

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.Г. БУРШНЕВА

РЕСТАВРАЦИЯ МУЗЕЙНОГО МЕТАЛЛА

Основы материаловедения и общая методология

Учебно-методическое пособие



КАЗАНЬ

2022

УДК 069(075.8)

ББК 79.1я73

Б91

*Печатается по рекомендации учебно-методической комиссии
Института международных отношений
Казанского (Приволжского) федерального университета
(протокол № 8 от 27 апреля 2022 г.)*

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент кафедры реставрации наследия
Института международных отношений Казанского (Приволжского)
федерального университета **Е.Ф. Шайхутдинова**;
заведующий лабораторией научной реставрации
драгоценных и археологических металлов

Отдела научной реставрации и консервации Государственного Эрмитажа,
художник-реставратор высшей категории **И.К. Малкиель**

Буршнева С.Г.

Б91 Реставрация музейного металла. Основы материаловедения и общая методология [Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / С.Г. Буршнева. – Электронные текстовые данные (1 файл: **5,99 Мб**). – Казань: Издательство Казанского университета, 2022. – 241 с. – Системные требования: Adobe Acrobat Reader. – URL: <http://>. – Режим доступа: Электронный архив Научной библиотеки имени Н.И. Лобачевского КФУ. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-00130-623-8

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки 50.00.00 «Искусствознание» и 54.00.00 «Изобразительное и прикладные виды искусства».

Данное пособие предназначено для аудиторной и самостоятельной работы студентов с целью изучения обобщенного отечественного и зарубежного опыта реставрации археологических и этнографических музейных предметов из металла.

УДК 069(075.8)

ББК 79.1я73

ISBN 978-5-00130-623-8

© Буршнева С.Г., 2022

© Издательство Казанского университета, 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов ВУЗов, обучающихся по направлениям по направлениям подготовки 50.00.00 «Искусствоведение» и 54.00.00 «Изобразительное и прикладные виды искусства». Данное пособие предназначено для аудиторной и самостоятельной работы студентов с целью изучения обобщенного отечественного и зарубежного опыта реставрации археологических и этнографических музейных предметов из металла. Пособие предназначено для студентов, специализирующихся на изучении методов исследования и практической реставрации предметов декоративно-прикладного искусства из металла.

Пособие состоит из трех разделов. В первом разделе излагаются основные сведения по структуре и свойствам металлов и сплавов с акцентом на памятники декоративно-прикладного искусства из металла, разбираются основные химические и физические свойства металлов. Во втором разделе дается характеристика коррозионных процессов, имеющих место на музейных памятниках из металла, рассматриваются основные виды и типы коррозии, специальный акцент делается на характеристике коррозионных образований на археологических и этнографических памятниках. Третий раздел учебного пособия посвящен вопросам общей методологии реставрации предметов декоративно-прикладного искусства из металла.

ВВЕДЕНИЕ

Жизнь музейных предметов в чем-то можно сравнить с человеческой – когда-то они родились под руками мастера, потом пережили годы юности и зрелости, и уже в пожилом почтенном возрасте обрели свой покой в музейных коллекциях. Поэтому и относиться к ним надо как к почтенным, любимым и уважаемым друзьям, в силу своего возраста испытывающим определенные трудности со здоровьем. И чтобы как можно дольше эти друзья могли оставаться с нами, жизненно необходимо правильно поставить диагноз и выбрать соответствующий метод лечения. А иногда приходится ограничиться только поддерживающей терапией, если болезнь предмета зашла слишком далеко. Именно это и является первоочередной и, наверное, самой сложной задачей музейного доктора – реставратора: обследование и постановка правильного диагноза. Только после этого можно приступать к самому лечению – реставрации.

Работу реставратора можно разделить на несколько этапов. *Первый этап* – уже упомянутые обследование и диагностика предмета. На этом этапе не подразумевается какое-либо вмешательство в структуру предмета, допускаются только визуальное и инструментальное обследование, отбор проб и проведение лабораторных анализов, пробные расчистки и тщательная фиксация состояния сохранности предмета в виде описаний, фотографий, эскизов, диаграмм и пр. По результатам обследования реставратор должен сделать общий вывод по состоянию сохранности предмета и предложить план реставрационных мероприятий, который, как правило, утверждается ре-

ставрационным советом музея. Во избежание ошибки крайне не рекомендуется реставраторам приступать к работе без одобрения других реставраторов и владельца коллекции. Каждый, даже самый, на первый взгляд, незначительный исторический предмет является единственным в своем роде, и когда-нибудь его могут признать шедевром. Девизом этого этапа работ можно объявить «Внимание».

Второй этап – непосредственно реставрационная работа. И хотя общая программа работ составлена еще на этапе исследований, не стоит терять бдительности и во время самой реставрации. Каждый экспонат уникален в своем роде, поэтому требует индивидуального подхода и во время реставрации. Процесс никогда не должен выходить из-под контроля реставратора, даже если памятник просто проходит длительную обработку погружением в каком-нибудь растворе. Мы все люди, и никто из нас не застрахован от ошибки. Чем раньше мы заметим проявления этой самой ошибки, тем быстрее сможем что-то скорректировать и тем самым избежать непоправимых разрушений для памятника. Поэтому девизом второго этапа реставрации будет «Бдительность».

Про *третий этап*, не менее важный в работе реставратора, чем предыдущие два, почему-то вспоминают очень редко. Это периодический осмотр состояния сохранности отреставрированных предметов. Хотя многие могут считать, что осмотр хранений является работой хранителей музеев, мы бы все-таки позволили себе с этим не согласиться. Если продолжить нашу аналогию с человеческой жизнью, то предметам истории также нельзя вернуть молодость, как и старикам, и любое предпринятое лечение – лишь временная мера, болезнь и старость рано или поздно себя обязательно проявят снова. Как люди периодически должны проходить профилактический осмотр, чтобы диагностировать появляющееся заболевание на раннем этапе и избежать по мере возможности стрессового и дорогостоящего лече-

ния, так и музейные предметы должны периодически осматриваться, чтобы успеть вовремя принять меры и избежать непоправимых разрушений. И если серьезные повреждения памятника заметит любой человек, то диагностировать ранние признаки будущих разрушений может только квалифицированный реставратор. Следовательно, девиз третьего этапа реставрационных работ – «Контроль».

Итак, следуя основному принципу реставрации «Не навреди», применив на практике девиз «Внимание. Бдительность. Контроль» и вооружившись необходимыми знаниями в выбранной области реставрации, можно постепенно приступать к работе, конечно же, пройдя для начала соответствующий курс обучения и желательно под руководством более опытного реставратора. Настоящее учебно-методическое пособие рассчитано на то, чтобы дать минимум самых необходимых знаний по реставрации археологических и этнографических музейных предметов из металла.

РАЗДЕЛ I

СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Ломоносов М.В. определил металл как «светлое тело, которое ковать можно». По своей сути это определение верно и сейчас. До эпохи средневековья человечеству было известно всего семь металлов – медь, железо, серебро, золото, олово, свинец и ртуть. В наше время из ста восемнадцати известных элементов периодической системы Д.И. Менделеева девяносто шесть – металлы. Все металлы принято делить на черные и цветные. К черным металлам относятся железо и его сплавы. К цветным – все остальные.

Особенность строения металлических веществ заключается в том, что все они имеют кристаллическое строение, и построены из атомов, у которых внешние электроны слабо связаны с ядром. В определенных местах кристаллической решетки располагаются положительно заряженные ионы, а наружные свободные электроны создают внутри металла электронный газ, который беспорядочно движется во всех направлениях. Подобная слабая связь наружных электронов с ядром обуславливает химические и физические свойства металлов – наиболее характерные свойства металлов являются следствием их строения.

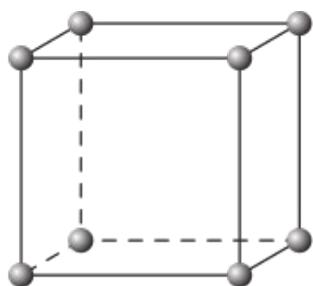
Глава 1

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

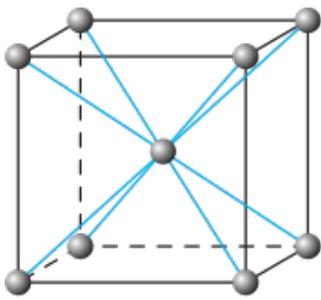
1.1. Типы кристаллических решеток

Расположение атомов в кристалле условно можно изображать различными схемами, но чаще всего в виде пространственных, так называемых элементарных кристаллических ячеек, многократным повторением которых можно воспроизвести пространственную кристаллическую решетку. *Кристаллическая решетка* – воображаемая пространственная сетка, в узлах которой располагаются ионы или молекулы вещества. *Элементарная кристаллическая ячейка* – наименьший фрагмент кристаллической решетки, дающий представление о строении вещества во всем объеме.

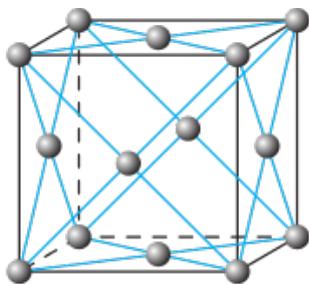
Несмотря на многообразие кристаллических форм, атомы металлов способны образовывать всего несколько типов кристаллических ячеек. Объясняется это тем, что, как и все самопроизвольно протекающие процессы в природе, атомы металла в своем новом состоянии стремятся к максимальной устойчивости, то есть к такому состоянию, при котором вся система при данных условиях обладала бы минимальным запасом внутренней энергии.



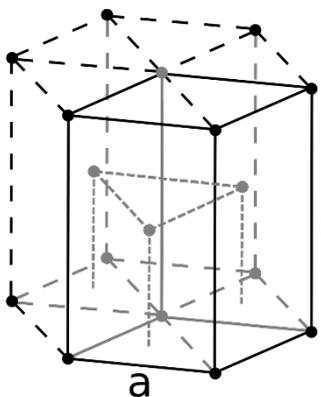
Простейшим типом кристаллической ячейки является *кубическая решетка*, в которой атомы двух соседних рядов располагаются непосредственно друг над другом. Фактически только один металл имеет такую решетку – *полоний*. В такой простой кубической решетке атомы уложены (упакованы) недостаточно плотно. Стремление атомов металла занять места, наиболее близкие друг к другу, приводит к образованию других типов решеток.



Кубическая объемно-центрированная решетка, характерна для α -железа. Эту структуру можно рассматривать как усложненный вариант первой – дополнительный атом располагается в центре куба. Если эту элементарную ячейку повторить многократно в пространстве, то получится, что два кристалла простой кубической решетки как бы взаимно проникают друг в друга таким образом, что угловой атом каждого кристалла оказывается в центре соседнего.



