

**С. В. БАСОВ, Э. А. ТУР, Е. К. АНТОНЮК**

Беларусь, Брест, БрГТУ

## **ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ АУТЕНТИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ ИСТОРИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ**

Известно, что при проектировании и проведении реставрационных работ на исторических объектах специалисты стараются, насколько возможно, максимально сохранить аутентичные исторические элементы фасадов, интерьеров, конструкций, малые архитектурные формы и т. п. [1].

Значительная и, как правило, наиболее интересная часть таких элементов представляет собой металлические предметы различного химического состава, вида и назначения. Это печное и каминное литье; функциональные и декоративные предметы интерьеров – дверные и оконные замки, щеколды, петли и т. п.; элементы ограждений лестниц, балконов, террас и т. д.; многочисленные детали и элементы конструкций – от обычных гвоздей до деталей стропильных систем, кровли, куполов, колоколен, шпилей и др.

Оконные отливы, водосточные системы, флюгеры, «шляпы» на трубы дымоходов и вентканалов, элементы геральдического украшения фасадов и многое другое также в течение столетий изготавливались из различных металлов и сплавов и придавали объекту оригинальный внешний вид.

Но изделия из металлов и сплавов под действием различных физико-химических и биологических факторов постепенно разрушаются. Такое разрушение получило название *коррозия* (от лат. *corrodere*, что означает разъедать), а среда, в которой происходит этот процесс, называется *коррозионной* или *агрессивной*. В результате взаимодействия металла и коррозионной среды образуются химические соединения, называемые продуктами коррозии, а металлический предмет или изделие теряют свои изначальные свойства – прочность, форму, внешний вид и т. д.

Разрушение металлов происходит в результате химического (химическая коррозия), электрохимического (электрохимическая коррозия) и механического воздействия (эрозия) внешней среды.

Основная причина коррозии металлов и сплавов – их термодинамическая неустойчивость, при этом процессы коррозии и эрозии могут протекать одновременно [2, 3].

Чаще других металлов и сплавов на исторических объектах встречаются изделия из железа и его сплавов – стали и чугуна.

Известно [4,5], что ни один металл не подвержен столь сильной коррозии, как железо и сплавы на его основе. При этом плотность продуктов коррозионного разрушения железа примерно в два раза меньше плотности металла, что приводит к искажению формы предмета, увеличивая его объем.

Для предварительной оценки состояния аутентичных металлических изделий и конструкций исторических объектов с целью их сохранения, консервации и дальнейшего использования, в первую очередь, проводят легкую механическую очистку с помощью мягкой щетки и проточной воды для удаления пыли, почвы и продуктов коррозии. В ряде случаев такая обработка бывает вполне достаточной и, следовательно, отсутствует необходимость в других методах очистки. Однако, чаще всего, легкой механической очисткой и промыванием все продукты коррозии не удаляются, и поэтому требуется дополнительная химическая или электрохимическая обработка. Необходимую степень очистки определяют визуальным исследованием с помощью лупы или микроскопа.

В идеале избранный метод удаления продуктов коррозии не должен приводить к существенному изменению внешнего вида и состояния оригинальных изделий, тем более к их полной или частичной утрате. Желательно добиваться и сохранения «благородной патины» – своеобразного аттестата древности предметов. Поэтому, для принятия решения о выборе окончательного метода удаления продуктов коррозии и консервации предмета, используют контрольные образцы из металлических сплавов такого же или близкого состава, что и аутентичные изделия.

Практически все применяемые на практике способы консервации окисленного железа исторических изделий и конструкций включают ряд подготовительных этапов.

Как правило, если отсутствует или удалено лакокрасочное покрытие, то, прежде всего, предмет необходимо максимально аккуратно очистить от пыли, грязи, земли и т. п. Для этого его промывают в воде или обрабатывают 10 %-м водным раствором сульфаминовой кислоты, растворяющей силикатные составляющие почвы, но не взаимодействующей с железом и его оксидами. Для удаления наслоений грязи и почвы также можно использовать горячий (50–70)°С раствор гексаметафосфата натрия.

После очистки предмет тщательно промывают водопроводной, а затем деминерализованной водой и определяют, в каком состоянии находится металл.

В зависимости от сохранности железные аутентичные предметы могут быть классифицированы следующим образом:

1. Предметы, сохранившие массивное металлическое ядро. Металл прочный, поверхность его покрыта тонким слоем защитных оксидов и солей. Форма предмета не искажена.

2. Металлическое ядро сохранилось частично. Предмет покрыт толстым слоем рыхлых, растрескавшихся продуктов коррозии. Форма предмета искажена.

3. Предметы, в которых металлическое ядро отсутствует. Вся масса металла заменена рыхлыми, бесформенными соединениями железа.

