

В.С. Рібун¹, І.Ф. Миронюк², Ю. Рошко²

Огляд сучасних способів очищення від іржі та консервації залізних історичних пам'яток

¹Хіміко-аналітична лабораторія ПАТ «Укрнафта», пров. Несторівський 3-5, Київ, 04053, Україна ribun.vika@gmail.com
²ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, myrif555@gmail.com

В даній роботі приведений огляд сучасних способів очищення від іржі та консервації залізних історичних пам'яток. З'ясовано, що залізні артефакти піддаються різним видам корозії, зокрема ґрунтовій та атмосферній. Основними продуктами корозії є гетит α -FeO(OH), акагеніт β -FeO(OH), лепідокрокіт γ -FeO(OH), магнетит Fe₃O₄, сидерит FeCO₃, віваніт Fe₃(PO₄)₂·8H₂O тощо. Важливу роль в корозійному процесі відіграють аніони Cl⁻, які вбудовуються в кристалічну ґратку акагеніту та сприяють прискоренню корозії. Розглянуто ряд композицій, які вилучають з поверхні артефактів продукти корозії, проте кожен з них повинен містити інгібітори, що сповільнюють взаємодію залізного ядра артефакту з кислотами. Менш агресивними та екологічно чистими вважають органічні кислоти, зокрема лимонну, малеїнову та оцтову кислоти. Після видалення продуктів корозії залізні пам'ятки стають дуже вразливими до атмосферної корозії, тому потребують негайного нанесення стабілізуючих речовин та захисних покриттів. Найпоширенішим захистом вважають комплексні сполуки таніну із залізом, так звані танати, які створюють антикорозійне покриття та перешкоджають подальшому руйнуванню артефактів. Перспективними для консервації залізних пам'яток є синтетичні полімерні воски, смоли та синтетичні полімери.

Ключові слова: корозія, артефакт, антикорозійне покриття, інгібітор.

Подано до редакції 5.09.2021; прийнято до друку 14.03.2022.

Вступ

Історичні пам'ятки виготовлені з металу, за винятком золотих і платинових виробів, в тій чи іншій мірі піддаються корозії. Корозійне руйнування зазвичай починається з поверхні металу і поступово поширюється вглиб. При цьому метал змінює свій зовнішній вигляд: він втрачає блиск, гладка поверхня стає шорсткою і покривається продуктами корозії. Характер і швидкість корозії залежать від елементного складу металевого виробу та умов його зберігання. У ґрунті за наявності йонів хлору та присутності води, карбонатної та гумінових кислот, відбувається руйнування залізних артефактів [1]. Цей процес у ґрунті проходить досить швидко і потім може продовжуватися навіть в умовах музею. Складність цього процесу зумовлена різноманітністю

сполук, які утворюються під час корозії. Залізні предмети покриваються шаром оксидів металу, різними солями і іншими складними сполуками. Розвиток ґрунтової корозії і різноманітність продуктів корозії на поверхні залізних археологічних об'єктів визначаються наступними факторами: вмістом в ґрунті розчиненого кисню, його вологістю, рН і електропровідністю, яка залежить від складу і концентрації присутніх у ґрунті солей [2].

Територія України багата на археологічні знахідки, які відносяться до залізної доби. Велика кількість артефактів після вилучення з ґрунту потребує реанімаційних заходів та спеціальної обробки для подальшого зберігання в музейних колекціях. Проте, спеціалісти стикаються з проблемою зберігання артефактів навіть у спеціальних музейних умовах. Тому створення нових,

більш досконалих технологій очищення та консервації прокородованих залізних історичних пам'яток є актуальним завданням.

I. Експериментальна частина

1.1. Типи корозії

Корозією називають самочинне руйнування металів та сплавів, яке спричинене взаємодією з навколишнім середовищем. За механізмом руйнування розрізняють хімічну та електрохімічну корозію. Хімічна корозія металів відбувається в середовищі сухих газів або в рідинах неелектролітах. До цього типу корозії відноситься утворення оксидних плівок на поверхні металу, яке веде до пасивації. Електрохімічна корозія виникає при наявності фізико-хімічної неоднорідності металу чи середовища за присутності електропровідної рідкої фази – електроліту. Так як на поверхні металу завжди присутня тонка, майже непомітна, електропровідна плівка вологи, яка містить розчинені солі, що потрапляють до неї з навколишнього середовища, а поверхня металу не буває однорідною, тому металічні предмети руйнуються внаслідок електрохімічної корозії [3].

Залежно від зовнішніх умов розрізняють атмосферну та ґрунтову корозію. Атмосферній корозії піддаються пам'ятки на відкритому повітрі та в умовах музейного зберігання чи експозиції. Розрізняють суху, вологу та мокру атмосферну корозію. Суха корозія зазвичай протікає при повній відсутності вологи і веде до утворення оксидних плівок. Волога атмосферна корозія відбувається за наявності на поверхні металу тонкої невидимої плівки води. Ця плівка утворюється в результаті конденсації молекул води навіть при невисокій відносній вологості. Середня відносна вологість в музейних залах та сховищах складає 60 – 65%, що теж сприяє зволоженню поверхні металевих пам'яток. Вологість при якій різко зростає швидкість корозії називають критичною ($\approx 70\%$). Мокра атмосферна корозія протікає при наявності на поверхні металу видимої плівки вологи при 100 % відносній вологості. Найбільш агресивними домішками вологого атмосферного повітря є діоксид сірки, сірководень, натрій хлорид, аміак та хлороводень. Наприклад, вміст йонів Cl^- в дощових, талих водах чи в тумані в деяких регіонах може складати 440 мг/л, що знижує значення критичної вологості до 58 % [2].

Ґрунтова корозія спричиняє активне руйнування артефактів, виготовлених із металу. Наявність вологи і розчинених в ній солей перетворює ґрунт на електроліт та спричиняє електрохімічну корозію. Залежно від вмісту солей у ґрунтових водах розрізняють розчини прісні ($> 0,1\%$), солонуваті (0,1 - 1 %), солоні (1 - 5 %) та розсолні (5 - 40 %). Величина рН ґрунту змінюється залежно від загальної мінералізації ґрунтових вод та присутності в ньому кислот, кислих та основних солей [3].