Кубическая гранецентрированная решетка характерна для свинца, γ -железа, α -олова (серого олова), алюминия, меди, никеля. В отличие от кубической объемно-центрированной ячейки, здесь дополнительные атомы располагаются не в центре куба, а в центре каждой грани куба. Как и в предыдущем варианте, атомы каждого второго ряда данного типа решетки располагаются над промежутками между атомами первого ряда. Но уже атомы третьего ряда располагаются не точно над атомами первого, а немного смещаются, не оказываясь ни над первым, ни над вторым рядом атомов.



Гексагональная плотноупакованная решетка характерна для титана и цинка. Атомы элементарной ячейки здесь располагаются в виде шестигранника, внутрь которого наполовину вставлен также шестигранник, три атома верхней плоскости которого находятся внутри шестигранной призмы. Другими словами, в данном типе решетки атомы каждого второго ряда располагаются над промежутками между атомами предыдущего ряда. Таким образом, третий ряд атомов оказывается точно над первым, четвертый – точно над вторым, и так далее.

Помимо указанных типов, ограниченное число металлов имеет другие типы решетки. Например, у β -олова (белого олова) кристаллическая решетка тетрагональная.

1.2. Аллотропические (полиморфные) превращения металлов

Ряд металлов в твердом состоянии при различных температурах имеет неодинаковое строение кристаллической решетки, то есть могут изменять свою кристаллическую систему. Процесс перехода при нагревании (охлаждении) одного вида кристаллической решетки в другой называют аллотропическим или полиморфным превращением, а кристаллические формы одного и того же элемента – полиморфными или аллотропическими модификациями. Аллотропические формы элемента принято обозначать греческими буквами: α , β , γ , δ и т.д.

Новые аллотропические формы образуются путем зарождения центров и роста кристаллов, аналогично кристаллизации из жидкого состояния. При аллотропических превращениях всегда происходит изменение объема металла. У железа изменяется предел растворимости углерода в зависимости от типа кристаллической решетки. Аллотропические превращения различных металлов имеют свои особенности.

Аллотропия олова

В обычных условиях олово существует в виде β -модификации (белое олово), устойчивой выше $+13,2$ °С. Белое олово – серебристо-белый, мягкий, пластичный металл с тетрагональной кристаллической решёткой. При охлаждении белое олово переходит в α -модификацию (серое олово) с кубической решёткой типа алмаза. Фазовый переход β -олова в α -олово сопровождается увеличением удельного объёма на 25,6 %, что приводит к рассыпанию олова в порошок. Соприкосновение серого олова и белого приводит к «заражению» последнего, то есть к ускорению фазового превращения β -олова в α -олово. Это явле-

ние получило название «оловянная чума». Одна модификация переходит в другую тем быстрее, чем ниже температура окружающей среды. При $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость превращений становится максимальной. Белое олово превращается в серое также под действием ионизирующего излучения.

Аллотропия железа

Ниже 911°C железо существует в форме α ; при 911°C объёмно-центрированная решетка α -железа переходит в гранецентрированную решетку γ -железа, которая при 1392°C вновь превращается в объёмно-центрированную δ -решетку. Таким образом, одна и та же решетка у железа (кубическая объёмно-центрированная) устойчива в двух интервалах температур. Превращение $\gamma \rightarrow \alpha$ сопровождается уменьшением компактности кристаллической решетки. Фактически железо при этом уменьшается в объеме на 1%. Однако же структурные изменения, вызванные даже этим незначительным изменением объема, имеют большое значение.

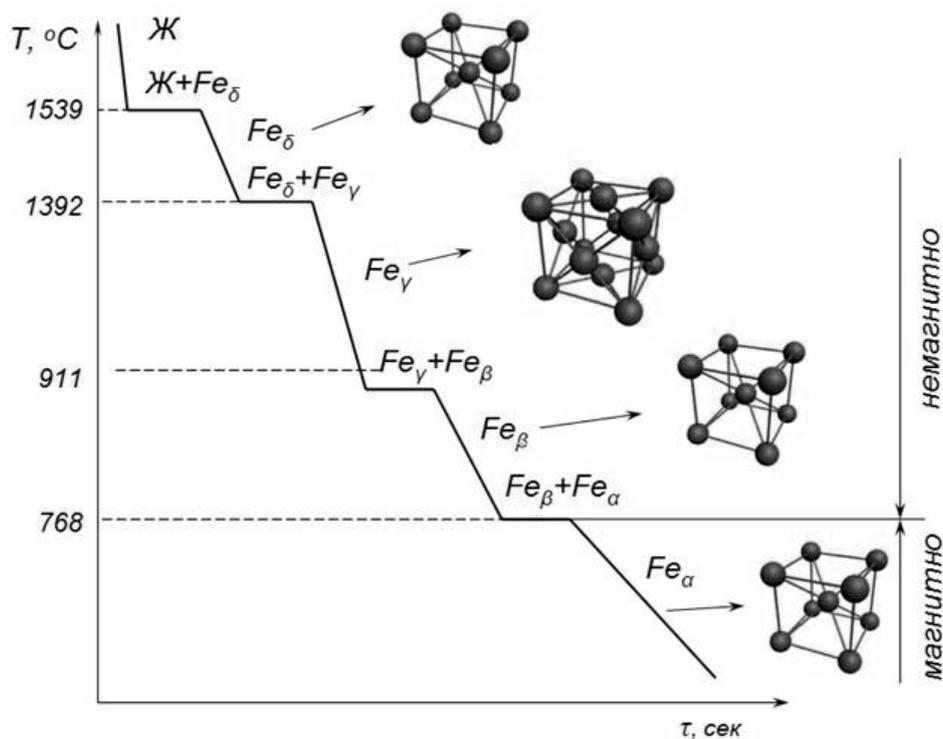


Рис. 1.1. Аллотропические превращения железа

При 768° получается остановка на кривой охлаждения, связанная не с перестройкой решетки, а с изменением магнитных свойств. Выше этой температуры α -железо немагнитно, ниже – ферромагнитно (рис. I.1).

Как уже упоминалось, растворимость углерода в железе непосредственно связана с его аллотропической модификацией. Высокотемпературное α -железо способно растворить всего до 0,08% углерода. В γ -железе в зависимости от температуры растворяется от 0,08 до 2,14% углерода. Максимальная растворимость углерода в α -железе при 727°C составляет всего 0,02%, а при комнатной температуре – 0,006%.

1.3. Кристаллизация металлов

Образование кристаллической решетки происходит при переходе металла из жидкого состояния в твердое. Процесс кристаллизации зависит от температуры и протекает по времени. Процесс кристаллизации жидкого металла состоит из двух стадий: а) образование зародышей или центров кристаллизации; б) роста кристаллов из этих центров (рис. I.2).

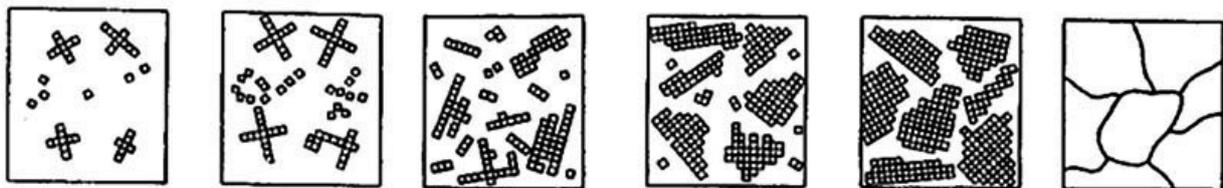


Рис. I.2. Схема образования зародышей и роста кристаллов

Сначала образовавшиеся кристаллы растут свободно и имеют более или менее правильную геометрическую форму. Затем при соприкосновении растущих кристаллов их правильная форма нарушается, так как в этих участках рост граней прекращается. Рост кристалла продолжается только в тех направлениях, где есть свободный доступ жидкого металла. В результате кристаллы, имевшие сначала

геометрически правильную форму, после затвердевания получают неправильную форму, их называют *кристаллитами* или *зернами*. Все зерна отличаются друг от друга тем, что кристаллическая решетка в каждом отдельно взятом зерне имеет ориентацию, отличную от других зерен. В общем случае ориентация кристаллической решетки в зерне случайна, с равной степенью вероятности может встретиться любая ориентация ее в пространстве.

Каждой температуре кристаллизации отвечает определенный размер устойчивого зародыша (случайной цепочки атомов минимального зародыша, способного к росту); более мелкие, если они и возникнут, то тут же растворятся в жидкости, а более крупные растут, превращаясь в зерна-кристаллы. Чем ниже температура относительно температуры ликвидус, тем меньший размер имеет устойчивый зародыш, тем большее число центров кристаллизации образуется в единицу времени, тем быстрее идет процесс кристаллизации и, соответственно, тем мельче образовавшиеся зерна.

Величина зерен, образующихся при кристаллизации, зависит не только от количества самопроизвольно зарождающихся центров кристаллизации, но также и от количества мелкодисперсных примесей, всегда имеющих в жидком металле, в виде тугоплавких оксидов, нитридов и др. Такие примеси являются готовыми центрами кристаллизации.

1.4. Строение металлического слитка

Форма растущих кристаллов определяется не только условиями их касания друг с другом, но и составом сплава, наличием примесей и режимом охлаждения. Обычно механизм образования кристаллов носит *дендритный* (древовидный) характер (рис. 1.3).

Вначале из зародыша кристаллизации образуется длинная ветвь – ось первого порядка (1). В дальнейшем от оси первого порядка начинают расти новые оси (2) – оси второго порядка, от осей второго порядка – оси третьего порядка (3) и так далее. Дендриты нор-

мального размера имеют длину несколько миллиметров. Однако, если условия кристаллизации особенно благоприятствуют, могут вырасти огромные дендриты. Самый большой известный дендрит – кристалл Чернова – имеет длину 39 см.

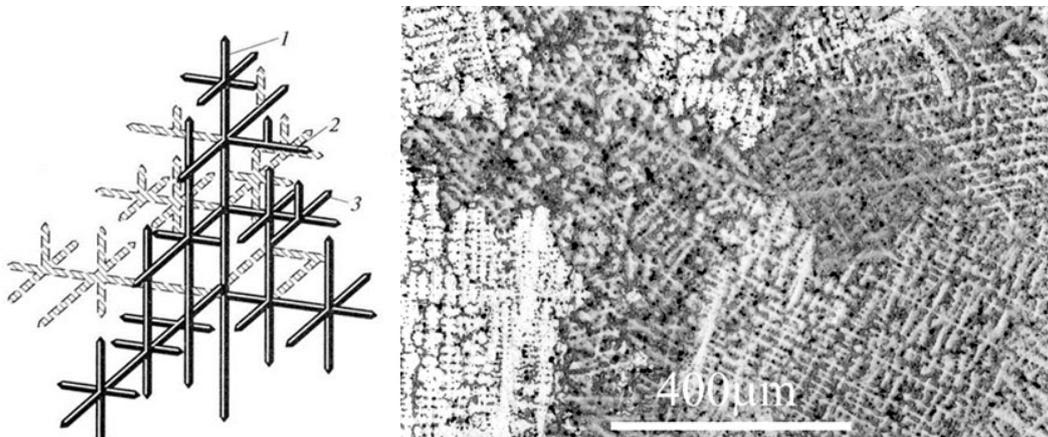


Рис. 1.3. Дендриты. Схема и микроструктура сплава

Для понимания структуры металлического слитка рассматривают обычно процесс образования дендритов на стальном слитке (рис. 1.4). Стальные слитки получают охлаждением в литейных формах (изложницах). В изложнице сталь не может затвердеть одновременно во всем объеме из-за невозможности создания равномерной скорости отвода тепла. Поэтому процесс кристаллизации стали начинается у холодных стенок и дна изложницы, а затем распространяется внутрь жидкого металла.