4. Рассыпавшиеся на куски полностью минерализованные предметы. Форму, размер предмета установить невозможно.

Для определения наличия в предмете металлического ядра (или его оставшейся части) используют магнит, рентгенографию, а так же измерение плотности материала. Если плотность не превышает 2,9 г/см<sup>3</sup>, то предмет пол-

ностью минерализован, если превышает значение  $3,1 \text{ г/см}^3$ , то в предмете имеется не окисленный металл [6].

Следующий этап консервации – так называемая стабилизация, необходима для предотвращения последующего разрушения предмета при хранении или эксплуатации.

Считается [7, 8], что одной из главных причин нестабильного состояния железных исторических предметов при хранении является присутствие в составе продуктов их коррозии хлоридов. Рентгенографическим анализом и ИК-спектроскопией установлено, что эти продукты коррозии представляют собой гидроксиды железа, в решетку которых включены анионы хлора. Ионы хлора попадают на предмет из атмосферы или из почвенной влаги, которая в зависимости от засоленности почвы, всегда содержит определенное количество хлорсодержащих соединений. Концентрация хлоридов в порах предмета может быть даже больше, чем в окружающей среде, благодаря их передвижению к металлу в процессе электрохимической коррозии. По определенным причинам, связанным с механизмом коррозии, концентрация хлоридов выше в предметах, у которых частично сохранился металл, чем в полностью окисленных.

При хранении и эксплуатации предметов, изготовленных из железа (и сплавов на его основе), на воздухе, относительная влажность которого выше 40 %, хлорид двухвалентного железа вступает в реакцию с водой и кислородом воздуха, окисляется до трехвалентного. В результате этого в реакцию вступает сохранившийся металл, одновременно увеличивается растворимость продуктов коррозии, например, магнетита. Таким образом, быстрее будет разрушаться тот предмет, в котором имеется частично сохранившийся металл. Растворение продуктов коррозии приводит к развитию трещин и ослаблению предмета. Активное разрушение происходит на локальных участках, в которых имеется повышенная концентрация гигроскопичного хлорида. Если первоначальное содержание хлоридов незначительно, то все они могут оказаться связанными с гидроксильными соединениями прежде, чем начнется коррозионный процесс на воздухе. Это приводит к псевдостабильному состоянию. Коррозия в этом случае также развивается, но медленно за счет окисления, например, углекислых и сернистых соединений. При наличии в продуктах коррозии гигроскопичных хлористых соединений разрушение может происходить уже при 20 %-й относительной влажности. Таким образом, без стабилизации исторический предмет может фактически перестать существовать (рассыпаться на множество фрагментов) в течение нескольких лет.

Естественно, что полное удаление всех продуктов коррозии приводит и к удалению хлоридов. Однако это не всегда возможно.

Если металлическое ядро достаточно массивно и воспроизводит форму предмета, то возможна полная очистка железного предмета электрохимическими и химическими способами.

Если аутентичный предмет или элемент конструкции имеет небольшое железное ядро, то ее форму можно сохранить за счет оксидов, приведя их в стабильное состояние и удалив хлорсодержащие соединения путем перевода их в неактивное состояние [5, 6].

Широкое распространение получили различные химические методы очистки железных изделий путем обработки так называемыми преобразователями ржавчины, особенно в тех случаях, когда по какой-либо причине продукты коррозии не могут быть удалены. Для этой цели можно, например, используют раствор танина, рН которого понижается до 2 фосфорной кислотой. Танин является природным дубильным веществом, образующим с оксидами железа нерастворимые таннатные комплексы черного цвета. Обрабатываемый влажный предмет многократно смачивается таким раствором, при этом после каждого смачивания предмет должен высохнуть на воздухе. Затем поверхность несколько раз обрабатывают раствором танина без кислоты с промежуточной сушкой, втирая раствор щёткой.

Этот способ пригоден даже для сильно проржавевших железных изделий с серебрением, золочением, инкрустацией. Обработка танином чаще всего является завершающей операцией при реставрации всех исторических предметов из железа.

Наиболее безопасным химическим способом консервации железных предметов и конструкций является очистка составами, содержащими фосфорную кислоту, которая образует малорастворимые фосфаты железа, способные защищать поверхность от дальнейшего разрушения. Однако такая обработка эффективна лишь в том случае, если продукты коррозии будут полностью удалены с поверхности.

Более эффективными по сравнению с рассмотренными химическими способами являются электрохимические методы очистки и стабилизации предметов из железа и его сплавов. Например, одним из распространенных способов очистки аутентичных исторических предметов является электрохимическая обработка с цинком или алюминием в 10%-м растворе щелочи. Этот метод пригоден для любых железных и стальных предметов, в том числе тонких. Большим преимуществом этого метода является равномерность очистки, чего нельзя добиться при катодном методе электролиза. Процесс очистки этим методом длится долго, до нескольких суток.

