) matoma, kad dangos ant vario lydinių nėra sutrūkinėjusios ar netolygios, jos dengia visą tiriamą bronzos ir žalvario paviršiaus plotą. HMDS modifikuotu koloidinio SiO₂ danga padengtas bronzos ir žalvario paviršius yra tolygesnis, tačiau vietomis dangoje matomi tamsesni, sunkiai įžiūrimi šešėliai, kurie gali atsirasti dėl dangos nelygumų. Po dirbtinio fotocheminio sendinimo nepadengti bronzos ir žalvario mėginiai išlieka beveik nepakitę, kadangi tik šiek tiek padidėja jų šiurkštumas. 115 pav. pateikta nemodifikuotos, bazinės katalizės būdu paruoštos SiO₂ dangos SEM nuotrauka bronzos paviršiuje po dirbtinio fotocheminio sendinimo. Šioje dangoje pastebėtos tamsios spalvos dėmės, kurios kitose dangose nepastebimos. Šių dėmių prigimtis gali būti siejama su prastesnėmis nemodifikuoto SiO₂ hidrofobinėmis dangos savybėmis.



114 pav. Nepadengto a. bronzos ir b. žalvario; koloidiniu SiO₂ padengto c. bronzos ir d. žalvario; HMDS modifikuotu koloidiniu SiO₂ padengto e. bronzos ir f. žalvario paviršiaus SEM nuotraukos



115 pav. Bronzos mėginio, padengto nemodifikuotu SiO₂, SEM nuotrauka po fotocheminio sendinimo

3.4.5. Elektrocheminiai matavimai

Apskaičiuoti bronzos ir žalvario mėginių elektrocheminių matavimų duomenys pateikiami 11 lentelėje. Korozijos srovė sumažėja, kai bronzos ir žalvaris padengiami apsauginėmis nanosilicio dangomis, todėl paviršiaus atsparumas korozijai padidėja. Nepadengto bronzos ir žalvario mėginio korozijos srovė prieš dirbtinį fotocheminį sendinimą nėra didžiausia, atitinkamai lygi $7,8 \cdot 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ir $1,98 \cdot 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Metil – modifikuotos dangos korozijos srovės vertė yra maža – $2,9 \cdot 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, tad ši danga bronzos paviršių nuo aplinkos poveikio turėtų apsaugoti. Be to, žalvario mėginiuose pastebėta, kad gerus korozijos srovės parametrus atitinka ir nemodifikuoto – $1,2 \cdot 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ir modifikuoto SiO₂ – $2,3 \cdot 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dangos. Korozijos potencialo ir srovės tankio rezultatai patvirtina, kad vario lydinių mėginių paviršius geriau apsaugomas jį padengus SiO₂ ir metil–

modifikuoto SiO₂ dangomis. Po dirbtinio fotocheminio sendinimo korozijos parametrai pakito nežymiai, todėl galima teigti, kad geriausi parametrai išliko tų pačių dangų. SiO₂ modifikuoto HMDS dangos parametrai beveik visais atvejais išliko geriausi: bronzos mėginio: $R_p = 2047,2 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $E_{kor} = -0,172 \text{ V}$; $j_{kor} = 5,6 \cdot 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$; žalvario mėginio: $R_p = 2297,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $E_{kor} = -0,194 \text{ V}$; $j_{kor} = 6,5 \cdot 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

11 lentelė. Dangų ant bronzos ir žalvario mėginių elektrocheminių matavimų duomenys prieš ir po sendinimo

Eil. Nr.	Dangos pavadinimas	Prieš dirbt. fotoch. sendinimą			Po dirbt. fotoch. sendinimo		
		R_p , Ωcm^2	E_{kor} , V	j_{kor} , μAcm^{-2}	R_p , Ωcm^2	E_{kor} , V	j_{kor} , μAcm^{-2}
Bronza							
1.	Nedengtas bronzos paviršius	2425,8	-0,177	0,78	2356,6	-0,176	0,56
2.	3% SiO ₂ 3% SiO ₂	687,0	-0,211	4,1	1085,5	-0,195	1,6
3.	modifikuotas HMDS	1572,9	-0,169	2,9	2047,2	-0,172	0,56
Žalvaris							
4.	Nedengtas žalvario paviršius	1597,1	-0,181	1,98	2061,4	-0,187	7,5
5.	3% SiO ₂ 3% SiO ₂	784,4	-0,225	1,2	613,8	-0,234	3,2
6.	modifikuotas HMDS	1965,24	-0,381	2,3	2297,3	-0,194	0,65