Причиною біокорозії є мікроорганізми, які знаходяться в ґрунті в великій кількості і викликають підвищення швидкості корозії чорних металів.

Найактивнішими є анаеробні сульфівідновлювальні бактерії, якими насичені мулисті, глинисті та болотяні ґрунти. З аеробних бактерій найнебезпечнішими є сіркобактерії, які в процесі життєдіяльності окиснюють сірководень до сірки, надалі до сульфатної кислоти, що спричиняє інтенсивну корозію [4].

Морська корозія спричинена специфікою складу корозійного середовища. Вода морів та океанів є добре аерованим електролітом з рН в межах від 7,2 до 8,6, володіє високою електропровідністю, яка зумовлена розчиненими солями, в основному хлоридами та сульфатами натрію, магнію, кальцію та калію. В такому середовищі металічні предмети покриваються шаром із останків рослин та тваринних організмів. Разом з кремній вмісними сполуками та карбонатом кальцію органічні шари можуть відігравати захисну роль, проте на відкритих ділянках, в місцях змочування, корозія протікає з підвищеною швидкістю за рахунок полегшеного доступу кисню до поверхні металу [5].

Залежно від тривалості корозії, стану та збереженості металу залізні археологічні предмети можна класифікувати наступним чином:

- предмети, які зберегли масивне залізне ядро; метал міцний, поверхня покрита тонким шаром продуктів корозії, форма предмета не спотворена;
- металічне ядро збереглося частково; предмет покритий товстим шаром рихлих, потрісканих продуктів корозії, форма предмета спотворена;
- предмети, в яких металічне ядро відсутнє. Вся маса металу замінена рихлими безформенними оксидами заліза;
- шматки повністю окисненого предмета, форму та розмір якого не можливо встановити [6].

Корозійне середовище визначає склад продуктів, які утворюватимуться під час корозії. Механізми руйнування залізних артефактів у ґрунті та в повітряній атмосфері суттєво відрізняються.

1.1.1. Склад продуктів ґрунтової корозії

Археологічні залізні предмети, виготовлені за давніми технологіями, мають гетерогенну структуру, є неоднорідними, містять дефекти металургійного виробництва та зернисті вкраплення (рис. 1).

Автори [7] дослідили мікроструктуру давніх

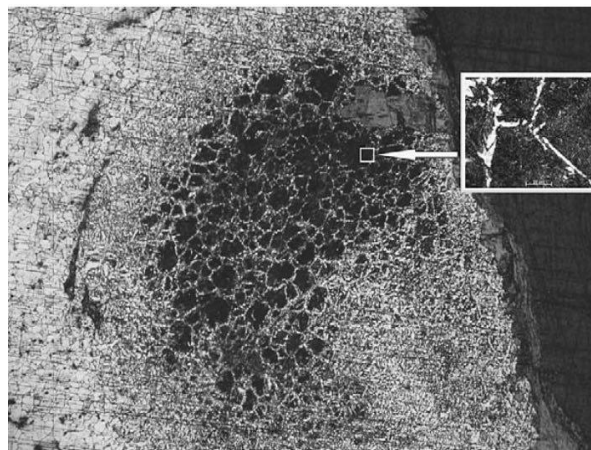


Рис. 1. Неоднорідність мікроструктури давнього виробу з заліза [7].

виробів на основі заліза за допомогою металографічного мікроскопа та виявили, що основною фазою є ферит (рис. 2). Феритна структура залізних археологічних знахідок пояснюється низьким вмістом в них вуглецю (0,02 %). Розподіл фаз у сплаві вказує на його гетерогенність сплаву – кристаліти розподілені нерівномірно.

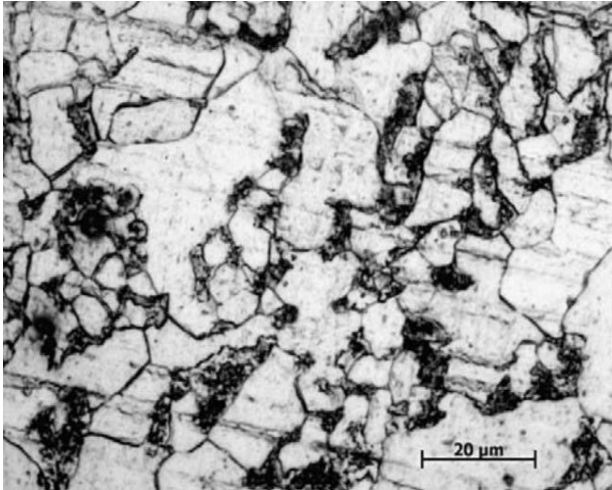
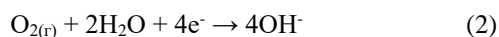
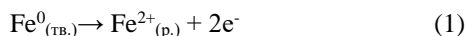
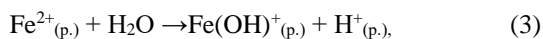


Рис. 2. Структура давнього залізного сплаву (феритна фаза - світлі поля) [7].

Зрозуміло, що мікроструктура сплаву та умови ґрунтового середовища мають вирішальний вплив на склад продуктів корозії. Ґрунтова корозія проходить за електрохімічним механізмом. Анодні процеси розчинення заліза відбуваються на поверхні металу (схема 1). У водних розчинах з рН > 4 катодні процеси відбуваються за схемою 2. При низьких концентраціях кисню атоми заліза набувають переважно ступінь окиснення +2, а катіони Fe⁺² акумулюються на поверхні металу у гідратованій формі, координуючи шість молекул води [Fe(H₂O)₆]²⁺ [8].