Следует отметить, что электролитическим и электрохимическим методами не очищают железные предметы, украшенные инкрустацией, наводкой и т. п., так как при этом неминуемо произойдет отслаивание декоративной отделки.

Химические способы очистки аутентичных металлических изделий и элементов конструкций из цветных металлов и их сплавов обычно включают их выдерживание в течение определенного времени в специальном химическом растворе, предназначенном для удаления продуктов коррозии при минимальном растворении основного металла.

Для правильного выбора метода обработки и химических реактивов, естественно, необходимо в первую очередь выяснить из какого металла или сплава очищаемая находка. В большинстве случаев на исторических объектах реставраторы имеют дело с медью, цинком, золотом, серебром и их сплавами, значительно реже с алюминием и его сплавами.

В случае алюминия и его сплавов продукты коррозии растворяют в азотной кислоте при температуре (20–25)°С в течение 1–5 минут, визуально наблюдая за процессом очистки.

Предметы из серебряных и золотых сплавов меди обычно значительно менее повреждены коррозией. Чаще всего они покрыты оксидами меди различных оттенков зеленого цвета. Очищают их при помощи 5%-го водного раствора серной или 5–10 %-го муравьиной кислоты. Иногда на серебряных предметах присутствует фиолетово-серый налет, удаляемый 5–10 %-м раствором аммиака или хлорида аммония.

Изделия из цинка и его сплавов также хорошо очищаются от продуктов коррозии 10 %-м раствором хлорида аммония.

На медных, бронзовых и латунных предметах продукты коррозии, вызванные образованием оксидов меди вишнево-красного, темно-зеленого или бледно-желтого цвета, удаляют, соответственно, 5–15 %-м водным раствором карбоната аммония, 10 %-м водным раствором лимонной кислоты или 10 %-м водным раствором уксусной кислоты [6].

Если изделия из медных сплавов после химической очистки имеют неприятный металлический блеск, то можно искусственно создать патину от светлого до темно-коричневого цвета. Для этого в одном литре дистиллированной воды растворяют 50 г медного купороса и 5 г марганцовокислого калия. В приготовленный раствор, нагретый до (70–80)°С, погружают артефакты и выдерживают до получения желаемого оттенка.

В ряде случаев более эффективной является электрохимическая очистка [9]. Так, например, для меди и ее сплавов катодная обработка в течение 1–3 минут в 5–10 %-м водном растворе хлорида калия при температуре (20–25)°С с плотностью тока 100 А/м<sup>2</sup> использованием угольных или платиновых анодов дает стабильные положительные результаты. Для сплавов на основе цинка в этих же условиях применяют 10–20 %-е растворы гидроксида натрия.

За химической и электрохимической обработкой следует очистка предмета мягкой щеткой для удаления рыхлых продуктов коррозии, затем стабилизация, необходимая для предотвращения последующего его разрушения при хранении и эксплуатации, и консервация.

Завершающей стадией очистки аутентичных металлических предметов исторических объектов, минимизирующей последствия их коррозионного разрушения, является консервация.

Для консервации металлических изделий применяют лаки, эмали, воски или их сочетания [11], пропитывая предметы в вакуумном термостате при повышенной температуре.