Apibendrinus elektrocheminius parametrus prieš ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo nustatyta, kad nanosilicio dangos apsaugo bronzos ir žalvario paviršių nuo aplinkos poveikio. Geriausi parametrai stebimi bronzos mėginiuose. SiO₂ modifikuota HMDS dangos parametrai atitinka geriausias vertes, todėl ši danga gali būti taikoma vario lydiniam konservuoti.

IŠVADOS

1. Sukurtos zolių–gelių rūgštinės ir bazinės katalizės metodikos nano SiO₂, SiO₂ modifikuotų chlorotrimetilsilanu (TMCS) bei heksametildisilazanu (HMDS) tirpale bei dangos paviršiuje dangoms formuoti ant stiklo padėklo. Nustatyta, kad SiO₂ modifikavimas tirpale yra efektyvesnis už tiesioginį modifikavimą dangos paviršiuje.
2. Bazinės katalizės būdu gautas SiO₂ yra tinkamesnis metalui dengti nei gautas rūgštinės katalizės būdu. Bazinės katalizės būdu suformuotos dangos yra hidrofobiškesnės, kurių kontaktinis kampas svyruoja intervale 128,35°–135,92°.
3. Analogiškos zolių–gelių metodikos buvo panaudotos dangoms sintetinti ant vario padėklų. IR spektroskopijos tyrimai parodė, modifikuotų tirpale dangų IR spektruose sumažėja absorbcijos juostų ties 3450–3400 cm⁻¹ intensyvumas. Šie rezultatai parodė, kad dangų paviršiuje sumažėjo –OH grupių skaičius, t.y. dalis jų buvo sėkmingai pakeista –OSi(Me)₃ grupėmis. Be to, IR spektroskopijos rezultatai leido padaryti išvadą, jog modifikavimas tirpale bazinės katalizės būdu yra efektyviausias.
4. Modifikuotos TMCS bei HMDS dangos ant vario padėklo pasižymėjo aukštu hidrofobiškumu. Be to, modifikuotų HMDS dangų morfologija nepasikeičia ir po dirbtinio fotocheminio sendinimo, o modifikuotų TMCS tirpalu vario dangų paviršiuje po sendinimo suintensyvėjo aglomeratų augimas ir kristalitų sankaupos. EDS tyrimai leido padaryti išvadą, kad šiose dangose į paviršių migruoja ir išsikristalina chloro junginiai, kurie aptinkami dangoje, modifikuotoje TMCS.
5. Pirmą kartą sukurta efektyvi varinių dirbinių konservavimo metodika formuojant ant jų paviršiaus apsaugines nano silicio oksido, modifikuoto HMDS, dangas. HMDS modifikuotų dangų elektrocheminiai matavimų duomenys po sendinimo išlieka geri, jie pasikeičia nežymiai. Poliarizacinė

varža pakankamai didelė ($2830,0 \Omega\text{cm}^2$), o korozinis potencialas vienas teigiamiausių ($-0,194 \text{ V}$), korozijos srovės vertė maža ($2,3 \mu\text{Acm}^{-2}$).