Асоційовані навколо катіонів заліза молекули води спричиняють їх гідроліз (1.3) та локальне пониження рН середовища:



У присутності невеликих кількостей кисню частина катіонів Fe²⁺ окислюється до Fe³⁺. Катіони Fe³⁺ гідратуються з утворенням аквакомплексу [Fe(H₂O)₆]³⁺, який в свою чергу теж може гідролізуватись. В таблиці 1 наведені продукти гідролізу аквакомплексних катіонів заліза.

Нерозчинний ферум (II) гідроксид утворюється при рН > 6 і досягає найменшої розчинності при рН = 11. За присутності в ґрунті карбонат- та фосфат йонів продукти корозії містять сидерит FeCO₃, або віваніт Fe₃(PO₄)₂·8H₂O. У ґрунтах, які багаті на органічні речовини, в продуктах корозії переважає сидерит. В результаті окиснення ферму (II) утворюються проміжні сполуки, наприклад, магнетит

Fe₃O₄ та сполуки феруму (III):гідроксид та оксигідроксиди. Свіжоутворений Fe(OH)₃ має аморфну структуру, але з часом він трансформується в кристалічні оксигідроксиди, зокрема, першим утворюється лепідокрокіт γ-FeO(OH), який перетворюється в більш термодинамічно стабільний гетит α-FeO(OH). В присутності йонів Cl⁻ утворюється акаденіт β-FeO(OH) та хлорпохідні Fe₂(OH)₃Cl. Оксигідроксиди заліза (III) мають гіршу розчинність порівняно з гідроксидом заліза (II) [10].

Таблиця 1.

Склад продуктів гідролізу аквакомплексних катіонів заліза за різних значень рН середовища [9].

Продукти гідролізу [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺		Продукти гідролізу [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	
Fe ²⁺	рН	Fe ³⁺	рН
[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	< 9	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺	< 2
Fe(OH) ⁺	9 - 10	Fe(OH) ²⁺	2 – 3,5
Fe(OH) ₃ ⁻	> 10	Fe(OH) ₂ ⁺	3,5 – 8,5
Fe(OH) ₄ ²⁻		Fe(OH) ₄ ⁻	> 8,5

Для вивчення структури корозійної системи автори [11] використали спеціальну методику. Після вилучення з ґрунтового середовища залізні артефакти просували у вакуумній сушильній шафі для видалення залишків води та покривали епоксидною смолою. Потім зразок розрізали для отримання поперечного перерізу, з якого знімали тонку шлівку товщиною не більше 50 мкм та досліджували структуру шарів методом мікро-Х-променевої дифракції, спектрометрії та електронної мікроскопії. Було встановлено, що корозійна система залізних артефактів має подібну структуру і складається з наступних шарів (рис. 3):

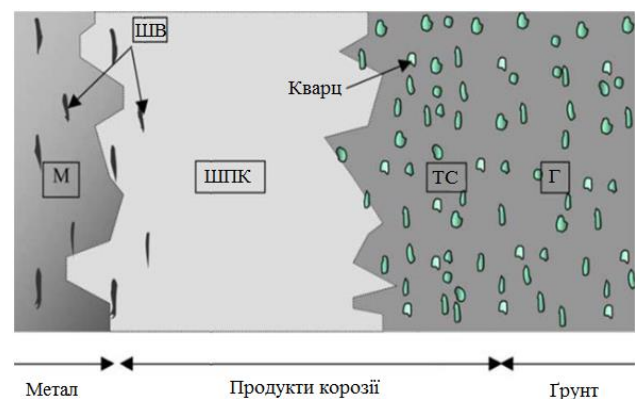


Рис. 3. Схематичне зображення корозійної системи залізного артефакту, що знаходиться в ґрунті: М – метал, ШВ – шлакові включення; ШПК – шар продуктів корозії; ТС – трансформоване середовище; Ґ – ґрунт [11].

- металічна поверхня (М), яка може містити шлакові включення (ШВ);
- шар продуктів корозії (ШПК), який складається з оксидів, оксигідроксидів, хлоридів та/або карбонатів. Ця фаза має кристалічну будову і є більш щільною, ніж наступний шар і також може

містити шлакові включення;

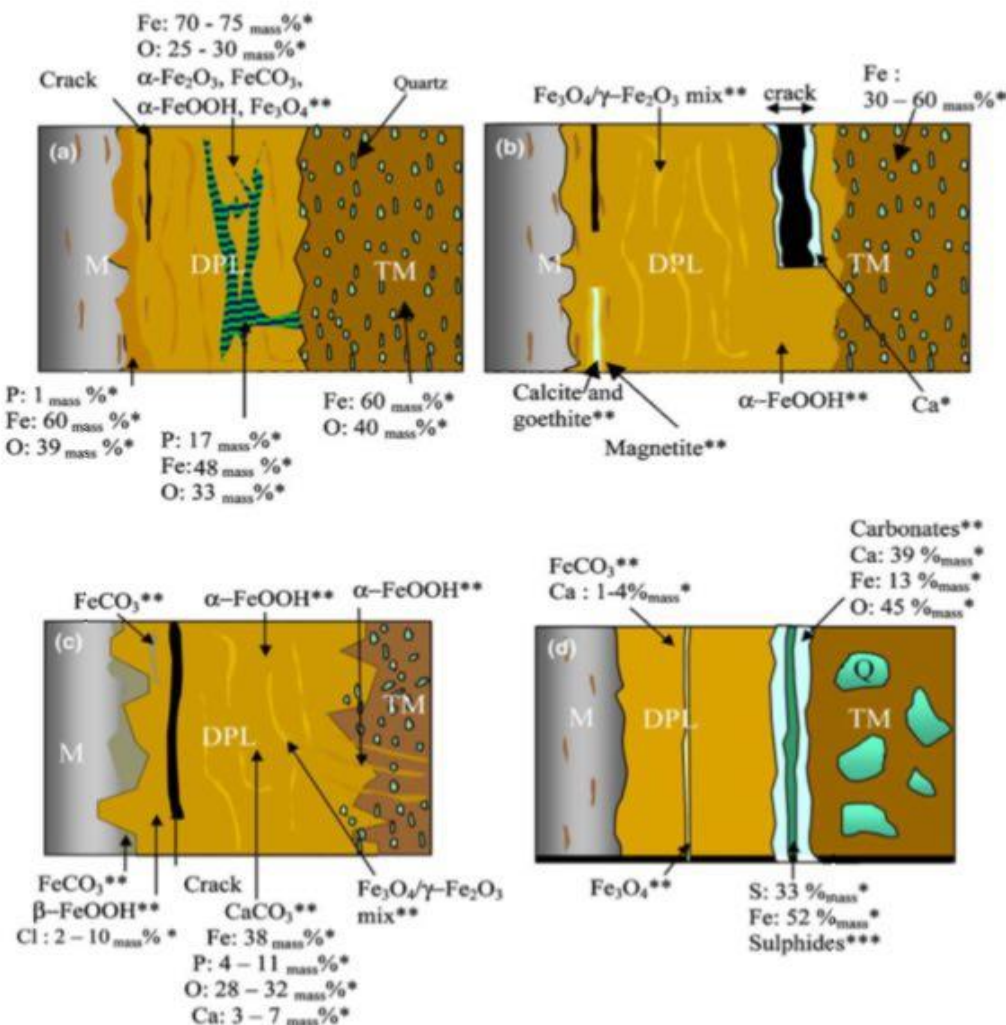
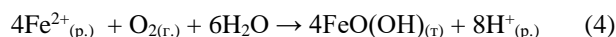