При соприкосновении жидкого металла со стенками изложницы (1) в начальный момент образуется зона мелких дезориентированных кристаллов-дендритов – наружная *мелкозернистая корка* (2). После этого скорость охлаждения снижается, сама изложница от соприкосновения с металлом нагревается, и кристаллы начинают расти в направлении отвода теплоты, то есть перпендикулярно стенкам изложницы. При этом образуется зона *столбчатых кристаллов* (3). В центре слитка, где уже не замечается определенной направленности отдачи тепла, образуется зона крупных *равноосных кристаллов* (4).

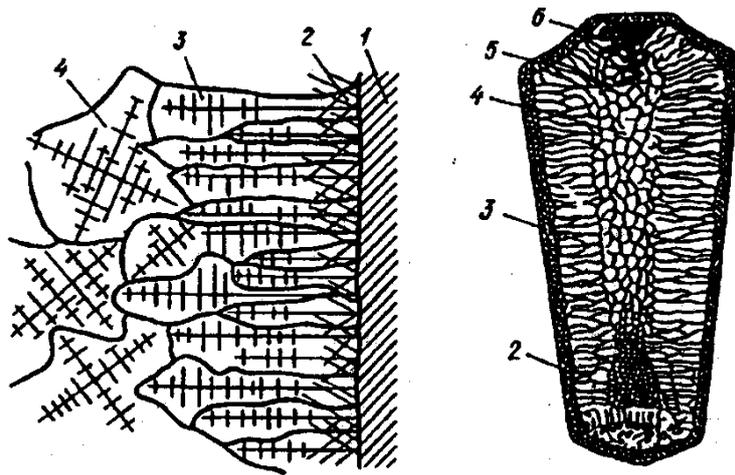


Рис. 1.4. Схема строения стального слитка:
 а) расположение дендритов в наружных частях слитка,
 б) строение слитка

Кристаллизация, приводящая к стыку зон столбчатых кристаллов, носит название *транскристаллизации*. В стальных слитках в зоне транскристаллизации при прокате часто получают трещины, и слитки разваливаются, но у мягких цветных металлов этого не происходит. Жидкий металл имеет больший объем, чем закристаллизовавшийся, поэтому залитый в форму металл в процессе кристаллизации сокращается в объеме, что приводит к образованию пустот, называемых *усадочными раковинами* или *рассеянной пористостью* (б). Под усадочной раковиной металл получается рыхлым (5) из-за большого количества усадочных пор. Усадочные раковины и поры могут быть сконцентрированы в одном месте или рассеяны по всему объему слитка.

В реальных условиях кристаллизации формируется химически неоднородная структура слитков и отливок, что негативно сказывается на технологических свойствах металлов и сплавов.

1.5. Гомогенизирующий (диффузионный) отжиг

Металлические отливки тяжело поддаются холодной обработке давлением. Это связано с явлением, получившем название дендритная ликвация.

Сплавы (за исключением эвтектических) в отличие от чистых металлов кристаллизуются не от конкретной температуры, а в интервале температур. Поскольку примеси и легирующие элементы преимущественно снижают температуру кристаллизации, то дендритные оси, образованием которых при более высоких температурах начинается кристаллизация, кристаллизуются с чистого металла. С понижением температуры кристаллизации атомы примесей и легирующих элементов вытесняются осями в межосевые промежутки, где при более низких температурах завершается кристаллизация.

Дендритная ликвация – неоднородность химического состава дендритных кристаллитов, которая возникает вследствие дендритной кристаллизации сплавов.

Чем шире температурный интервал кристаллизации, тем больше склонность сплава к дендритной ликвации. Ликвация является нежелательным явлением, поскольку создает неоднородность свойств изделий. В частности, дендритная ликвация вызывает охрупчивание слитков, крупных отливок вследствие скопления вредных примесей в межосевых промежутках, на границах дендритных кристаллитов. Дендритную ликвацию можно уменьшить или устранить, проводя гомогенизирующий отжиг изделий.

Отжиг – это вид термической обработки, заключающийся в нагреве до определённой температуры, выдержке в течение определённого времени при этой температуре и последующем, обычно медленном, охлаждении до комнатной температуры.

Гомогенизирующий отжиг применяют для устранения неоднородности структуры слитков и отливок, в которых в реальных условиях кристаллизации сформировалась химически неоднородная структура, включая дендритную ликвацию. Температура нагрева при

гомогенизирующем отжиге должна быть предельно высокой, близкой к температуре плавления. При грамотно проведенном отжиге дендритная структура слитков перестраивается в классическую зернистую структуру металла (рис. 1.5).

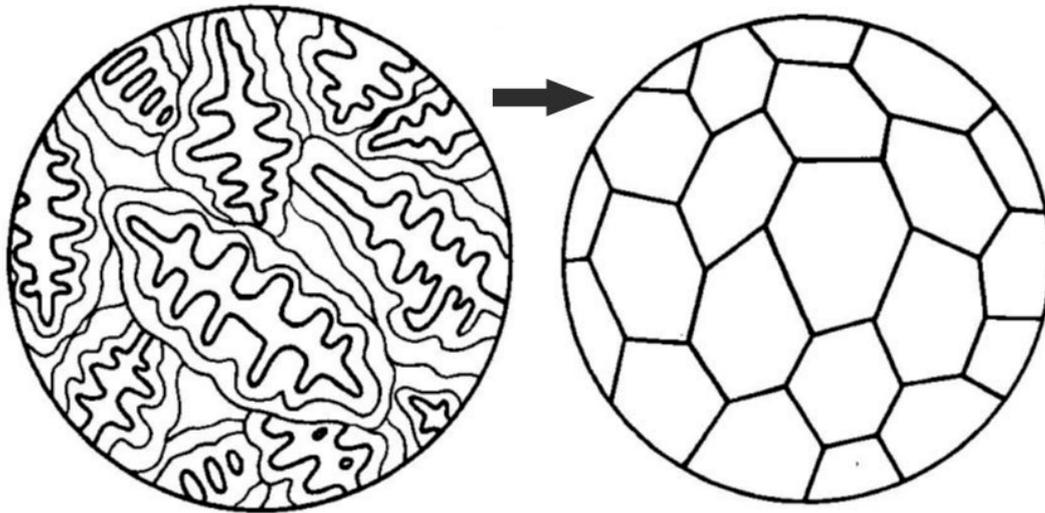


Рис. 1.5. Схема гомогенизирующего (диффузионного) отжига

При проведении гомогенизирующего отжига существуют две опасности: *перегрев*, когда наблюдается чрезмерный рост зерна; и *пережог*, при котором происходит оплавление границ зерен. Оба эти явления сопровождаются насыщением отливок газами, образованием газовой и усадочной пористости, окислением и возникновением трещин.

1.6. Дефекты кристаллов

Внутренняя кристаллическая структура зерна металла не является правильной. В кристаллах всегда имеются дефекты, (несовершенства) строения, обусловленные нарушением правильного расположения атомов кристаллической решетки. Дефекты кристаллического строения подразделяют на *точечные, одномерные и двухмерные* (рис. 1.6).

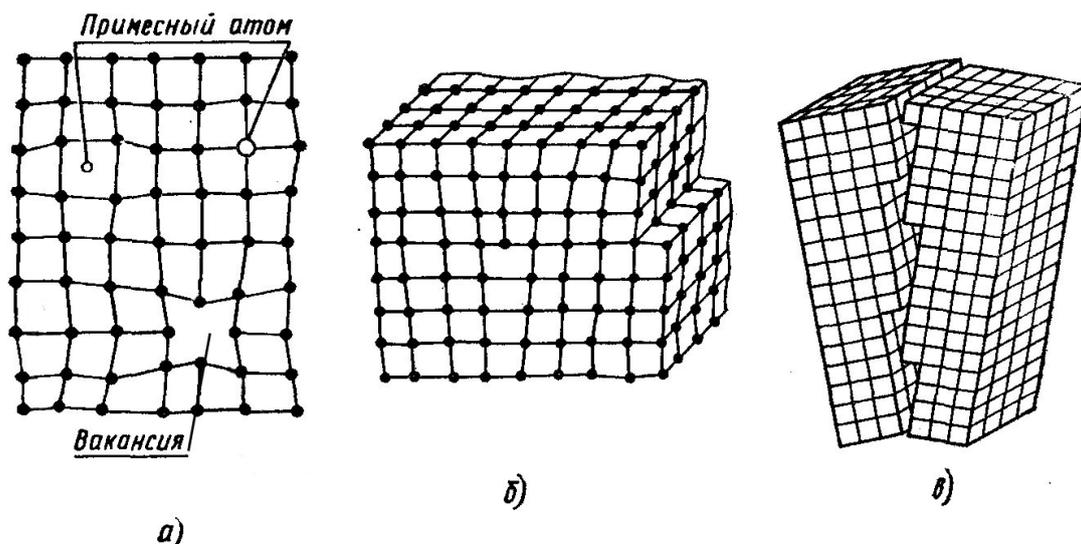


Рис. 1.6. Дефекты кристаллов

К **точечным** дефектам относятся кристалла относят все дефекты, которые связаны со смещением или заменой небольшой группы атомов (собственные точечные дефекты), а также с примесями (рис. 1.6, а). Существует три вида точечных дефектов:

Вакансия – свободный, незанятый атомом, узел кристаллической решетки. Образование этих дефектов связано с колебательными движениями атомов в узлах кристаллической решетки, амплитуда которых возрастает с повышением температуры. Некоторые атомы имеют амплитуду колебаний больше, чем средняя амплитуда всех окружающих атомов, в результате чего отрываются от своего места в решетке и перемещаются из одного места в другое. С повышением температуры количество вакансий увеличивается, и они чаще перемещаются из одного узла в другой.

Примесный атом замещения – замена атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки. В позициях замещения могут находиться атомы, которые по своим размерам и электронным свойствам относительно слабо отличаются от атомов основы.