6. Plieno paviršiuje zolių–gelių metodu buvo susintetintos nano SiO_2 dangos tik bazinės katalizės būdu ir jos modifikuotos tik metalų paviršiaus neėsdinančiu HMDS. Didžiausios kontaktinių kampų vertės gaunamos zolių–gelių metodu suformuotose SiO_2 dangose, modifikuotose HMDS ($150,7^\circ$). Taigi, plieno paviršiuje gauta hidrofobiškesnė danga, nei vario paviršiuje. Modifikuoto HMDS silicio oksido dangos mikrostruktūra yra vienalytė.
7. Pirmą kartą sukurta efektyvi plieno dirbinių konservavimo metodika formuojant ant jų paviršiaus apsaugines nano silicio oksido, modifikuoto HMDS, dangas. Dirbtinio sendinimo trukmė nuo 14 iki 28 dienų neturi įtakos padengto plieno paviršiaus hidrofobiškumui. HMDS modifikuotų dangų elektrocheminiai matavimų duomenys po sendinimo išlieka geri, jie pasikeičia nežymiai ($R_p = 1462 \Omega\text{cm}^2$; $E_{\text{kor}} = -0,024 \text{ V}$; $j_{\text{kor}} = 2,2 \mu\text{Acm}^{-2}$).
8. Žalvario ir bronzos paviršiuje zolių–gelių metodu taip pat buvo susintetintos nano SiO_2 dangos tik bazinės katalizės būdu ir jos modifikuotos tik metalų paviršiaus neėsdinančiu HMDS. Po SiO_2 modifikavimo tirpale HMDS tiek bronzos, tiek žalvario padėklų paviršiuje suformuotų dangų kontaktiniai kampai padidėja iki $\sim 123^\circ$. Dangos išlieka hidrofobiškos net ir po 28 dienų dirbtinio fotocheminio sendinimo. Dangos ant vario lydinių yra tolygios, nesutrūkinėjusios, jos dengia visą tiriamą bronzos ir žalvario paviršiaus plotą.
9. Pirmą kartą sukurtos efektyvios vario lydinių žalvario ir bronzos konservavimo metodikos formuojant ant jų paviršiaus apsaugines nano silicio oksido, modifikuoto HMDS, dangas. Korozijos srovė sumažėja, kai bronzos ir žalvaris padengiami apsauginėmis modifikuotomis nanosilicio dangomis, todėl paviršiaus atsparumas korozijai padidėja. Po dirbtinio fotocheminio sendinimo korozijos parametrai pakito nežymiai. SiO_2 modifikuoto HMDS dangos parametrai beveik visais atvejais išliko geriausi: bronzos mėginio: $R_p =$

2047,2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; $E_{kor} = -0,172 \text{ V}$; $j_{kor} = 0,56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$; žalvario mėginio: $R_p =$
2297,3 $\Omega \cdot \text{cm}^2$; $E_{kor} = -0,194 \text{ V}$; $j_{kor} = 0,65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

**AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ
DAKTARO DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose

1. E. Kielė, J. Lukšėnienė, A. Grigucevičienė, A. Selskis, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva, Methyl–modified hybrid organic-inorganic coatings for the conservation of copper, *Journal of Cultural Heritage* 15 (2014) 242–249.
2. E. Kielė, J. Senvaitienė, A. Grigucevičienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva, Sol-gel derived coatings for the conservation of steel, *Processing and Application of Ceramics* 9 (2015) 81–89.

Straipsnių rankraščiai recenzuojamuose žurnaluose

1. E. Kielė, J. Senvaitienė, A. Grigucevičienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva, Application of sol-gel method for the conservation of copper alloys, *Microchemical Journal*. Išsiųsta (Ms. Ref. No.: MICROC-D-15-00449).

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės

1. E. Borovikovaitė, J. Lukšėnienė, A. Selskis, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, A. Kareiva. A Novel Sol–gel Method for the Conservation of Copper. Scientific student’s conference „Chemija ir cheminė technologija 2012“, Kaunas, Lietuva, April 25th, 2012.
2. E. Borovikovaitė, J. Lukšėnienė, A. Selskis, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, A. Kareiva. Application of Sol–gel Method for the Conservation of Copper and Steel. International conference “Youth in conservation of cultural heritage – YOCOCU 2012”, Antwerpen, Belgium, June 18–20, 2012.
3. E. Borovikovaitė, J. Lukšėnienė, A. Selskis, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, A. Kareiva. Sol–gel Method for the Conservation of Copper. 2nd