Рис. 4. Схематичне зображення ШПК отримане з використанням X – променевої дифракції та Раманівської спектроскопії [11, 12].

- транзитна зона між ШПК та ґрунтом, яка містить продукти корозії і маркери ґрунту, наприклад, зерна кварцу. Цей шар називають зоною трансформованого середовища (ТС). Поверхня між ШПК та ТС вказує на початковий розмір та форму артефакту, яка змінилася під час корозії;

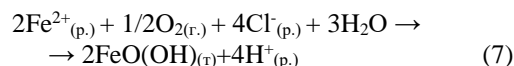
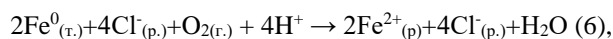
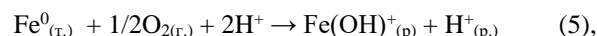
- шар ґрунту (Г), де не виявлено продуктів корозії.

Склад ШПК змінюється відповідно до складу ґрунтового середовища (рис. 4).

1.1.2. Склад продуктів атмосферної корозії

У щойно вилучених з ґрунту і непросушених археологічних об'єктів пори в продуктах корозії заповнені ґрунтовым розчином, що містить катіони Fe^{2+} , FeOH^+ , H^+ , аніони Cl^- . При висиханні археологічної знахідки хлориди, які містяться в порах і каналах корозійних шарів, кристалізуються і чинять тиск на стінки пор в матеріалі, що призводить до їх розтріскування і руйнування. Внаслідок цього забезпечується активний доступ кисню до внутрішніх корозійних шарів та до поверхні металічного заліза. Раптовий доступ кисню окисляє іони Fe^{2+} з утворенням оксигідроксидів заліза [13]:

При цьому зростає кислотність та активізується корозія неушкодженого металічного ядра:



Вирішальним фактором у цьому корозійному процесі є те, що йони Cl^- утворюють розчинні солі з йонами заліза Fe^{2+} і саме ця розчинність дозволяє продовжувати процес за схемою 6 та 7. Утворення оксигідроксидів заліза значно ускладнює процеси корозії. Збільшення їх кількості викликає напруження в корозійних шарах на металі, що призводить до виникнення тріщин та інших ушкоджень, які сприяють подальшому доступу кисню та посиленню корозійного процесу [13, 14].

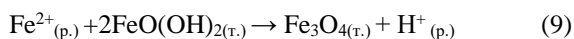
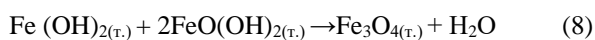
Лабораторні дослідження окислення та гідролізу FeCl_2 виявили, що при низьких концентраціях йонів Cl^- утворюється осад гоетиту $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ та або лепідокрокіту $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$, а при високих

концентраціях йонів Cl^- -акагеніт $\beta\text{-FeO(OH)}$. Оскільки акагеніт містить в своїй структурі йони Cl^- автори [15] запропонували для нього репрезентативну хімічну формулу $\text{FeO}_{0.833}(\text{OH})_{1.167}\text{Cl}_{0.167}$, що відображає присутність хлору в кристалічній структурі. Також в атмосфері вуглекислого газу може утворюватись чукановіт $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

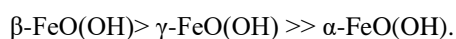
Одним із візуальних симптомів того, що на вилученому з ґрунту залізі в повітряному середовищі відбувається активна корозія, є утворення на поверхні артефакту вологих бульбашок кислої рідини (так зване «потіння» заліза), або сухих, порожнистих червоних сферичних лусочок на поверхні артефакту. «Потіння» пояснюється гігроскопічною природою хлоридів заліза, які, залежно від відносної вологості повітря, утворюють ряд кристалогідратів з різною кількістю молекул води в своїй структурі. Наприклад, за відносної вологості повітря нижче 20 % хлорид заліза (II) існує у вигляді жовтих кристалів $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а за вологості 20 – 55 % - у вигляді зелених кристалів $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. За високої відносної вологості, ці солі поглинають воду, розчиняються і утворюють вологі крапельки оранжевої рідини, навколо якої осаджуються оксигідрокси заліза, створюючи каркас зі сферичних лусочок [16].

Оскільки присутність Cl^- є одним з найважливіших чинників протікання атмосферної корозії залізних артефактів, то слід зупинитися на перетвореннях, які відбуваються при трансформації акагеніту, що утворюється лише за присутності йонів Cl^- та вміщає їх у своїй кристалічній ґратці. В основному, акагеніт утворюється на археологічному залізі після потрапляння в кисневмісне середовище і за високої вологості повітря може виділяти йони Cl^- , посилюючи таким чином корозійні процеси [17].