В заключение следует отметить, что в реальной реставрационной практике и практической работе каждый исторический объект по-своему уникален. При решении проблем, связанных с коррозией аутентичных металлических предметов и элементов конструкций, необходимо учитывать весь комплекс особенностей процессов коррозионного разрушения, очистки и консервации металла и в каждом конкретном случае применять те или иные химические и инженерно-технологические методы или их сочетание [10,11,13,14].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Международная хартия по консервации и реставрации памятников и достопримечательных мест (Венеция, 1964) / Каштоунасці мінуўшчыны -2: матэрыялы канферэнцыі, Мінск, 12 лістапада 1998 г. / Пад. рэд. С. Марцэлева. – Мінск: Лекцыя, 1999. – С. 126–130.
2. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви.– Л.: Химия, 1989. – 214 с.
3. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии / Ф. Тодт. – Л.:Химия, 1966.–287 с.
4. Walker, R. The Corrosion and Preservation of Iron Antiques // R. Walker, J. Chem. Educ. – 1982. – vol.59. – № 11. – P. 943.
5. Басов, С. В. Химические методы очистки и консервации железных археологических артефактов / С. В. Басов, А. А. Башков, С. П. Гнатюк // Менделеевские чтения 2011 г.: сб. науч. статей межвузовской науч.-метод. конф., Брест, 19 февраля 2011 г. / Брест. гос. ун.-т имени А. С. Пушкина; под. общ. ред. Н. С. Ступень. – Брест: БрГУ, 2011. – С. 3–7.
6. Никитин, Н. К. Химия в реставрации: справ. пособие / М. К. Никитин, Е. П. Мельникова. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
7. Берукштис, Г. К. Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях / Г. К. Берукштис, Г. Б. Кларк. – М.: Наука, 1971. – 336 с.
8. Skucas, V. Metalu Korozija. Paskaitu konspektai/ V. Skucas.–Vilnius:Lietuvos Pily, 2007. – 88 p.
9. Басов, С. В. Методы удаления продуктов коррозии археологических артефактов из сплавов цветных металлов / С. В. Басов, А. А. Башков, С. П. Гнатюк // «Менделеевские чтения 2012 г.: сборник материалов межвузовской научно-методической конференции по химии и химическому образованию, 28 февраля 2012 г., УО «БрГУ им. А. С. Пушкина», – Брест, 2012. – С. 9–12.
10. Тур, Э. А. Реставрация Коссовского дворца Пусловских и решение возникших при этом технических проблем / Э. А. Тур, В. Н. Казаков, С. В. Басов // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2017. – № 1: Серия: Строительство и архитектура. – С. 128–130
11. Khaletskaya, K. Environmental-friendly architectural water-borne paint for outdoor application: twenty years of experience in Belarus and Lithuania / K. Khaletskaya, V. Khaletski, S. Švedienė, A. Mažeikienė // Environmental Engineering: The 9th International Conference [Electronic resource]: Selected papers, Vilnius, Lithuania, 22–23 May 2014. / Vilnius Gediminas Technical University. – Electronic data. (415 Mb). – Vilnius, 2014. – 1 electron. opt. disc (CD-ROM).
12. Oakeshott, E. The Archaeology of Weapons Arms and Armour from Prehistory to the Age of Chivalry Illustrated by the Author / Ewart Oakeshott. –First published 1960, Reprinted 1994: The Boydell Press, Woodbridge Reprinted in paperback, 1999. – 436 p.
13. Босак, В. Н. Влияние освещенности наземного слоя на динамику водно-эрозионных процессов территорий ряда исторических парков Брестской обла-

сти / В. Н. Босак, С. В. Басов, Э. А. Тур // Вестник БрГТУ. – 2017. – № 2: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – С. 126–130.

14. Тур, Э. А. Защита от коррозии строительных конструкций, используемых в водохозяйственном строительстве / Э. А. Тур, С. В. Басов // Вестник Брестского государственного технического университета. Серия: Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2018. – № 2. – С. 111–114.

УДК 72.025/04(476.7)

**С. В. БАСОВ\*, В. Н. БОСАК\*, М. М. ЖМИНЬКО\*,  
И. С. РЫЖКОВИЧ\*\***

\* Беларусь, Брест, БрГТУ

\*\* Беларусь, историко-мемориальный музей «Усадьба Немцевичей»,  
д. Скоки, Брестский район

## **ИКОНОГРАФИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ В ИЗУЧЕНИИ И РЕСТАВРАЦИИ ОБЪЕКТОВ ИСТОРИКО-КУЛЬТУРНОГО НАСЛЕДИЯ**

«Работы по консервации, реставрации и раскопкам всегда сопровождаются составлением точной документации, представленной в виде аналитических и критических отчетов, снабженных рисунками и фотографиями», – указывает § 16 Международной хартии по консервации и реставрации памятников и достопримечательных мест (Венеция, 1964) [1].

Иконографические документы – документы, несущие информацию об исследуемом объекте или явлении в виде изображения: рисунки, гравюры, картины, проекты, фото,- кино,- видеоматериалы, карты, схемы (и т. д.). Иными словами, это нетекстовые документы, изображения которых похожи на объект или явление, чью сущность они призваны раскрыть.

Все иконографические документы подразделяются на изографические и аудиовизуальные.

Исследование иконографических документов как источника информации в изучении и реставрации объектов историко-культурного наследия дает возможность получить важные сведения для их описания. Они позволяют видеть архитектурные сооружения, предметы интерьера и быта, одежду, которую носили представители различных слоев населения, орудия труда и мебель, которой они пользовались, лучше понять условия жизни и атмосферу соответствующей эпохи. Такого рода документы дают ценный материал для изучения прошлого.

Анализ иконографических документов может использоваться как способ проверки данных, полученных в ходе анализа письменных источников. В ряде случаев иконографические документы становятся основным и даже единственным источником, содержащим информацию о первоначальном