- International Conference in Chemistry for Cultural Heritage „ChemCH“, Istanbul, Turkey, July 9–12, 2012.
4. E. Borovikovaitė, A. Grubinskaitė, J. Lukšėnienė, A. Selskis, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, A. Kareiva. Sol–Gel Method for the Preservation of Steel. 15th International conference – school “Advanced materials and technologies”, Palanga, Lietuva, August 27–31, 2012.
 5. E. Kielė, J. Lukšėnienė, A. Grigucevičienė, A. Selskis, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva. Sol–Gel Method for the Preservation of Steel. International conference „Nanochemistry and nanomaterials“, Palanga, Lietuva, December 7–9 d., 2012.
 6. E. Kielė, A. Beganskienė. Regional training course on dating cultural heritage artefacts using nuclear analytical techniques, Zagreb, Croatia, May 20–24, 2013.
 7. E. Kielė, A. Grigucevičienė, J. Senvaitienė, R. Raudonis, R. Ramanauskas, A. Kareiva. Application of Sol-gel Method for the Conservation of Steel. 11th International conference of Lithuania’s chemists „Chemija 2013“, Vilnius, Lithuania, September 27, 2013.
 8. E. Kielė, A. Grigucevičienė, J. Senvaitienė, R. Raudonis, R. Ramanauskas, A. Kareiva. Development of Sol–gel Processing Route for the Conservation of Steel. 18th International Conference “EcoBalt 2013”, Vilnius, Lithuania, October 25–27, 2013.
 9. E. Kielė, A. Grigucevičienė, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva. Sol-gel Method for the Conservation of Metals and Metal Alloys. International conference “Youth in conservation of cultural heritage – YOCOCU 2014”, May 28–30, Agsu, Azerbaijan.
 10. E. Kielė, A. Grigucevičienė, J. Senvaitienė, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva, Application of Sol-gel Method for the Conservation of Metals. Conference of non–destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage „Technart 2015“, Catania, Sicily, April 27–30, 2015.

PADĖKOS

Nuoširdžiai dėkoju moksliniam darbo vadovui prof. dr. Rimantui Raudoniui ir konsultantui prof. habil. dr. Aivarui Kareivai už suteiktas žinias ir konsultacijas, neblėstančią kantrybę, optimizmą ir visokeriopą paramą bei palaikymą studijų metu.

Dėkoju P. Gudyno restauravimo centro darbuotojams už suteiktą galimybę dirbtinai sendinti mėginius, naudotis visa reikalinga aparatūra. Taip pat už efektyvias konsultacijas bei palaikymą studijų metu.

Už atliktus morfologijos tyrimus skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) ir elektrocheminius matavimus dėkoju Fizinių ir technologijos mokslų centro padaliniui Chemijos institutui, prof. dr. A. Selskiui ir prof. habil dr. R. Ramanauskui.

CURRICULUM VITAE

Vardas, pavardė: Erika Kielė

Gimimo data: 1986 gegužės 30 d.

2011 m.–2015 m.	Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, Doktorantūros studijos.
2009 m.–2011 m.	Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, Chemijos magistro laipsnis.
2005 m.–2009 m.	Vilniaus universiteto Chemijos fakultetas, Chemijos (konservavimo ir restauravimo) bakalauras.
1998 m.–2005 m.	Šiaulių Juliaus Janonio gimnazija.
1994 m.–1998 m.	Šiaulių Centro pradinė mokykla.
Darbo patirtis	
2010 m. – šiuo metu.	Kultūros paveldo centras, Detaliųjų tyrimų poskyris, Poskyrio vedėja.
2010 m.–2015 m.	Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centras, Restauravimo technologė.
2009 m.–2010 m.	Šiaulių “Aušros” muziejus, Restauravimo centras, Restauravimo technologė.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] Lietuvos sakralinė dailė IV, Auksakalystė, pirmoji knyga: kolekcijos, Vilnius, 2006, 18–23 p.
- [2] J. Senvaitienė, Medžiagotyra restauravime, Lietuvos dailės muziejus, metraštis 10, II dalis, Vilnius: Lietuvos dailės muziejus, 2005, 10–11 p.
- [3] D. Ashkenazi, D. Cvikel, N. Iddan, E. Mentovich, Y. Kahanov, M. Levinshtein, Archaeometallurgical study of the brass cases from the Akko 1 shipwreck, *J. Archaeol. Sci.* 38 (2011) 2410–2419.
- [4] T. L. Clare, N. A. Swartz, Chapter 19 – Characterization of High Performance Protective Coatings for Use on Culturally Significant Works, *Intelligent Coatings for Corrosion Control* (2015) 641–671.
- [5] V. S. Saji, R. M. Cook (Eds.), *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, Woodhead: Cambridge, UK, 2012, ISBN: 978-1-84569-949-9.
- [6] E. Juknienė, J. Lukšėnienė, Metalų dirbinių konservavimas ir saugojimas, Lietuvos dailės muziejus, Muziejininkystės biuletenis Nr. 5, Vilnius, 1999, 26–28 p.
- [7] V. Janickis, B. Matulis, E. Pažarauskas, E. D. Rinkevičienė, V. Zelionkaitė, A. J. Žarnauskas, *Bendroji ir neorganinė chemija*, Vilnius: Mokslo enciklopedijų leidykla, 1995, 494 p.
- [8] K. Daukšas, *Pasakojimai apie šimtą elementų*, Vilnius: Valstybinė politinės ir mokslinės literatūros leidykla, 1956, 115–118 p.
- [9] P. Dillmann, G. Beranger, P. Piccardo, H. Mathiesen (Eds.), *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction of Long-term Behaviour*; Woodhead: Cambridge, UK, 2007.
- [10] E. Jovaiša, Baltų metalurgija ir auksakalystė [interaktyvus], 2010 [Žiūrėta 2012 m. sausio 10 d.]. Prieiga per internetą: <http://www.knives.lt/node/905>.