Хоча хлор не можна вимити зі структури акагеніту, проте протікання деяких реакцій сприяє перетворенню акагеніту $\beta\text{-FeO(OH)}$ в гетит $\alpha\text{-FeO(OH)}$ або магнетит Fe_3O_4 , з вивільненням йонів Cl^- . При кімнатній температурі в цих реакціях бере участь вода. Крім того, будь-який з оксигідроксидів заліза може реагувати з іонами Fe^{2+} або з Fe(OH)_2 , утворюючи магнетит:



Лабораторні дослідження показали, що $\alpha\text{-FeO(OH)}$, $\beta\text{-FeO(OH)}$ та $\gamma\text{-FeO(OH)}$ реагують з Fe(OH)_2 , утворюючи Fe_3O_4 в наступній послідовності:



Отже, хлор, що потрапив у новоутворений акагеніт, буде виділятися при перетворенні його в гетит або магнетит [18].

1.2. Способи очищення артефактів

Існує чотири підходи до очищення прокородованих залізних артефактів:

- механічне очищення для видалення проявів зовнішньої корозії;
- хімічне очищення для видалення продуктів корозії.
- електрохімічне очищення для зменшення інтенсивності корозії та видалення продуктів корозії;
- термічне очищення.

На сьогодні традиційні методи очищення доповнені лазерним очищенням металів. Імпульси високоенергетичного лазерного світла спрямляють на поверхню металу, спричиняючи її швидке нагрівання, розклад продуктів корозії та їх виділення відбувається завдяки ефекту лазерної абляції. Часто для отримання найкращих результатів використовують поєднання кількох способів очищення [19].

1.2.1. Механічна очистка

З археологічного залізного предмету важко видалити тверду, зовнішню корозію без ризику пошкодити артефакт, який може бути досить крихкий. Одним з традиційних методів є використання роторних шліфувальних машин, які за принципом дії подібні до стоматологічних бормашин. Вібраційні голкові зонди (віброінструменти) – також використовується для очищення від корозії дрібних предметів. Більш делікатний підхід полягає у використанні повітряно-абразивних машин, де невеликий потік стисненого повітря, що містить абразивний порошок, спрямований на кородовану поверхню [20].

1.2.2. Електролітична та електролізна очистка

Електролітичним способом (електролізом) можуть бути очищені археологічні та музейні залізні предмети, які мають досить масивне металеве ядро. Наявність ядра встановлюється за допомогою магніту, рентгенівським методом, механічним зішкрабуванням оксидів з невеликої ділянки поверхні, а також за питомою масою. Залежно від способу застосування постійного струму розрізняють анодне і катодне видалення ржі. Анодне очищення заліза, широко застосовують в промисловості, а при реставрації музейних та археологічних предметів слід застосовувати катодне очищення, яке є менш агресивним до залізного ядра. В якості електроліту використовують 5 – 10 % розчин NaOH , 0,5 М розчин NaCl , розведений розчин Гарісона ($0,35\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + 0,005\% \text{NaCl}$), суміш 0,5 М NaCl і 0,05 М NaHCO_3 . В якості допоміжного електрода, крім нержавіючої сталі, може бути використане і листове залізо. Електроліз ведуть при напрузі 4 - 6 В та силі струму 0,5 - 2 А. Процес очищення триває від декількох хвилин до декількох днів в залежності від товщини корозійного шару. При проходженні струму на виробі-катоді створюються умови для процесу відновлення і залізо з вищим ступенем окиснення відновлюється до нижчих ступенів окиснення. Великогабаритні предмети можуть бути очищені без занурення в електролізерну ванну. На предмети накладають шар лігніну і змочують 10 %-ним розчином лугу. На шарі лігніну розміщують тонкі

листи свинцю, які підключають до аноду джерела постійного струму, а сам предмет - до катода [21].

Катодний спосіб видалення продуктів корозії здійснюють без використання зовнішнього джерела електричного струму. Для цього складають електрохімічну систему з металевго артефакту, який треба очистити, та металу з більш електронегативним потенціалом, у порівнянні з артефактом, та електроліту. Процеси, що відбуваються на металі при цьому способі, не відрізняються від процесів очищення при подачі струму від зовнішнього джерела струму. Цей процес є більш лагідним способом, що застосовується для очищення археологічного металу у випадку відсутності металічного ядра. В якості анодного металу використовуються цинк або алюміній у вигляді гранул, стружки, порошку або фольги. Як електроліт використовують 5% розчин лугу або 10% розчин сірчаної кислоти. Предмети кладуть в залізу або термостійку скляний посуд, засипають гранульованим металом та заливають електролітом [22].

Після повного видалення іржі електролітичним або електрохімічним способами поверхню металевго предмета знаходиться в активному стані, що призводить до дуже швидкого утворення свіжої іржі рудого кольору. Тому міжопераційний час зберігання повинен бути зведений до мінімуму. Зменшує швидкість утворення свіжої іржі змочування предмета 5 % розчином нітриту натрію [23].

1.2.3. Хімічна очистка

Хімічний спосіб очищення дозволяє видалити всі продукти корозії заліза, тому застосовується для предметів з масивним металевим ядром і поверхневими корозійними шарами. Перед хімічним очищенням предмет слід очистити механічно, а після очищення і промивання - змочити розчином нітриту натрію [24].