Примесный атом внедрения – атом примеси располагается в междоузлии кристаллической решетки. В металлах примесями внедрения обычно являются водород, углерод, азот и кислород.

Одномерные дефекты, или дислокации (рис. I.6, б), разделяют на *краевые* и *винтовые*. Дислокации *смешанного типа* являются комбинацией указанных двух типов. Образование краевой дислокации можно представить как результат удаления одной полуплоскости из кристаллической решётки в середине кристалла. Линия, отделяющая дефектную область кристалла от бездефектной, называется *линией дислокации*. Простейшая наглядная модель краевой дислокации – книга, у которой от одной из внутренних страниц оторвана часть. Тогда, если страницы книги уподобить атомным плоскостям, то край оторванной части страницы моделирует линию дислокации.

Двухмерные дефекты или, как их иногда называют, *поверхностные* представляют собой границы раздела между отдельными кристаллами (рис. I.6, в). На границе раздела атомы расположены менее правильно, чем в его объеме. Кроме того, по границам раздела скапливаются дислокации и вакансии, а также концентрируются примеси, что еще больше нарушает порядок расположения атомов. Прочность металла может либо увеличиваться вследствие искажений кристаллической решетки вблизи границ, либо уменьшаться из-за наличия примесей и концентрации дефектов.

Помимо перечисленных выше точечных, одномерных и двухмерных дефектов, выделяют также так называемые **объёмные дефекты**. К ним относятся скопления вакансий, образующие поры и каналы; частицы, оседающие на различных дефектах, например пузырьки газов, пузырьки маточного раствора; скопления примесей в виде секторов и зон роста. Как правило, это поры или включения примесных фаз. Объёмные дефекты представляют собой конгломерат из многих дефектов. Они могут возникать из-за нарушений режимов роста кристалла, в результате распада пересыщенного твердого раствора, по причине загрязнения образцов.

1.7. Пластическое деформирование металла

Механические свойства металлов, особенно такие как пластичность и прочность, прямо зависят от количества дислокаций и от способности их к перемещению. Пластическое деформирование металла в первую очередь происходит благодаря *скольжению дислокаций*.

В обычном чистом металле плотность дислокаций, то есть содержание дислокаций в одном кубическом сантиметре, превышает один миллион. Дислокации образуются еще при кристаллизации металла, в каждом кристалле металла имеется несколько «врожденных» дислокаций. Для дислокаций характерна легкая подвижность, и при деформировании металла происходит поэтапное перемещение дислокаций вдоль плоскости скольжения (рис. 1.7).

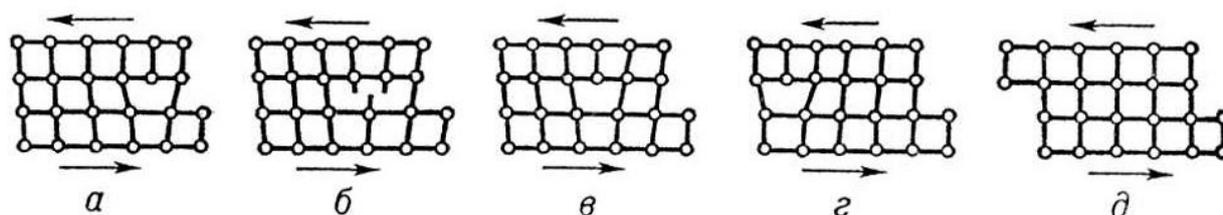


Рис. 1.7. Схема скольжения дислокаций

При этом перемещении дислокации либо выходят из кристалла наружу, образуя новые дислокации, либо «зацепляются» в поликристаллическом металлическом теле и уже не участвуют в дальнейшем деформировании. Чем сильнее воздействие на металл, тем больше в нем образуется дислокаций. В процессе деформирования они движутся через кристалл и «зацепляются» за препятствия. Препятствиями в данном случае могут служить такие же дислокации, но перемещающиеся в других плоскостях и направлениях. Плотность дислокаций растет. Зацепленные дислокации не только бесполезны для дальнейшего процесса деформирования, но и затрудняют движение вновь возникших дислокаций. Наконец, упрочнение настолько возрастает, что для дальнейшего деформирования требуется сила, превышающая

силы связи между атомами и зернами металлического тела. Металл ломается или трескается.

Пластическая деформация кристаллических тел может осуществляться не только скольжением, но и *двойникованием*. Роль этого процесса возрастает со снижением температуры и (или) повышением скорости деформации. При двойниковании кристаллит делится обычно скачкообразно плоскостью двойникования на две части, и кристаллическая решетка в одной его части становится зеркальным отображением решетки в другой части. Такие зерна называют *двойниками*.

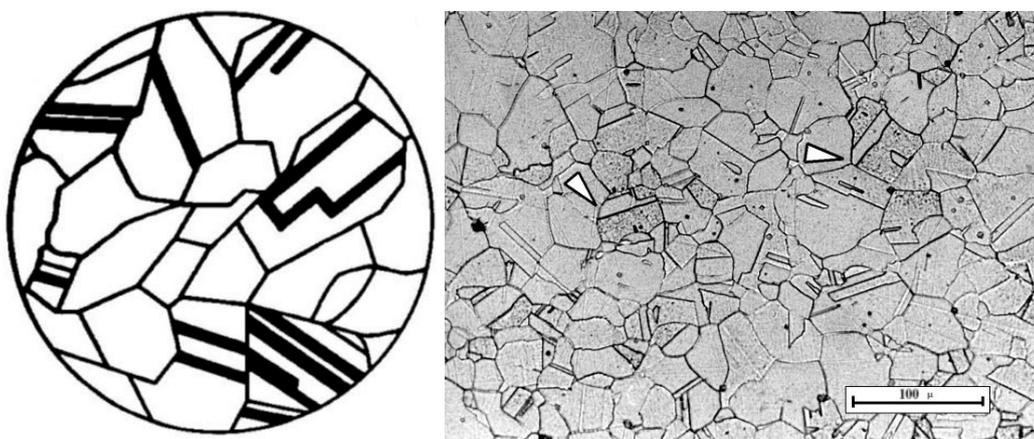


Рис. 1.8. Кристаллы-двойники на схеме и на микрошлифе

На полированных и травленых микрошлифах двойники выглядят как светлые или темные полосы (рис. 1.8), что связано с пространственной ориентацией, вышедшей на поверхность шлифа двойниковой области. Двойник никогда не пересекает границы зерна. Иногда он заканчивается внутри зерна и даже не доходит до границы. И двойники, и полосы скольжения можно различить на микрошлифах. Для того чтобы при микроструктурном исследовании отличить двойники от полос скольжения, надо производить попеременно операции полировки и травления шлифов. Полосы скольжения имеют преимущественно поверхностный характер и сравнительно быстро исчезают при чередовании этих операций, тогда как двойники являются трехмерными образованиями и в большей мере простираются

вглубь кристалла. Кроме того, в кристаллах с гексагональной или объемно-центрированной кристаллическими решетками двойники деформации всегда гораздо шире полос скольжения.

1.8. Рекристаллизация

Упрочнение металла под действием пластической деформации называется *наклепом* или *нагартовкой*. Образование сдвигов при пластическом деформировании вызывает повышение прочности, твердости и уменьшение пластичности, так как часть пластичности была израсходована при наклепе. Наклеп ведет к образованию большого количества поверхностей сдвига, что повышает плотность дислокаций. Одновременно этот процесс порождает упругие искажения кристаллической решетки, что создает многочисленные препятствия перемещению дислокаций. Все вместе и вызывает упрочнение металла при наклепе.

Кристаллическая структура пластически деформированного металла характеризуется не только искажением кристаллической решетки, но и определенной ориентировкой зерен, *текстурой*. Беспорядочно ориентированные кристаллы под действием деформации поворачиваются осями наибольшей прочности вдоль направления деформации (рис. 1.9). С увеличением деформации степень текстурованности возрастает и при больших степенях деформации достигает 100%, то есть все зерна оказываются одинаково ориентированы.

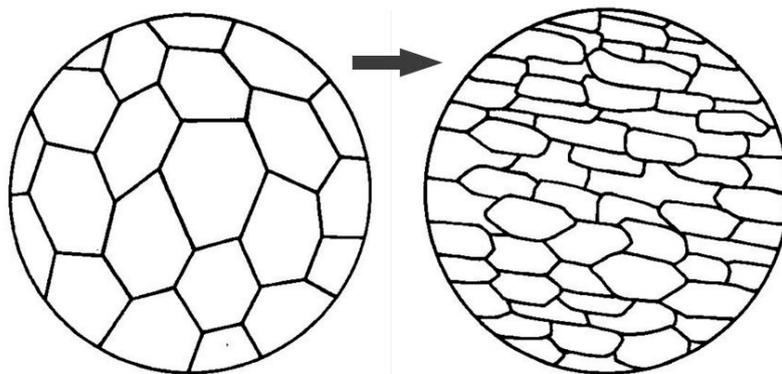


Рис. 1.9. Схема изменения текстуры металла при наклепе

Пластическая деформация вследствие искажения кристаллической структуры приводит металл в структурно неустойчивое состояние. Самопроизвольно должны происходить явления, возвращающие металл в структурно более устойчивое состояние.

К самопроизвольным процессам, которые приводят пластически деформированный металл к более устойчивому состоянию, относятся снятие искажений кристаллической решетки, вызванных сдвигами, и рост зерен. Первое не требует высокой температуры, так как при этом происходит незначительное перемещение атомов. Уже небольшой нагрев (для железа $300\text{--}400^\circ$) ведет к снятию искажений решетки. Снятие искажений решетки в процессе нагрева деформированного металла называется *возвратом* или *отдыхом*. В результате этого процесса твердость и прочность несколько (на 20–30% по сравнению с исходными) понижаются, а пластичность возрастает.

Однако устранение искажений кристаллической решетки при возврате не сопровождается изменением микроструктуры. При более высоком нагреве атомы металла приобретают способность к большим передвижениям. На первом этапе образуются новые зерна из определенных центров, а на втором этапе происходит рост кристаллов. В целом описанное явление носит название *рекристаллизации* (рис. I.10).