- [11] G. Gleiznienė, R. Povilovska, Metalų dirbiniai: korozijos prevencija, konservavimo būdai, Restauravimo metodika 5, Vilnius: Lietuvos nacionalinis muziejus, 2007, 102–104 p. ISSN 1648–0562.
- [12] A. Pavaras, J. Žvynys, Plienai, Kaunas, Technologijos, 1995, 6 p.
- [13] A.C. Reardon, Metallurgy for the Non–Metallurgists, Second Edition, Chapter 4, Discovering Metals – A historical Overview [interaktyvus], ASM International, 2011, 73–84 p. [Žiūrėta 2014 m. sausio 10 d.]. Prieiga per internetą: http://www.asminternational.org/documents/10192/3212401/05306G_Sample_BuyNow.pdf/ab60c086-2c71-4de0-91f6-aad1112cf4dc
- [14] J.D. Verhoeven, A.H. Pendray, W.E. Dauksch, The Key Role of Impurities in Ancient Damascus Steel Blades, *JOM* 50 (9) (1998), 58–64.
- [15] A.S. Domazou, L. Gebicka, J. Didik, J.L. Gebicki, B. van der Meijden, W.H. Koppenol, The kinetics of the reaction of nitrogen dioxide with iron(II)- and iron(III) cytochrome c, *Free Radical Biology and Medicine* 69 (2014) 172–80.
- [16] A. Šulčius, Metalų korozija ir sauga, Kauno technologijos universitetas, Kaunas: Technologijos, 2008, 5 p. ISBN 9955–09–974–7.
- [17] T. L. Clare, N. A. Swartz, Chapter 19 – Characterization of High Performance Protective Coatings for Use on Culturally Significant Works, *Intelligent Coatings for Corrosion Control* (2015) 641–671.
- [18] N.A. Negm, M.F. Zaki, M.M. Said, S.M. Morsy, *Corrosion Science* 53 (12) (2011), 4233–4240.
- [19] V. Rėzaitė, M. Samulevičienė, A. Narkevičius, I. Dimčenko, V. Dikinis, R. Šarmaitis, *Cheminė technologija Nr. 2* 51 (2009) 4–6. ISSN 1392–1231.
- [20] J. Bagdzevičienė, L. Kruopaitė, Pigmentai ir dažikliai restauruojant kultūros vertybes, Vilnius: Paveldas, 2005. ISBN 9986–420–63–6.

