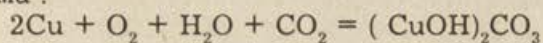


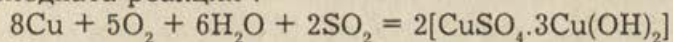
КЪМ ОТСТРАНЯВАНЕТО НА КОРОЗИОННИ ПРОДУКТИ ОТ ПОВЪРХНОСТТА НА ПРЕДМЕТИ, ИЗРАБОТЕНИ ОТ МЕД И МЕДНИ СПЛАВИ

ИВАН ЧОКОЕВ

Според химическата литература в сух въздух и при обикновена температура медта не реагира с кислорода, но в присъствието на влага повърхостта и постепенно се окислява и потъмнява. Покрива се с корица от хидрокарбонат и хидросулфат, които в по-дебел пласт имат обикновено зелен цвят.¹ Посочените изменения на медната повърхност могат да бъдат изразени със следната обобщена схема²:



А наличието на серен двуокис във въздуха обуславя протичането на следната реакция³:



Присъствието на сероводород може да доведе и до образуването на черен филм от Cu_2S и CuS .⁴

Според Плендърлейт във влажна почва медта увеличава окисния си слой, превръщайки се в пурпурночервения минерал куприт, който пък се покрива с основни карбонати - зелени или сини, в зависимост от цвета на образувания се минерал - малахит или азурит.⁵

В консервационната литература обикновено се препоръчват различни методи за сваляне на неустойчивите зелени наслоения.⁶ В по-новите изследвания обаче пълното отстраняване на корозионните наслаги от предмети, придобити по археологически път се допуска само в случаите с ниска степен на минерализация, изразяваща се в точков или язвен характер на корозионния процес, или пък тогава, когато минералният слой вече е силно нарушен и протичат вторични "рецидивни" процеси.⁷

Разглеждайки по-подробно корозионните процеси, протичащи върху медната повърхност във въздушна среда, се налага да се поясни, че окисляването може да бъде незначително и съответно металната повърхност да не е изменила съществено характера си. Но ако предметите са изготвени от медни сплави, в повечето случаи некачествени, повърхостта им може да се е покрила със загрозяващи външния и вид петна.⁸ Често отделните части на предмета са били поставяни при нееднакви условия /потопявани в течности например/ които са довеждали до появата на различни по произход и външен

вид петна. Не са рядкост отложенията на варовик или ярко изявени зелени петна върху тъмната повърхност, получени от съприкосновението и с преминавала или капала вода. Наличието на масла по механизмите също е довело до получаването на неравномерни по цвят и структура наслаги. Много често етнографските предмети, а и тези с промишлен произход от миналия или този век, преди да постъпят във фондовете, са почиствани механично или по химически път, при което повърхността им е добила твърде нееднороден, грозен вид поради недоотстранените корозионни наслаги, отделената обратно върху предметите по време на почистването мед, натрупаните нови реакционни продукти - резултат на химическите намеси и от последвалата ги "бронзова болест".

Изброените причини обикновено обуславят отстраняването на всички корозионни продукти от повърхността на много предмети, придобити от музеите по неархеологически път, в смисъл непрестояли под земята. Най-общо методите, които се използват в случая, могат да бъдат разделени на механични и такива, при които се извършват някакви химически промени. Последните включват различните редукиционни процеси, термично разлагане или използването на химически реагенти за превръщането на неразтворимите корозионни продукти в разтворими съединения. Обикновено се предлага комбиниране на различните методи с механично третиране.⁹

Най-често за свалянето на корозионни наслаги се препоръчват в различни концентрации сярна киселина, лимонена или мравчена; алкален разтвор на сегнетова сол, последван от сярна киселина и др.¹⁰, а в по-новата литература и разтвор на Комплексон-III.¹¹

За разтварянето на корозионните наслоения с лимонена киселина обикновено се използва нейният 5% воден разтвор.¹² Тази 2-хидрокси-1,2,3-пропантрикарбонова киселина: $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$, проявява свойствата на многоосновните карбонови киселини, като образува три реда цитрати по отношение на карбоксилните групи. Поради наличието на хидроксилна група тя се проявява като по-силна от обикновените карбонови киселини. В консервацията се използва поради свойството си като хидроксикарбонова киселина да образува стабилни комплекси с многовалентните катиони¹³, което пък обуславя качествено отстраняване на корозионните продукти. Все пак процесът протича бавно, разходът на скъпата киселина не е малък /например за подготовката на 10 л 5% разтвор са необходими около 0,5 кг чист химикал/ и в крайна сметка с течение на времето и насищането на разтвора с медни комплекси се наблюдава отлагането на червени петна от метална мед върху третираната повърхност. За да се избегнат тъкмо тези негативни последици, решихме да приложим външна електродвижеща сила, която да придаде насочено движение на химическите реагенти в разтвора.