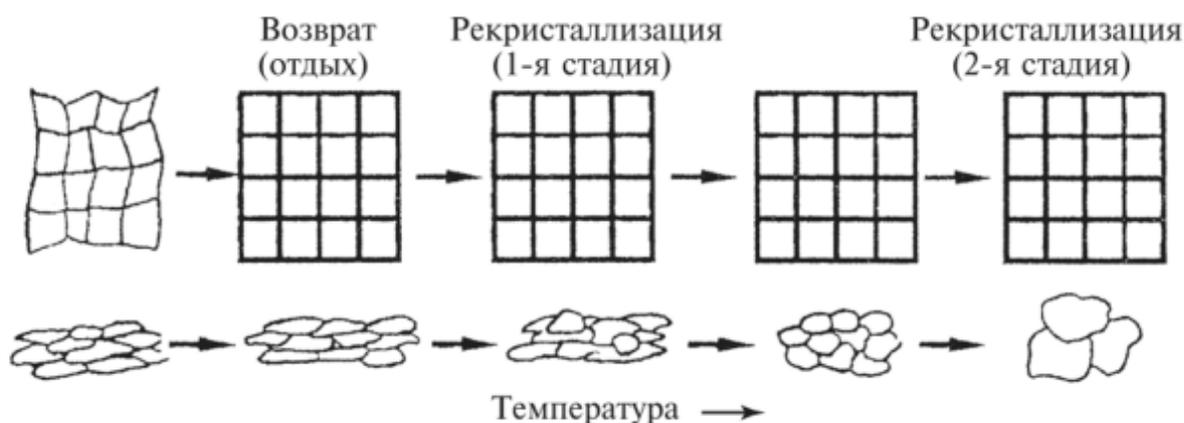


Рис. I.10. Схема возврата и рекристаллизации металла

Рекристаллизация протекает при более высоких температурах, чем возврат, и может начаться с заметной скоростью после нагрева выше определенной температуры. Сопоставление температур рекристаллизации различных металлов показывает, что между минимальной температурой рекристаллизации и температурой плавления существует простая зависимость

$$T_{\text{рек}} = aT_{\text{пл}}$$

где $T_{\text{рек}}$ – абсолютная температура рекристаллизации; $T_{\text{пл}}$ – абсолютная температура плавления. Коэффициент a в приведенной формуле зависит от чистоты металла. Чем выше чистота металла, тем ниже температура рекристаллизации. У металлов обычной технической чистоты $a = 0,3-0,4$. Температура рекристаллизации сплавов, как правило, выше температуры рекристаллизации чистых металлов и в некоторых случаях достигает $0,8$ от $T_{\text{пл}}$. наоборот, очень чистые металлы имеют очень низкую температуру рекристаллизации – $0,2$ или даже $0,1$ от $T_{\text{пл}}$.

Пользуясь коэффициентом a , легко подсчитать температуру рекристаллизации металлов обычной чистоты: для железа она будет около 450° , для меди – около 270° и для алюминия – около 50° . Для таких легкоплавких металлов, как цинк, олово, свинец, температура рекристаллизации ниже комнатной, т.е. для этих металлов не требуется нагрева, чтобы вызвать процесс рекристаллизации.

Помимо чистоты металла, минимальная температура рекристаллизации зависит также и от степени предшествующей деформации. Чем больше степень деформации, чем более измельчена структура, тем менее она устойчива, тем больше ее стремление принять более устойчивое состояние. Следовательно, большая степень деформации облегчает процесс рекристаллизации и снижает минимальную температуру рекристаллизации.

Различают три стадии рекристаллизации:

- первичную, когда в деформированном материале образуются новые неискажённые кристаллиты, которые растут, поглощая зёрна, искажённые деформацией;
- собирательную – неискажённые зёрна растут за счёт друг друга, вследствие чего средняя величина зерна увеличивается;
- вторичную рекристаллизацию, которая отличается от собирательной тем, что способностью к росту обладают только немногие из неискажённых зёрен.

Рекристаллизация устраняет структурные дефекты (в первую очередь уменьшает на несколько порядков плотность дислокаций), изменяет размеры зёрен и может изменить их кристаллографическую ориентацию (текстуру). Рекристаллизация переводит вещество в состояние с большей термодинамической устойчивостью: при первичной рекристаллизации – за счёт уменьшения искажений, внесённых деформацией; при собирательной и вторичной рекристаллизации – за счёт уменьшения суммарной поверхности границ зёрен. Рекристаллизация изменяет все структурно-чувствительные свойства деформированного материала и часто восстанавливает исходные структуру, текстуру и свойства (до деформации). Иногда структура и текстура после рекристаллизации отличаются от исходных, соответственно отличаются и свойства.

1.9. Рекристаллизационный отжиг

Для того, чтобы восстановить структуру и свойства наклепанного металла (например, при необходимости продолжить обработку давлением путем прокатки, протяжки, волочения и пр.), его надо нагреть выше температуры рекристаллизации. Такая обработка называется *рекристаллизационным отжигом*.

Пластическое деформирование, если оно осуществляется выше температуры рекристаллизации, хотя и приводит к образованию сдвигов и упрочнению, но это упрочнение устраняется протекающим

при этих температурах процессом рекристаллизации. Следовательно, при пластическом деформировании выше температуры рекристаллизации упрочнение и наклеп металла, если и произойдут, то будут немедленно сниматься. Такая обработка называется *горячей обработкой давлением*. Пластическая деформация ниже температуры рекристаллизации вызывает наклеп и называется *холодной обработкой давлением*. Таким образом, пластическое деформирование железа при 600° должно рассматриваться как горячая обработка, а при 400° – как холодная. Для свинца и олова пластическое деформирование даже при комнатной температуре является по существу горячей обработкой, так как температура 20° будет выше температуры рекристаллизации этих металлов. Вот почему эти металлы называются в практике ненаклепываемыми, хотя при деформировании у них образуются линии сдвига (что показывает, например, характерный хруст оловянной пластинки при ее изгибании).

При обработке давлением следует учитывать, помимо температуры рекристаллизации, и скорость деформации. При малой скорости деформирования будет происходить рекристаллизация при всех температурах выше порога рекристаллизации. При большой скорости деформирования рекристаллизация может не успеть пройти до конца и металл при обработке будет в какой-то мере наклепываться. Скорость рекристаллизации сильно возрастает с повышением температуры. При горячей обработке металла, чтобы увеличить его пластичность, а также чтобы устранить возможность наклепа, применяют температуры, значительно превосходящие минимальную температуру рекристаллизации.

В соответствии с описанными выше процессами изменения строения наклепанного металла при его нагреве следует ожидать и соответственного изменения свойств. По мере повышения температуры твердость сначала слегка снижается вследствие явлений возврата. После отжига при температуре, несколько превышающей температуру рекристаллизации, твердость резко падает и достигает исходного значения твердости до наклепа. Эта температура и есть мини-

мальная температура рекристаллизации, или *порог рекристаллизации*. Аналогично изменению твердости изменяются и другие показатели прочности.

Рекристаллизация начинается с роста зерна: размер зерна получается тем больший, чем выше температура. Рост кристаллов – процесс самопроизвольный, протекающий из-за естественного стремления системы к уменьшению запаса внутренней энергии. Подобное уменьшение происходит по мере укрупнения зерна. Крупное зерно термодинамически более устойчиво, чем мелкое. Поэтому большие кристаллы растут за счет мелких, то есть если имеется неоднородная структура, состоящая из крупных и мелких кристаллов, то процесс роста кристаллов сопровождается увеличением размеров крупных кристаллов, которые «поедают» мелкие. Чем больше контраст в размерах кристаллов, тем быстрее идет этот процесс.

1.10. Закалка металла

Закалка возможна в том случае, если при повышении температуры сплав структурно изменяется. Смысл закалки состоит в том, чтобы структуру, существующую в металле при высокой температуре, сохранить в области комнатных или более низких температур. Не надо думать, что закалка обязательно приводит к упрочнению металла, как это происходит со сталью. При быстром охлаждении сплава золота с медью он приобретает высокую пластичность и мягкость, а медленным отжигом, наоборот, его можно сделать твердым и хрупким. Но в целом это исключение, большинство сплавов при отжиге приобретает пластичность.

Закалка (закаливание) металла – это термическая обработка, которой чаще всего подвергаются углеродистые и легированные стали с целью повышения их твердости и улучшения прочностных характеристик. Несколько реже встречается термообработка цветных металлов, в частности отпуск, отжиг и закалка меди, латуни и бронзы, а также сплавов алюминия и титана. Необходимо отметить, что зака-

ливание этих соединений в отличие от углеродистых сталей не всегда приводит к их упрочнению, некоторые сплавы меди после этого, наоборот, становятся более пластичными и мягкими. Гораздо чаще изделия из цветных металлов подвергаются отпуску для снятия напряжения после отливки, штамповки, прокатки или волочения.

Главным процессом при закалке металлов является формирование *неравновесной структуры* во время ускоренного охлаждения. Существуют два принципиально отличных один от другого вида закалки:

- закалка с полиморфным превращением;
- закалка без полиморфного превращения.

Из самого названия этих видов термической обработки видно, что они различаются типом фазовых превращений. *Закалка с полиморфным превращением* (или закалка на мартенсит) – это основной способ упрочнения сталей. Закалку на мартенсит применяют не только к сталям, но и к некоторым сплавам цветных металлов. *Закалка без полиморфного превращения* в сочетании со старением является основным способом упрочнения сплавов на основе цветных металлов. Закалка в этом случае преследует две цели: подготовить сплав к старению и добиться максимальной пластичности для дальнейшей деформации.

Основные параметры закалки любого вида – температура нагрева, время выдержки и скорость охлаждения. Температура нагрева и время выдержки должны быть такими, чтобы произошли необходимые фазовые изменения – например, образование высокотемпературной фазы из одной или нескольких низкотемпературных фаз, растворение избыточной фазы в матричной и др. Скорость охлаждения при закалке должна быть достаточно большой, чтобы при понижении температуры были подавлены диффузионные фазовые превращения и образовывалась метастабильная структура.

Углеродистая сталь в процессе нагрева проходит через ряд фазовых изменений своей структуры, при которых меняется ее состав, а также форма и элементов кристаллической решетки. При критиче-

ской температуре 723 °С в еще твердом металле начинается распад цементита (карбида железа) и формирование равномерного раствора углерода в железе, который называется аустенит. Это состояние углеродистой стали является исходным для закалки. При медленном охлаждении аустенит распадается, и металл возвращается в исходное состояние. Если же сталь охлаждать быстро, то аустенит не успевает изменяться, и при определенной скорости охлаждения и пороговых температурах формируются кристаллические решетки и химические составы, придающие ей различные эксплуатационные свойства. Этот процесс называется закалкой, и каждому его виду соответствует определенная структура уже закаленной стали, обладающей определенными техническими характеристиками. Основные фазовые состояния, имеющие значения при закалке, – это перлит, сорбит, троостит и мартенсит.

Самая высокая твердость у стали, закаленной до состояния *мартенсита* (отсюда и название закалки с полиморфным превращением: закалка на мартенсит). Таким способом производят закаливание режущего инструмента. После выполнения закалки на *троостит* сталь становится одновременно твердой и упругой. Этим видом термообработки применяют к ударному инструменту. Для получения таких свойств стали, как стойкость к износу, упругость и вязкость, используют закалку до состояния *сорбита*. Такая термообработка используется для конструктивных элементов, работающих под постоянной динамической нагрузкой. Перечисленные фазовые состояния свойственны всем углеродистым сталям, но каждая их марка характеризуется своими температурными диапазонами и скоростями охлаждения.