- [21] D. Ashkenazi, D. Cvikel, A. Stern, S. Klein, Y. Kahanov, *Journal of Materials Characterization* 92 (2014) 49–63.
- [22] Y.S. Li, W. Lu, Y. Wang, T. Tran, *Spectrochimica Acta Part A* 73 (2009) 922–92.
- [23] V. Subramanian, W.J. van Ooij, *Corrosion* 54 (1998) 204.
- [24] Y.S. Li, W. Lu, Y. Wang, T. Tran, *Spectrochimica Acta Part A* 73 (2009) 922–92.
- [25] J. Lukšėnienė, R. Makuška, Sintetiniai polimerai – dailininkų ir restauratorių medžiagos, Muziejinių eksponatų priežiūra II dalis, Meno kūrinių restauravimo etiniai ir estetiniai principai, Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centras, straipsnių rinkinys, Vilnius: Auratus, 2009, 276–322 p.
- [26] N.N. Voevodin, J.W. Kurdziel, R. Mantz, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1080–1084.
- [27] Y.S. Li, Y. Wang, T. Tran, A. Perkins, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 3032–3037.
- [28] W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tsinghua Science and Technology* 10 (2005) 639–664.
- [29] W.J. van Ooij, J. Song, V. Subramanian, *ATB Metallurgie* 37 (1997) 137.
- [30] G. Gleiznienė, Archeologinių radinių iš spalvotųjų ir tauriųjų metalų konservavimas, Restauravimo metodika 3, Lietuvos nacionalinis muziejus, Vilnius, 2001, 22 p. ISSN 1648–0562.
- [31] R. Gvishi, *Journal of Sol–Gel Science and Technology* 50 (2) (2009) 241–253.
- [32] D. Ragauskienė, Polimeriniai rišikliai muziejinei tekstilei konservuoti, Lietuvos dailės muziejus, Metraštinis 10, II dalis, Lietuvos dailės muziejus, Vilnius, 2005, 13–18 p.
- [33] V. Kalėjienė, Darbų pavyzdžiai: Įrankių ir buities reikmenų lobis [interaktyvus]. Lietuvos Nacionalinis muziejus, LDK Valdovų rūmai,

- Vilnius [Žiūrėta 2012 m. sausio 8 d.]. Prieiga per internetą:
[http://v1.valdovurumai.lt/Restauravimas/Jurgos Kalejienes darbai.htm](http://v1.valdovurumai.lt/Restauravimas/Jurgos_Kalejienes_darbai.htm)
- [34] M. Glemžienė, Archeologiniai radiniai [interaktyvus], Lietuvos Nacionalinis muziejus, Vilnius, 2010 [Žiūrėta 2012 m. sausio 8 d.]. Prieiga per internetą: <http://www.lnm.lt/virtualios-parodos/muziejaus-restauravimo-centre/505.html?task=view>
- [35] Informacija apie produktą (*Antik Patina*). [Interaktyvus], [Žiūrėta 2011 m. lapkričio 4 d.]. Prieiga per internetą: <http://www.bormawachs.com/gb/restoration/222-antique-patina.html>
- [36] J. Lukšėnienė, R. Makuška, Gamtinės kilmės rišikliai ir plevėdariai dailės kūrinių restauravimo technologijose, Muziejinių eksponatų priežiūra II dalis, Meno kūrinių restauravimo etiniai ir estetiniai principai, Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centras, straipsnių rinkinys, Vilnius, Auratus, 2009, 327–454 p.
- [37] E. Bergslien, An Introduction to Forensic Geoscience, United Kingdom, John Wiley & Sons, (2012), 289–291 p. ISBN 978–1–4051–6054–4.
- [38] H. Nagai, M. Sato, Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films, Heat treatment – Conventional and Novel Applications, Frank Czerwinski, Croatia, InTech, 2012, 297–322 p. ISBN 978–953–51–0768–2.
- [39] V. Gaishun, Y.A. Kosenok, D. L. Kovalenko, A. V. Semchenko, Sol–Gel Methods for Materials Processing, Sol–Gel Process Preparation of Functional Silica Materials and their Application, United Kingdom, 2008, ISBN 978–1–4020–8522–2.
- [40] Sh.D. Wang, Sh.Sh. Luo, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5443–5450 p.
- [41] L.A. Garcia–Cerda, O. Mendoza–Gonzalez, J.F. Perez–Robles, J. Gonzalez–Hernandez, *Materials Letters* 56 (2002) 450.