Одним з найбільш безпечних хімічних способів очищення є очищення композиціями, що містять фосфорну кислоту, яка утворює малорозчинні вторинні і третинні фосфати заліза, здатні захищати поверхню від подальшого руйнування. Автори [25] наводять наступний склад композиції в об'ємних %: ортофосфатна кислота – 46 %, бутиловий спирт -3,7 %, дистильована вода - 50,3 об.%, інгібітор корозії заліза в ортофосфатній кислоті, наприклад, метилетилкетон - 0,1 %. Спирт полегшує проникнення розчину в іржу, в її пори і тріщини. Для хімічного очищення також використовують інгібовану сульфатну кислоту – 10 % розчин сульфатної кислоти з додаванням 10 г/л тіокарбаміду або бензотриазолу. Після видалення ржавчини предмет слід ретельно промити в проточній воді, а залишки кислоти нейтралізувати 1 % розчином соди.

Багато композицій для хімічної очистки металевих предметів від продуктів корозії розроблено на основі органічних кислот. Щавлева, лимонна трихлороцтова кислоти повільно розчиняють продукти корозії заліза. При обробці 5 % розчином лимонної кислоти в якості інгібітора використовується 0,08 % катаміну (алкілдиметилбензиламоній хлорид) або 0,04 %

каптаксу (2-меркаптобензотриазол) [26]. Лимонна кислоту нейтралізують аміаком до рН = 3 - 4 та додають, як інгібітор, 0,01 % каптаксу. Автори [27] пропонують видалити продукти корозії розчином наступного складу: 5 % розчин щавлевої кислоти, змішаний з 20 % розчином цитрату амонію в співвідношенні 1:1.

Вироби з чорних металів можна очищати 10 % розчином етилендіамінтетраоцтової кислоти (Трилон Б), яка переводить в розчинний стан не тільки сполуки заліза, а й нерозчинні карбонати, які є супутниками продуктів корозії залізних артефактів [28].

Для очищення великогабаритних предметів або для видалення місцевої корозії використовують пасти, в яких будь-який хімічно стійкий матеріал просочений готовим розчином для видалення ржі. В якості наповнювача використовують вату, фільтрувальний папір, лігнін, тирсу тощо. Іноді таку пасту потрібно наносити кілька разів, попередньо видаливши відпрацьовану. Автори [29] рекомендують наступний склад антикорозійної пасти: 100 г цинк ортофосфату або еквівалентна кількість оксиду цинку і ортофосфорної кислоти, 2 г натрій нітрату; 6 г натрій фториду і тальк або попередньо залитий для набрякання водою полівініловий спирт.

III. Результати та обговорення

3.1. Стабілізація хімічного стану поверхні артефактів

Після очищення, будь-яким способом, поверхня предмету знаходиться в активному, тобто реакційно здатному стані, що може призвести до повторного утворення продуктів корозії. Головною метою етапу стабілізації є вилучення йонів хлору та солей, які зазвичай утворюються після електролітичної та хімічної очистки.

Найбільш поширеним, проте не найефективнішим способом видалення йонів Cl^- , є вимивання в дистильованій воді з періодичним нагріванням - метод Органа. Процес промивання у воді досить тривалий, наприклад, масивні предмети з товстим шаром продуктів корозії можуть промиватися протягом декількох місяців. Для контролю процесу важливо періодично проводити якісне визначення хлоридів аргентум нітратом [30].

Катодне відновлення у воді є більш ефективним знесольовальним процесом порівняно з вимочуванням у воді. Під дією електричного поля негативно заряджений іон хлору переміщується до позитивно зарядженого електроду. Таким чином, при підключенні предмета до негативного полюсу джерела струму, а до допоміжного електроду – до позитивного починається процес знесолення. Залізні артефакти, обгорнуті металевго сіткою та фільтрувальним папером, який слугує напівпроникною перегородкою для хлоридів, поміщають у ємність з водопровідною водою. Як анод використовують свинцеву пластину. Густина струму 0,1 А/дм². У міру випаровування в ванну додають

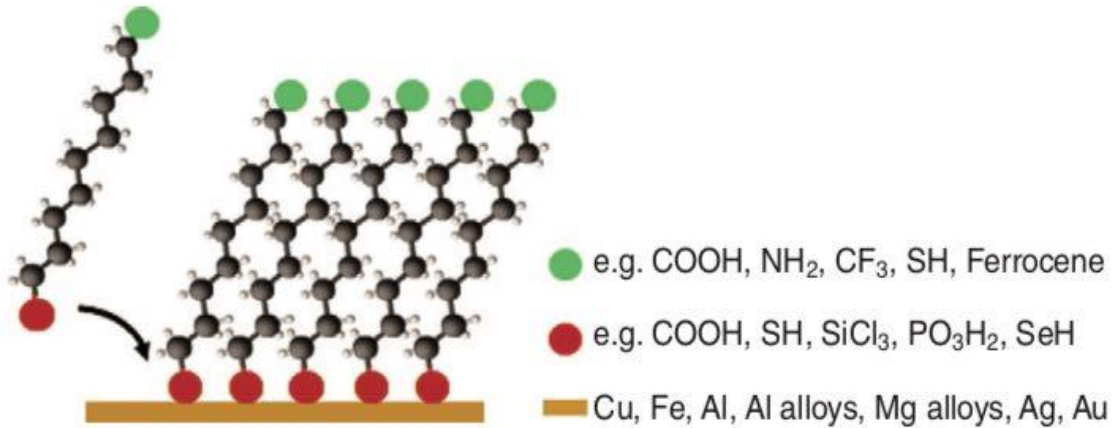


Рис. 5. Схематичне зображення захисного самозбірного моношару на поверхні металу [37].

дистильовану воду [31].

Лужне промивання за допомогою 2 % розчину їдкого натру скорочує час знесолення завдяки більшій активності іона OH⁻, яка дозволяє йому краще проникати в продукти корозії [32].

Для стабілізації археологічного залізного предмета можна використати розчин таніну, рН якого понижують до 2 за допомогою ортофосфатної кислоти (100 мл 80 % розчину кислоти на 1 л розчину). Таке значення рН забезпечує кращу взаємодію оксидів заліза з дубильною кислотою. Спочатку вологий предмет декілька разів змочується кислим розчином таніну, а потім – кілька разів не підкисленим розчином таніну [33].