За целта процесът се провеждаше в 50-литрова вана, изработена от неръждаема стомана. Предметът, от който трябваше да се

отстраняват корозионните продукти, бе окачван на анода, стените на ваната служеха за катод, а като електролит се използваше разтворът на лимонената киселина със съответната концентрация. Силата на протичащия през разтвора постоянен ток не надхвърляше 1 A/dm^2 . Най-общо казано, при този процес се получава насочено движение на киселинните аниони към корозиралата повърхност на предмета, а получените в резултат на взаимодействието тук медни комплекси се ориентират към стените на ваната. Върху тях медта се отделя във вид на червено-черни наледи, които впоследствие се отстраняват много лесно. По време на третирането върху самите предмети се получава тънък слой от тъмни, някъде по-черни наслоения, които лесно се премахват с мека четка. Отделянето на медните йони от разтвора до голяма степен го регенерира и обуславя неговото многократно използване, но тъй като през това време той представлява добра хранителна среда за различни плесени, може да се добяват към него и консерванти.

В процеса на експериментирането се установи, че 5%-ят разтвор е с доста бързо и силно действие следствие на което докато в едни участъци протича желаният процес на отстраняване на корозионните продукти, в други, където техният пласт е бил по-тънък, може да започне отнемане от медната повърхност. Поради това концентрацията на киселината бе намалена, тъй като по-малките и стойности предпоставят по-ниска скорост на процеса. Освен това увеличаването на времето за въздействие дава възможност електролизата да бъде прекъсвана, за да се отстраняват механично по-дебелите, но вече не така твърди минерални наслагии.

В хода на изследванията се оказа, че 1%-ят разтвор има сравнително бързо действие. Например етнографски предмет с потъмняла повърхност се обработва много добре за около 10-15 минути. По-бавно, за около 15-25 мин., това се получава при използването на 0,5% разтвор. При по-слабо потъмнели повърхности за около 30 мин. се получават много добри резултати дори с 0,1% разтвор. Равномерно разкритите метални повърхнини не са блестящи, а имат приятен матиран златистоожълт цвят, отсенките на който зависят от използваните различни медни сплави. С помощта на месингова четка лъскавината може да се усили. Такава четка е нужно да се използва при по-силно корозирали метални повърхности. В този случай процесът може да бъде неколкократно прекъсван и по-тъмните участъци да се третират механично.

Все пак трябва да се подчертае, че този метод, използващ постоянен електрически ток, е най-подходящ за отстраняване на корозионни продукти, получени във въздушна среда. Като негово преимущество освен бързината, икономията на консумативи, качеството на обработената повърхност може да се посочи и обстоятелството, че не се отделя мед върху третираната повърхност, а напротив, натрупаният при предишните намеси метал се разтваря.

БЕЛЕЖКИ

1. Котън, Ф., Дж. Уилкинсън. Съвременна неорганична химия, ч. II, С., 1978, с. 479; К. Манолов. Цит. съч., с. 369
2. Некрасов, Б.В. Основы общей химии, т.2, М., 1973, с.255
3. Пак там
4. Пак там
5. Плендърлейт, Х. Дж. Консервация и реставрация на старинни предмети и художествени творби, С., 1971, с. 205
6. Пак там, с. 207-213
7. Инкова, В. По някои методологични проблеми при консервацията и реставрацията на паметниците на културата от метал. Сб. Въпроси на консервацията и реставрацията, С., 1984, с. 18-19,24
8. Плендърлейт, Х. Цит. съч., с. 205
9. Пак там, с. 165-183; В. Инкова. Цит. съч., с.18
10. Плендърлейт, Х. Цит. съч., с. 225, 210-212
11. Вж. В. Василев. Шлемът маска от Чаталка, Старозагорско. МПК, 1976, 4, с. 37. В случая авторът е използвал 2% разтвор.
12. Плендърлейт, Х. Цит. съч., с. 225
13. Нейланд, О.Я. Органическая химия, М., 1990, с. 609; Химическая энциклопедия, т.

ON THE REMOVAL OF CORROSIVE SUBSTANCES FROM COPPER AND COPPER ALLOY SURFACES

/summary/

Ivan Chokoev

When removing corrosive substances from copper and copper alloy objects, various solutions of acids are used, among which is the citric acid. The latter has shown a number of good results but the process is slow and copper is deposited back on the treated surface. In order to avoid this, constant current is applied, which generates orientated motion of the chemical reagents in the solution. The object is connected to the anode; the walls of the receptacle made of stainless steel are cathode; the current supplied is of under 1 A/dm^2 . Low-concentration solutions are used /under 1%/ but the process is fast and takes about 10 to 15 min. The copper, deposited during previous treatments, is removed, and the surfaces, after the process, is not shiny, but acquires a mat copper or golden-brown colour.