- [42] M. Maciulevičius, Optinių dangų ir lazerinių elementų šviesos sklaidos tyrimai plačiame spektro ruože [interaktyvus], Daktaro disertacija, Fiziniai mokslai, Fizika (02 P) Vilnius, 2009 [Žiūrėta 2013 m. vasario 9 d.]. Prieiga per internetą: http://vddb.laba.lt/fedora/get/LT-eLABa-0001:E.02~2009~D_20100204_101007-18361/DS.005.0.01.ETD
- [43] D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramics Materials*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 1989, 33 p.
- [44] M. Guglielmi, *Journal of Sol–Gel Science and Technology* 8 (1997) 443.
- [45] Brinker C.J., Sherer G.W., *Sol–Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, USA, 1990, 4–398 p. ISBN–13: 978–0–12–134970–7, ISBN–10: 0–12–134970–5.
- [46] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley: New York, 1979.
- [47] R. Aelion, A. Loebel, F. J. Eirich, *Journal of American Chemical Society* 72 (1950) 5705–5712.
- [48] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley: New York, 1979.
- [49] B. D. Fahlman, *Materials Chemistry, Michigan (JAV)*: Springer, 2007, 485 p., ISBN 1402061196.
- [50] L.W. Kelts, N.J. Effinger, S.M. Melpolder, *Journal of Non–Crystalline Solids* 83 (1986) 353–374.
- [51] A. Vincent, S. Babu, *Journal of Physical Chemistry C*.111(23) (2007) 8291–8298.
- [52] G. Engelhardt, W. Altenburg, D. Hoebbel, W. Wieker, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 43 (1977) 418.
- [53] J. Jiao, D.J. Burgess, *Journal of Colloid and Interface Science* 264 (2003) 509–516.
- [54] E.R Pohl, F.D. Osterholtz: *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Plenum: New York, 1985, 157 p.
- [55] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Shunrk, *Journal of Non–Crystalline Solids* 147 (1992) 424–436.

- [56] J.D. Wright, N.A.J. Sommerdijk, *Sol–Gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, OPA Overseas Publishers Association, 2001.
- [57] W.J. van Ooij, D.Q. Zhu, G. Prasad, S. Jayaseelan, Y. Fu, N. Teredesai, *Journal of Surface Engineering* 16 (2000) 386.
- [58] W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, *Tsinghua Science and Technology* 10 (2005) 639–664.
- [59] W.J. van Ooij, J. Song, V. Subramanian, *ATB Metallurgie* 37 (1997) 137.
- [60] Y.S. Li, W. Lu, Y. Wang, T. Tran, *Spectrochimica Acta Part A* 73 (2009) 922–92.
- [61] V. Subramanian, W.J. van Ooij, *Corrosion* 54 (1998) 204.
- [62] W.J. van Ooij, D. Zhu, *Corrosion* 57(5) (2001) 413–427.
- [63] A. Vreugdenhil, V. Balbyshev, M. Donley, *Journal of Coatings Technology* 73 (2001) 35–43.
- [64] N.N. Voevodin, V.N. Balbyshev, M. Donley, *Progress in Organic Coatings* 52 (2005) 34–38.
- [65] N.N. Voevodin, J.W. Kurdziel, R. Mantz, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1080–1084.
- [66] Y.S. Li, Y. Wang, T. Tran, A. Perkins, *Spectrochimica Acta Part A* 61 (2005) 3032–3037.
- [67] P. Sagar, P.K. Shishodia, R.M. Mehra, *Journal of Applied Surface Science* 253 (2007) 5419–5424.
- [68] H.E. Bergna, W.O. Roberts. *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, New York (JAV), 2005, ISBN 0824709675.
- [69] J. R. Murray, *Supplement to the Proceedings of SPIE* 3492 (1998).
- [70] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988) 259 – 342.
- [71] Murray J. R., in Third Annual International Conference on Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion, *Supplement to Proceedings of SPIE*, 3492 (SPIE, Bellingham, WA, 1998), 1–10 p.