3.2. Захисні покриття для консервації артефактів

Захисні покриття, які використовуються для консервації історичних артефактів, повинні відповідати певним вимогам. Загалом вони повинні не втрачати своїх захисних властивостей протягом довготривалого періоду часу без необхідності у подальшій обробці. Захисні покриття не повинні змінювати оригінальний вигляд зразка, його колір і бути безпечними для людей та навколишнього середовища. Крім того, консерванти повинні діяти як бар'єри для кисню, вологи та забруднювачів атмосфери, зокрема йонів Cl⁻. Також вони повинні володіти високими адгезивними властивостями до риних, навіть повністю скородованих, поверхонь [34].

Для консервації археологічних предметів використовують лаки, смоли, воски, або їх суміші. В якості консервантів використовують розчин полівінілбутиралу в суміші бутилового та етилового спирту або толуолу та ізопропілового спирту у співвідношенні 1:1, поліетиленовий віск в ксилолі, епоксидний лак тощо [35].

Автори [36] застосовують в якості захисних покриттів електропровідні полімери, які в своєму складі містять різні гетероатоми та подвійні зв'язки. Найбільш вивченими системами є поліацетилен, політіофен, поліпірол, поліанілін, поліпарафенілен та поліфенілвінілен

Самозбірні моношари - це впорядковані та щільно

упаковані шари, утворені спонтанною адсорбцією органічних молекул на металічних поверхнях, як схематично зображено на рис. 5. Висока стабільність та організованість шарів зумовлені хімічним зв'язком між головною групою (наприклад, тіолом, дисульфідом, фосфонатом, карбоксилатом) та твердим субстратом із ван-дер-ваальсовою взаємодією між алкільними ланцюгами хвостової групи [37].

Оскільки слабкі карбоксильні кислоти та їх похідні проявляють властивості інгібіторів корозії, авторами [38] запропонована можливість застосування даних кислот для технології самозбірних моношарів. Здатність аніонів монокарбонових кислот зв'язуватися з покритими оксидами металевими поверхнями все частіше застосовується з метою замінити екологічно шкідливі традиційні методи. Загальновідомо, що негативно заряджена карбоксильна група реагує з позитивно зарядженою поверхнею металу, утворюючи карбоксилатні зв'язки [39]. Корозійна стійкість таких покриттів зростає з довжиною алкільного ланцюга і демонструє хорошу ефективність протягом дуже тривалих періодів часу. Поляризаційні дослідження артефактів з покриттям моношаром карбоксильних кислот чітко показують, що шар стійкий до присутності йонів Cl⁻, а захисний ефект є досить тривалим. Довжина вуглеводневого ланцюга також має значний вплив на пригнічення корозії. Деякі автори пояснюють захисний ефект карбоксилатів з довгим вуглецевим ланцюгом, гідрофобним характером органічної плівки, яка помітно знижує змочуваність і перешкоджає потраплянню агресивних речовин на поверхню металу [40].

Останнім часом застосовують новітні технології, які поєднують технологію покриття провідними полімерами та технологію самозбірних моношарів (рис. 6).

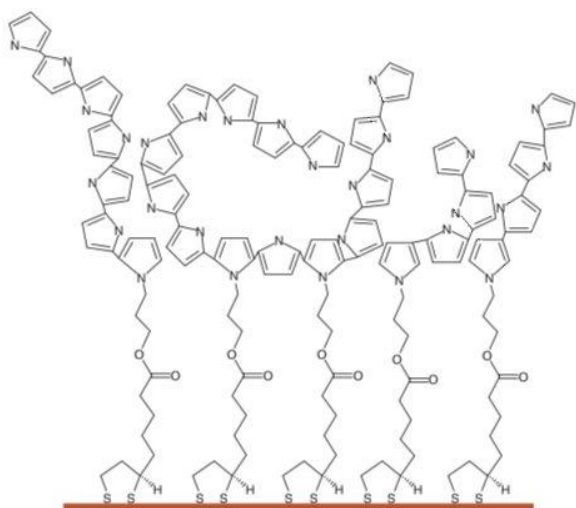


Рис. 6. Схематичне зображення плівки поліпіролу, яка модифікована самозбірним моношаром піролліпоєвої кислоти [40].

Висновки

В результаті аналізу літературних джерел встановлено, що залізні історичні артефакти піддаються як ґрунтовій так і атмосферній корозії. Основними продуктами їх корозії є оксигідроксиди заліза. Аніони Cl^- , вбудовуються в кристалічну ґратку акагеніту та сприяють прискоренню корозійних процесів. Застосування інгібіторів корозії та створення захисних антикорозійних покриттів на основі екологічно безпечних матеріалів є важливим етапом у відновленні та збереженні залізних історичних пам'яток.

Рібун В.С. – к.т.н., лаборант хіміко-аналітичної лабораторії;

Миронюк І.Ф. – професор, д.т.н., професор кафедри хімії;

Рошко Ю. – студентка четвертого курсу кафедри хімії.