1.11. Отпуск и старение металла

Исторически сложилось так, что для одних сплавов, например, алюминиевых, использовали преимущественно термин «старение», для других, например, углеродистых сталей, – «отпуск», а для третьих, например, бронз и титановых сплавов, оба эти термина использо-

вали на равных правах. Принято термин «отпуск» применять к тем сплавам, которые были подвергнуты закалке с полиморфным превращением, а термин «старение» – в случае закалки без полиморфного превращения.

Основные параметры старения и отпуска – температура и время выдержки. Скорости нагрева и охлаждения обычно играют подчиненную роль.

Отпуск стали является заключительной стадией термообработки и используется для снижения избыточной твердости, уменьшения хрупкости и устранения внутренних напряжений металла. Чаще всего его применяют к углеродистым сталям, подвергнутым закалке на мартенсит, т. е. нагретым немного выше $727\text{ }^{\circ}\text{C}$ и охлажденным с высокой скоростью в водной среде.

Обычно стальные изделия отпускают при температурах, которые в несколько раз ниже температуры закалки, сохраняя при этом мартенситовую структуру, обеспечивающую твердость металла. Такой термообработке в основном подвергают режущий инструмент и другие изделия из инструментальных сталей. Однако существуют виды отпуска с нагревом, близким к закалочному (на троостит и на перлит), после которых металл приобретает требуемую упругость и у него повышается ударная вязкость. Легирующие добавки замедляют процесс формирования необходимой структуры, поэтому детали из легированных сталей отпускаются при более высоких температурах. Традиционная технология отпуска – это нагревание изделия до нормативного значения с охлаждением его на открытом воздухе, хотя некоторые виды стальных изделий отпускают в масляных или расплавных средах. Отпускать можно как все изделие, так и его часть. Например, у ножей подвергают отпуску только обушок и рукоятку, сохраняя при этом полную закалку лезвия.

В целом при отпуске сталей соблюдается правило: чем выше температура, тем ниже хрупкость и твердость и выше гибкость и вязкость. В зависимости от используемых температурных диапазонов выделяют три основных вида отпуска стали: низкий, средний и высо-

кий, пределами нагревания которых являются соответственно 300 °С, 450 °С и 650 °С. Первый вид характеризуется самой высокой твердостью, а последний — самой большой ударной вязкостью.

Само по себе *старение металлов*, как и других материалов – это достаточно медленный процесс, в результате которого происходят механические изменения, изменение физических и химических свойств. Старение металла происходит под влиянием теплового движения атомов и молекул, механических воздействий, светового излучения, магнитного поля и др. Суть старения металла заключается в том, что происходит процесс его перехода в равновесное состояние, при котором технологические свойства металлических изделий изменяются – материал может стать более мягким, хрупким, менее упругим и т.д.

Различают естественное старение и искусственное. Искусственное старение – это когда металл быстро приобретает тот состав и те свойства, которые необходимы. Достигается искусственное старение сочетанием термообработки и пластического деформирования. Естественное старение происходит естественным путем и не требует создания дополнительных условий. Более интенсивно этот процесс идет при большой длительности по времени и температуре, приближенной к 20°С.

Глава 2

СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ

2.1. Типы сплавов

Под сплавом подразумевается вещество, полученное сплавлением двух и более элементов. Путем сплавления металлы способны образовывать соединения не только с другими металлами, но и с некоторыми неметаллами, как, например, сплав железа с углеродом –

сталь. Строение металлического сплава является более сложным, чем строение чистого металла, и зависит главным образом от того, в какие взаимодействия вступают компоненты, составляющие сплав. В металловедении для изучения процессов, происходящих в сплавах при их превращениях, а также для описания строения сплавов используют три основных понятия.

Компонентами называют вещества, образующие систему. Компонентами могут быть металлы и неметаллы, а также устойчивые, то есть не диссоциирующие на составные части в рассматриваемом интервале температур вещества – химические соединения. Сплавы, состоящие из двух металлов, называют двухкомпонентными, из трех – трехкомпонентными, и т.д. Иногда в литературе компоненты подразделяют на *основу* (основной металл, доля которого в сплаве наиболее велика) и *легирующие добавки* (металлические и неметаллические элементы, вводимые в основной металл). Помимо основных компонентов в сплаве неизбежно присутствуют *примеси* – элементы или химические соединения, попадающие в сплав из руды, легирующих добавок, топлива, атмосферы и пр. Примеси могут быть вредные, снижающие полезные свойства сплава, и нейтральные, не оказывающие существенного влияния.

Фазой называют однородную часть системы, которая имеет одинаковый состав, одно и то же агрегатное состояние и отделена от остальных частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав или структура вещества изменяются скачкообразно. Совокупность фаз, находящихся в равновесии при определенных внешних условиях (давлении, температуре), называют **системой**. Например, однородная жидкость (расплавленный металл) является однофазной системой. В процессе кристаллизации чистого металла система состоит из двух фаз: жидкой (расплавленный металл) и твердой (зерна закристаллизовавшегося металла). После окончания кристаллизации чистый металл опять представляет собой однофазную систему (твердый металл). Сплав называют гомогенным,

если его структура однофазна, и гетерогенным, если его структура состоит из нескольких фаз.

Как правило, в жидком (расплавленном) состоянии все сплавы однородны, то есть составляющие их компоненты полностью растворяются друг в друге. Совершенно иная ситуация складывается после застывания сплава. Компоненты сплава далеко не всегда полностью растворяются друг в друге, и здесь возможны варианты.

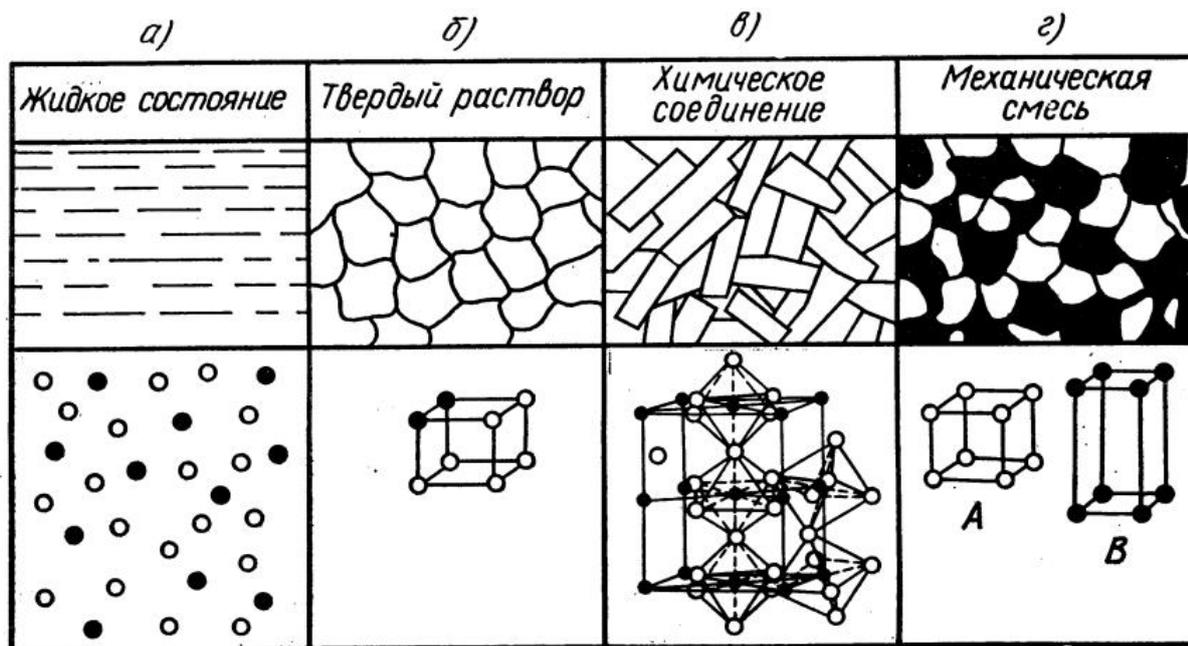


Рис. I.11. Типы сплавов

Сплавы типа *механической смеси* образуются из веществ, не растворяющихся и не вступающих в химическое взаимодействие между собой в твердом состоянии с образованием соединений (рис. I.11, г). Такие сплавы состоят из смеси кристаллитов веществ, сохраняющих свои кристаллические решетки. Как правило, эти кристаллиты хорошо выявляемы на микроструктуре. Рентгенограмма сплава покажет наличие двух решеток компонентов. Свойства сплава будут определяться соотношением компонентов, входящих в его состав. Примером такого сплава служат свинцовые бронзы. Свинец практически не растворяется в жидкой меди. Поэтому сплавы после затвердевания состоят из кристаллов меди и включений свинца.

Сплавы типа *химического соединения* образуются при взаимодействии компонентов, входящих в состав сплава, причем содержание компонентов должно быть строго определенным, не может быть ни избытка, ни недостатка в атомах какого-либо из элементов, образующих такое химическое соединение (рис. I.11, в). Они имеют решетку, отличную от кристаллических решеток компонентов, поэтому обладают и другими механическими, физическими и химическими свойствами. Цементит – карбид железа, химическое соединение с формулой Fe_3C . Концентрация углерода в цементите составляет 6,67%, являющейся предельной для железоуглеродистых сплавов. Цементит в разных количествах, в зависимости от концентрации, присутствует в железоуглеродистых сплавах уже при малых содержаниях углерода. Формируется в процессе кристаллизации из расплава чугуна.

При переходе из жидкого в твердое состояние во многих сплавах, в отличие от механической смеси, однородность раствора сохраняется. Твердая фаза, образующаяся в результате кристаллизации такого сплава, называется *твердым раствором*. Химический или спектральный анализ показывает в твердых растворах наличие двух элементов или более, тогда как по металлографическому анализу такой сплав, как и чистый металл, имеет однородные зерна (рис. I.11, б). Рентгеновский анализ показывает в твердом растворе, также, как и у чистого металла, только один тип решетки. Следовательно, в отличие от механической смеси, твердый раствор является однофазным, состоит из одного вида кристаллов, имеет одну кристаллическую решетку; в отличие от химического соединения, твердый раствор существует не при строго определенном соотношении компонентов, а в интервале концентраций.

Сплавы типа твердых растворов бывают двух видов: *твердые растворы замещения* и *твердые растворы внедрения*. Как при образовании раствора внедрения, так и раствора замещения, атомы растворенного компонента распределяются в решетке растворителя беспорядочно. При образовании твердого раствора сохраняется решетка

одного из элементов, и этот элемент называется *растворителем*. Атомы растворенного вещества искажают и изменяют средние размеры элементарной ячейки растворителя. Изменение параметров решетки при образовании твердых растворов является важным моментом, определяющим изменение свойств.