- [72] R. Gupta, S. Mozumdar, N.K. Chaudhury, *Biosensors and Bioelectronics* 21 (2005) 549–556.
- [73] C. J. Brinker, A.J. Hurd, *Journal de Physique, Paris III France* 4 (1994) 1231–1242.
- [74] H. Schmidt, M. Mennig, INM, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, Germany, <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm> [žiūrėta 2010–06–21].
- [75] M. Ahola, P. Kortesu, I. Kangasniemi, J. Kiesvaara, A. Yli-Urpo, *International Journal of Pharmaceutics* 195 (2000) 219–227.
- [76] L. D. Landau, B. G. Levich, *Acta Physicochim, U.R.S.S.* 17 (1942) 42–54.
- [77] J. Peris-Vicente, M.J. Lerma-Garcia, E. Simo-Alfonso, J.V. Gimeno-Adelantado, M.T. Domenech-Carbo, *Analytica Chimica Acta* 589 (2007) 208–215.
- [78] E. De Paola, P. Duverneuil, *Computers Chem. Engng.* 22 (1998) 683–686.
- [79] D. Sporn, P.Löbmann, U. Guntow, W. Glaubitz, Sol-gel deposition processes of thin ceramics films, 2002, 69–90 p.
- [80] R. L. Feller, Accelerated aging. Photochemical and thermal aspects, The Getty conservation institute, 1994, p. 279.
- [81] R.L. Feller, *Offprint from Bulletin de l'Institute royal du Patrimoine artistique* 15 (1975).
- [82] E. Rene de la Rie, *Studies in Conservation* 32 (1987) 1–13.
- [83] E. Rene de la Rie, *Studies in Conservation* 33 (1988) 53–70.
- [84] L. Masschelein-Kleiner, Ancient binding media, varnishes and adhesives, ICCROM, Rome, 1995, 110 p.
- [85] E. Rene de la Rie and Alexander M. Shedrinsky, *Studies in Conservation* 34 (1989) 9–19.
- [86] C. W. McGlinchey, *9th Triennial Meeting, Dresden* (1990) 563–567.
- [87] R. L. Feller, M. Curran, *Bulletin of the American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works* 15 (1975) 17–26.

- [88] W. Schnabel, *Polymer degradation*, Berlin: Akademie-Verlag, 1981, 227 p.
- [89] D. Ragauskienė, Ar keisime damarą sintetiniais lakais?, Lietuvos dailės muziejus. Metraštis, T. IV. Vilnius: Baltos lankos, 2001, 173–185 p.
- [90] Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centras, Muziejinių eksponatų priežiūra, II dalis, Meno kūrinių restauravimo etiniai ir estetiniai principai, Straipsnių rinkinys, Vilnius: Auratus, 2009, 222–236 p. ISBN 978–609–95029–3–9.
- [91] N. S. Allen, C. Luengo, M. Edge, A. Wilkinson, M. D. Parellada, J. A. Barrio, V.R.S. Quiteria, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 41–51.
- [92] J. Lukšėnienė, R. Makuška, Polimerinių medžiagų struktūra, klasifikacija ir senėjimas, Muziejinių eksponatų priežiūra II dalis, Meno kūrinių restauravimo etiniai ir estetiniai principai, Lietuvos dailės muziejaus Prano Gudyno restauravimo centras, straipsnių rinkinys, Vilnius: Auratus, 2009, 208–236 p.
- [93] S. Bracci, M.J. Melo, *Polymer Degradation and Stability* 80 (2003) 533–541.
- [94] O. Chiantore, M. Lazzari, *Polymer* 42 (2001) 17–27.
- [95] O. Chiantore, L. Trossarelli, M. Lazzari, *Polymer* 41 (2000) 1657–1668.
- [96] S. Bracci, M.J. Melo, *Polymer Degradation and Stability* 66 (1999) 23–30.
- [97] R.L. Feller, M. Curran, V. Colaluca, J. Bogaard, C. Bailie, *Polymer Degradation and Stability* 92 (2007) 920–931.
- [98] H. Kaczmarek, A. Kaminska, A. van Herk., *European Polymer Journal*, 36 (2000) 767–777.
- [99] M. Lazzari, O. Chiantore, *Polymer* 41 (2000) 6447–6455.
- [100] J. Sitonytė, Aplinkos chemija, Šiauliai: VŠĮ Šiaulių universiteto leidykla, 2003, 14–17 p.

- [101] D. Li, A. W. Neumann, *Journal of Colloid and Interface Science* 148 (1992) 190–200.
- [102] J. Pilipavičius, I. Kazadojev, A. Beganskienė, A. Melninkaitis, V. Sirutkaitis, A. Kareiva, *Materials Science* 14 (2008) 283–287.
- [103] A Beganskiene , R Raudonis , S Zemljic Jokhadar , U Batista and A Kareiva, *Journal of Physics: Conference Series* 93 (2007), 012050, 1–6.