- [1] Philip A. Schweitzer. Fundamentals of Corrosion: Mechanism, Causes, and Preventative Methods (Published by Taylor and Francis Group, LLC, 2010).
- [2] Research Opportunities in Corrosion Science and Engineering. (Published by National Academies Press. Washington, D.C.).
- [3] M. Jurkama, M. Pandey, P. Angell, D. Munson, CNL Nuclear Review 7(1), 85 (2018); <https://doi.org/10.12943/CNR.2016.00020>.
- [4] M.S. Polutrenko, L.Y. Poberezhnyy, L.Y. Stanetskiy, Bull. Of Ternopilj National University 80(4), 34 (2015).
- [5] X. Houetal. IOP Conference Series Earth and Environmental Science 108(2), 22 (2018); <https://doi.org/10.1088/1755-1315/108/2/022037>.
- [6] K.M. Darian et al., JurnalTeknologi 77(1), 205 (2015); <https://doi.org/10.11113/JT.V77.4222>.
- [7] O.N.Tsybul'skaya et al., Bull DVORAN B 2, 62 (2014).
- [8] L. Selwyn, Proceedings of Metal 1, 294 (2004).
- [9] M.A. Blessa et al., Coordination Chemistry Reviews. 196(1), 31 (2000); [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00005-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00005-3).
- [10] M. Shaheb et al., Applied Geochemistry 25(12), 1937 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.010>.
- [11] G. Pingitore et al., Journal of Cultural Heritage 16(3), 371 (2015).
- [12] F. Mercier-Bion et al., Corrosion Science, 137, 98 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.028>.
- [13] I.Y. Buravlev et al., Conservation of iron archeological objects. Monograph (M, LLC "Publishing Center RIOR", 2019).
- [14] S. Reguer, P. Dillman, F. Mirambet, Corrosion Science 49(6), 2726 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.11.009>.
- [15] K. Stahl et al., Corrosion Science 45(11), 2563 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00078-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00078-7).
- [16] L.S. Selwyn, P.J. Sirois, V. Arguopoulos, Studies of Conservation 44(4), 217 (1999).
- [17] O.M. Lemine, Advances in Materials Science and Engineering 32, 1 (2014).
- [18] A. Yamamoto, Surface Magnetizm of $\alpha - FeO(OH)$ and $\beta - FeO(OH)$ by Mossbauer Spectroscopy 63(1), 176 (1994).
- [19] Laser Cleaning of Oxidies Metallic Materials role of the optical properties of the oxides films. Proc. SPIE. Laser Techniques and Systems in Art Conversation 4402, 234 (2001).
- [20] T. Palomar, Applied Surface Science 387, 118 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.06.017>.
- [21] P. Letardi, Corrosion and Conversation of Cultural Heritage Metallic Artefacts. Chapter, Electrochemical measurements in the conversation of metallic heritage artefacts: an overview 7, 126 (2013); <https://doi.org/10.1533/9781782421573.2.126>.
- [22] C.M. van Genuchten, Electrochimica 286(1), 324 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.08.031>.
- [23] L.M.E. Nasanen et al., The Journal of Supercritical significance 79, 289 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.033>.
- [24] F. Kergourlay et al., Corrosion Science 53(8), 2474 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.04.003>.
- [25] S. Grousset et al., Corrosion Science 112, 264 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.07.022>.
- [26] E. Rocca et al., Electrochimica Acta 316, 219 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.107>.

- [27] E. Cano, D. Lafuente, Corrosion and Conversation of cultural Heritage Metallic Artefacts. 7 Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts 26, 570 (2013); <https://doi.org/10.1533/9781782421573.5.570>.
- [28] E. Rocca, F. Mirambet, Corrosion of Metallic Heritage Artefacts, Chaper, Corrosion inhibitors for metallic artifact: temporary protection 18, 308 (2007); <https://doi.org/10.1533/9781845693015.308>.
- [29] M. Chellouli et al., Electrochimica Acta 204, 50 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.015>.
- [30] E. Mohammed, M. Keersmaecker, A. Adriaens, Progress in Organic Coatings 101, 225 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.011>.
- [31] S. Reguer et al., Corrosion Science 51(12), 2795 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.012>.
- [32] D. Watkinson, M. B. Rimmer, F. Kergouray, Alkaline desalination techniques for archaeological iron. Corrosion and Conversation of Cultural Heritage Metallic Artefacts. Chapter 19, 407 (2013); <https://doi.org/10.1533/9781782421573.5.407>.
- [33] L. Ta-Kang, S. Haw-Yang, T. Chung-Ning. Desalination 326, 10 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.07.003>.
- [34] D. Ashkenazi, Corrosion Science 123, 88 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.04.007>.
- [35] L. Blahova, Journal of Cultural Heritage 42, 28 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.09.001>.
- [36] L.M. Abrantes, A.L. Melato, Corrosion and Conversation of Cultural Heritage Metallic Artefacts Chapter 23, 518 (2013); <https://doi.org/10.1533/9781782421573.5.518>.
- [37] M. Cieslik, K. Engvall, J. Pan, A. Kotarba, Corrossion. Science 53, 296 (2011); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.034>.
- [38] C. Liu, Advanced Materials 19, 3783 (2007); <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200701709>.
- [39] W. Li et al., Journal of Microelectromechanical Systems 19, 735 (2010); <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2010.2049985>.
- [40] H. Ko, European Polymer Journal 68, 36 (2015); <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.016>.

V.S. Ribun¹, I.F. Myronyuk², Y. Roshko²

An overview of Modern Ways of Cleaning from Rust and Preservation of Iron Historical Artefacts

¹Chemical-analytical laboratory of the PJSC "Ukrnafta", 3-5 Nestorivsky lane, Kyiv, 04053, Ukraine ribun.vika@gmail.com

²Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 57 Shevchenko str, Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, myrif555@gmail.com

This overview focused on the recent advances in rust cleaning and conservation of iron-based historical artefacts. Archaeological iron artefacts undergo various forms of corrosion, including soil and atmospheric. In general the main corrosion products are goethite α -FeO(OH), acaganeite β -FeO (OH), lepidocrocite γ -FeO (OH), magnetite Fe₃O₄, siderite FeCO₃, vivanite Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O, etc. A number factors contribute to the process corrosion, but Cl⁻ anion embedded in the crystal lattice of acagenite is crucial. It has been considered corrosion product removers from the artefact surface, and found out that all of them should contain inhibitors slowing down the interaction of the artefact iron core with acids. Organic acids, in particular citric, maleic and acetic acids are considered to be non-aggressive and environmental-friendly. After removing corrosion product layer, iron historical heritages are affected by atmospheric corrosion thus stabilizing substances and protective coatings must be applied. The most common protectors are tannin-iron complex compounds, which provide an anti-corrosion coatings and prevent further destruction of artefacts. Preservation of iron-based historical artefacts with synthetic polymer waxes, resins and synthetic polymers is thought to be promising.

Key words: corrosion, artefact, protective coating, inhibitor.