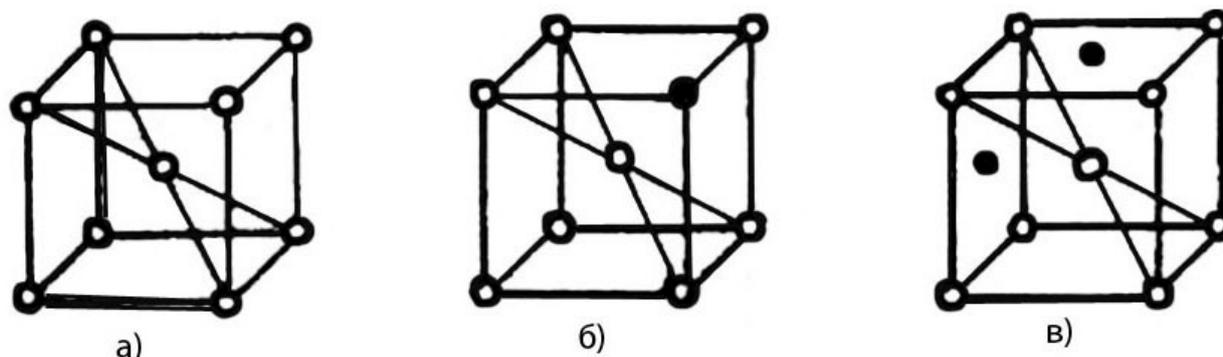


Рис. 1.12. Схема кристаллических решеток: а – чистого металла; б – твердого раствора замещения; в – твердого раствора внедрения

Твердые растворы замещения образуются в тех случаях, когда атомы растворяемого вещества замещают в кристаллической решетке атомы растворителя. Это возможно, если компоненты имеют одинаковую решетку, размеры их атомов мало отличаются друг от друга (не более 15%). Размеры атомов растворяемого вещества влияют на параметры решетки, увеличивая ее, если диаметр атома больше, или уменьшая ее, если он меньше. Атомы растворяемого вещества могут занимать в кристаллической решетке растворителя строго определенное положение (*упорядоченные* твердые растворы) или располагаться в произвольном порядке (*неупорядоченные* твердые растворы). Один и тот же сплав при определенных условиях может быть упорядоченным или неупорядоченным. Например, при медленном охлаждении твердого раствора меди и золота высокой концентрации атомы указанных элементов займут определенные места в решетке; при быстром охлаждении или же при других концентрациях компонентов твердый раствор будет неупорядоченным.

Твердые растворы замещения могут быть *ограниченные* и *неограниченные*. При неограниченной растворимости любое количество

атомов одного элемента может быть заменено атомами другого элемента. Для образования неограниченных твердых растворов необходимо два условия: а) наличие у обоих компонентов одинаковых кристаллических решеток; б) достаточно малое различие в атомных размерах компонентов. Если два металла этим условиям не отвечают, то они могут ограниченно растворяться друг в друге. Замечено, что неограниченная растворимость наблюдается преимущественно у элементов, близко расположенных друг от друга в периодической таблице Д.И. Менделеева, то есть близких друг к другу по строению валентной оболочки атомов, по физической природе. Если сплавляемые металлы принадлежат к далеко расположенным друг от друга группам периодической системы и поэтому имеют различную физическую природу, то они часто бывают склонны к образованию химических соединений, а не твердых растворов. Примером неограниченного твердого раствора может служить электрум – сплав золота и серебра. Типичный ограниченный твердый раствор – бронза, сплав меди и олова.

Образование *твердых растворов внедрения* происходит при растворении атомов растворяемого элемента в кристаллической решетке растворителя, то есть, когда атомы растворенного элемента внедряются в решетку растворителя в промежутках между его атомами. Атомы растворяемого элемента по размерам невелики. Как правило, твердые растворы внедрения образуются с неметаллами, причем параметры кристаллической решетки всегда увеличиваются. Твердые растворы внедрения всегда ограниченные. Большинство всех железоуглеродистых сплавов – растворы внедрения.

Помимо обычных и упорядоченных твердых растворов возможно образование твердых растворов на базе химического соединения. В этих случаях сохраняется решетка химического соединения, но избыточное количество атомов одного элемента растворяется, заменяя в решетку какое-то количество атомов другого элемента. Возможно также и растворение третьего элемента в химическом соединении.

2.2. Диаграммы состояния сплавов

Структуру сплава можно представить графически путем построения *диаграммы состояния сплава* – изображения фазового состояния системы при идеальных условиях, называемых *равновесными*. В равновесных условиях существует определенная температура кристаллизации T_s , при которой жидкая и твердая фазы сплава могут существовать одновременно бесконечно долго, а значит, кристаллизации в реальности не происходит. Фактическая кристаллизация сплава из жидкости начинается при температурах, ниже теоретической T_s , называемой фактической температурой кристаллизации. Охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации называется *переохлаждением*, которое характеризуется *степенью переохлаждения*. Степень переохлаждения зависит от природы металла, от степени его загрязненности (чем чище металл, тем больше степень переохлаждения), от скорости охлаждения (чем выше скорость охлаждения, тем больше степень переохлаждения).

Диаграмма состояния показывает изменение фазового состояния сплава от температуры и концентрации при постоянном давлении. Для двухкомпонентной системы по оси абсцисс откладывают концентрацию сплава (сумма концентраций компонентов равна 100 %), а по оси ординат – температуру. Диаграмма состояния сплавов с тремя компонентами имеет пространственный вид (две оси концентрационные и одна температурная). Четырехкомпонентная система и системы с большим числом компонентов также изображаются в виде пространственных диаграмм, но с некоторыми упрощениями.

В зависимости от того, как реагируют компоненты друг с другом, можно предугадать ориентировочно вид диаграммы состояния. Но построить по этим признакам или по расчету точную диаграмму состояния нельзя. *Любую диаграмму состояния надо строить экспериментально.*

Диаграмма состояния сплава, которая строится по кривым охлаждения, имеет две четко определенные границы фаз – линию

ликвидуса и линию *солидуса*. Линия ликвидуса показывает самую низкую температуру, при которой система остается полностью в жидком состоянии. Линия солидуса отмечает самую высокую температуру, при которой сплав целиком переходит в твердое состояние. Пространство на диаграмме между линиями ликвидуса и солидуса отмечает одновременное существование обеих жидкой и твердой фаз. При любой данной температуре диаграмма состояния показывает состав твердой фазы сплава, выкристаллизовавшейся из расплава. Кривые строятся от точки 100% состава одного металла до точки 100% состава другого металла.

Диаграммы показывают состояние сплава данной пары компонентов при любом их соотношении и при любой температуре, почему их и называют диаграммами состояния. По диаграммам изучают природу сплавов. Они позволяют определить, какую микроструктуру будут иметь медленно охлажденные сплавы, а также решить вопрос о том, можно ли добиться изменения микроструктуры путем термической обработки сплава. Вид диаграммы определяется характером взаимодействий, которые возникают между компонентами в жидком и твердом состояниях.

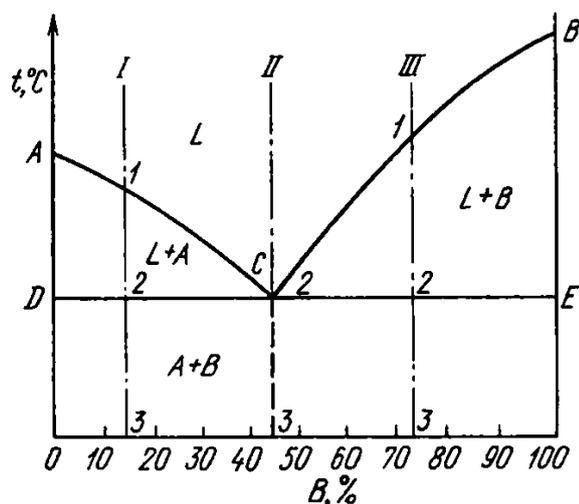
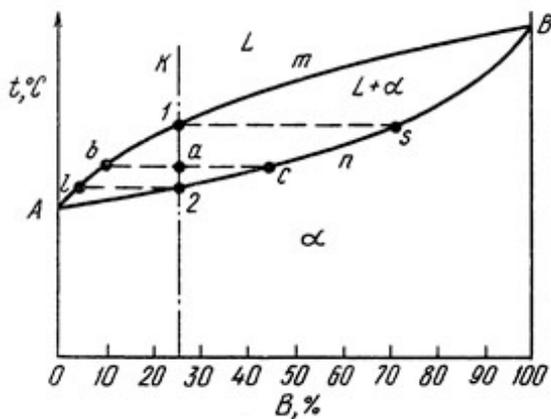


Диаграмма состояния для сплавов, образующих механические смеси. В этом случае оба компонента в жидком состоянии неограниченно растворимы, а в твердом состоянии нерастворимы и не образуют химических соединений. На диаграмме состояния этих сплавов имеется линия ликвидуса ACB, выше которой

оба металла находятся в жидком состоянии (жидкая фаза L). Линия DCE – линия солидуса – отмечает температуру, при которой сплав полностью переходит в твердое состояние. В твердом состоянии сплав состоит из двух фаз – кристаллов двух разных металлов A и B.

Зоны DАС и ВСЕ на диаграмме отмечают области, когда из сплава сначала выпадают кристаллы одного металла, образуя двухфазную систему L+A или L+B. После прохождения линии солидуса эти сплавы также будут состоять из двух фаз А и В, только в первом случае (линия I) структура металла будет состоять из кристаллов А в смеси А+В (до-эвтектический сплав), а во втором случае (линия III) – из кристаллов В в смеси А+В (заэвтектический сплав). Точка С на диаграмме обозначает точку эвтектики сплава. **Эвтектика** (от греч. легко плавящаяся) – это механическая смесь двух (или более) видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости. Эвтектика соответствует строго определенному соотношению компонентов. Например, в сплаве свинца и сурьмы эвтектика будет при соотношении 87% свинца и 13% сурьмы. Эвтектические сплавы затвердевают сразу из жидкого состояния, минуя стадию выпадения из жидкости одиночных кристаллов одного компонента, когда из сплава сначала выпадают кристаллы какого-то одного металла. На диаграмме эвтектический сплав отмечен линией II.



Диаграммы состояния для сплавов типа твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. В этом случае оба компонента неограниченно растворимы в жидком и твердом состояниях и не образуют химических соединений. Здесь возможно существование только

двух фаз – жидкого раствора L и твердого раствора α . Диаграмма состоит из трех областей: жидкость (L), жидкость + твердый раствор ($L+\alpha$) и твердый раствор (α). Горизонтальной линии на диаграмме нет, и кристаллизации при постоянной температуре не наблюдается. Отсутствует также и точка эвтектики, то есть нет одновременного застывания обоих компонентов, так как нет механической смеси.

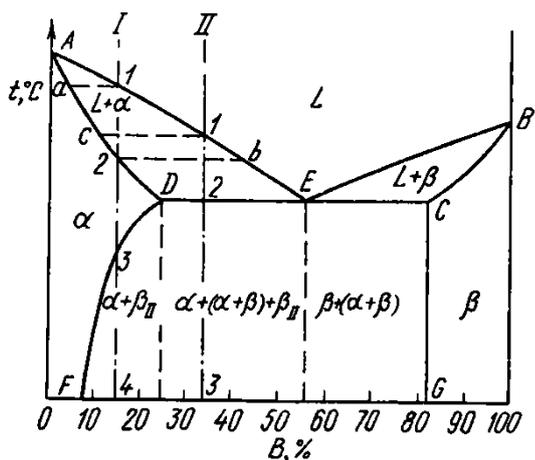
Точка 1 соответствует началу кристаллизации, точка 2 – концу. Между точками 1 и 2 (между линиями ликвидус и солидус) сплав находится в двухфазном состоянии ($L+\alpha$), выше и ниже этих точек сплав однофазный.

Диаграммы состояния этих сплавов показывают, что даже в тех случаях, когда компоненты сплава способны полностью раствориться друг в друге, фазовое соотношение сплава в процессе перехода из расплавленного состояния в твердое постоянно меняется с понижением температуры. Это означает, что *окончательный сплав может быть негомогенным, и, как правило, если подобному сплаву позволено остывать естественным путем, к моменту окончательного застывания обязательно сформируются неправильные (дендритные) кристаллы*. Их называют кристаллитами или зернами, и они довольно характерны для литейных сплавов.

Дендритная микроструктура является показателем метастабильного состояния – сплав достаточно легко может перейти в другое, более стабильное состояние под действием внешних факторов, например, при *отжиге*. В этом случае благодаря отжигу атомы приходят в движение, и вся структура стабилизируется путем твердой диффузии атомов металла через границы зерен, в результате чего сплав становится равномерным. Если охлаждение сплава происходит достаточно медленно, твердая фаза сплава, как только сформируется, продолжает постоянно меняться благодаря твердой диффузии, и таким образом поддерживает равновесие системы. Это, в конечном итоге, дает равномерный сплав после окончательного застывания. Состав твердых зерен будет точно таким же, как и в изначальном жидком состоянии.

Диаграмма состояния для сплавов типа твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. В этом случае оба компонента неограниченно растворимы в жидком состоянии, ограничено в твердом и не образуют химических соединений. В сплавах такого рода возможно существование:

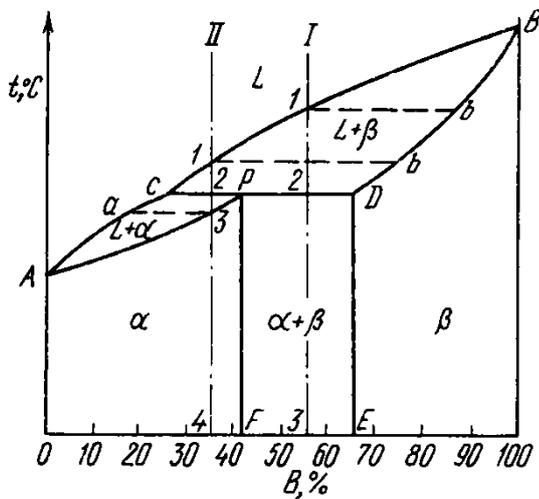
жидкой фазы L , твердого раствора компонента B в A (α -фаза), и твердого раствора компонента A в B (β -фаза). В этих сплавах возможно невариантное равновесие при одновременном сосуществовании трех фаз: L , α и β . В зависимости от того, какая реакция протекает в условиях существования трех фаз, возможные сплавы можно разделить на два типа – эвтектические и перитектические. Оба сплава могут быть представлены с помощью диаграмм состояния.



Эвтектические сплавы. В этой системе не образуются фазы, представляющие собой чистые компоненты. Из жидкости могут выделяться только твердые растворы, α или β . Следовательно, около вертикалей A и B , соответствующих чистым компонентам, находятся области существования твердых растворов α и β . Пре-

дельная растворимость компонента B в A определяется линией DF , а предельная растворимость A в B линией CG . Сплавы, находящиеся между этими двумя линиями, находятся за пределами растворимости и являются двухфазными, состоящими из $\alpha + \beta$. Линия AEB является на этой диаграмме линией ликвидус, линия $ADCB$ – линией солидус. Горизонтальная линия солидус показывает, что для многих комбинаций сплава температура плавления остается одинаковой. Эта температура известна как *температура эвтектики*. Линия ликвидуса касается линии солидуса в точке одной определенной комбинации компонентов. Этот сплав известен как эвтектический, а сама точка – *точка эвтектики*. Эта точка показывает, что *при данной пропорции компонентов, сплав сразу переходит из жидкого состояния в твердое*, минуя промежуточную стадию ликвидус/солидус. Эвтектический сплав в твердом состоянии будет состоять из вполне определенной смеси α - и β -фаз. Сплавы доэвтектические между линиями $D D^1$ и EE^1 будут состоять из смеси α и перитектики $\alpha + \beta$ (сплав II),

а заэвтектические сплавы между линиями EE^1 и CG – из смеси β и перитектики $\alpha + \beta$.

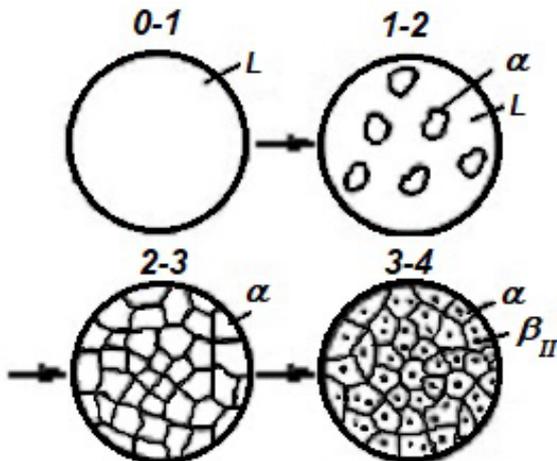


Перитектические сплавы.

При эвтектическом превращении жидкость кристаллизуется с образованием двух твердых фаз. Возможен и другой тип неинвариантного превращения (трехфазного равновесия), когда жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами и образует новый вид кристаллов. Реакция подобного рода называется *перитектической*.

Диаграммы состояния этих сплавов также имеют линию солидуса $APDB$ и линию ликвидуса ACB . Горизонталь CPD отмечает температуру перитектики. На диаграмме показаны три однофазные области: жидкость L , и ограниченные твердые растворы α и β . В зависимости от того, какой процент олова участвует в сплаве, в процессе застывания возможны разные типы реакции.

Как и в случае полной растворимости компонентов, быстрое остывание оказывает влияние на образование дендритных структур и эвтектических, и перитектических сплавов, а в дальнейшем провоцирует отклонение от соотношения, показываемого диаграммами. Это в конечном итоге приводит к образованию метастабильного сплава.



Вторичная кристаллизация.

Довольно часто в процессе кристаллизации сплавов образуются так называемые *вторичные кристаллы*, которые выделяются из уже сформированных кристаллов при перенасыщении α -фазы. Процесс выделения вторичных кристаллов из твер-

дой фазы носит название **вторичной кристаллизации** в отличие от процесса **первичной кристаллизации**, когда кристаллы (**первичные**) образуются в жидкой фазе.

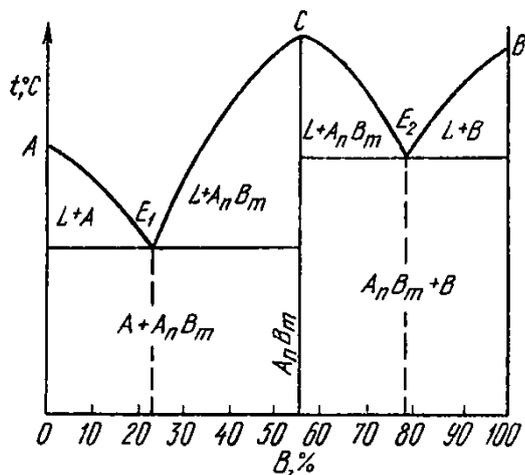


Диаграмма состояния сплавов, образующих химические соединения. Химическое соединение, как было указано выше, характеризуется определенным соотношением компонентов, а это отобразится на диаграмме вертикальной линией, проходящей по оси абсцисс через точку, отвечающую данному соотношению

компонентов в химическом соединении. В остальном диаграммы состояния для химических соединений строятся аналогично диаграммам механической смеси или твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов, только химическое соединение выступает как бы в роли одного из компонентов. По внешнему виду диаграммы напоминают сдвоенные или строенные (если образуется нескольких химических соединений между двумя компонентами) диаграммы других видов сплавов.

2.3. Кристаллизация сплавов в неравновесных условиях

Как уже упоминалось выше, диаграммы состояния характеризуют сплавы в идеальных режимах застывания без учета переохлаждения – в равновесных условиях. В условиях неравновесных, т.е. реально существующих в природе, превращение начинается и заканчивается выше и ниже равновесных температур, и при этом: а) переохлаждение системы тем больше, чем больше скорость охлаждения; б) в реальных условиях превращение для всех систем протекает в интервале температур. Этот интервал тем больше, чем больше скорость

охлаждения. Величина температурного интервала превращения может колебаться от десятых долей градуса до многих градусов, что зависит не только от скоростей нагрева или охлаждения, но и от природы сплава, типа превращения и других причин. *В условиях же быстрых изменений температур изменяются не только температура превращения, но и условия превращения, так как не успевают (для переохлажденных систем) произойти диффузионные процессы, необходимые для осуществления превращений по типу равновесных.* Для этих случаев равновесная диаграмма уже недействительна, хотя она и может оказаться необходимой в качестве отправного пункта при исследовании и для понимания тех или иных структурных особенностей, появляющихся при неравновесной кристаллизации.

Для неравновесной кристаллизации из жидкого раствора характерно явление *дендритной ликвации*. В процессе кристаллизации твердого раствора в равновесных условиях состав твердого раствора и жидкости постоянно меняется. Ранее выделившиеся кристаллы более богаты тугоплавким компонентом, чем образовавшиеся позднее при более низкой температуре. Процесс выравнивания твердой фазы происходит путем диффузии и не отстает от скорости кристаллизации, если последняя происходит при низких скоростях. При высоких скоростях охлаждения *диффузия не успевает произойти, и в конечном итоге первые кристаллы будут иметь более высокую концентрацию тугоплавкого компонента, чем последующие.* Вследствие этого ось первого порядка дендрита содержит больше тугоплавкого компонента, чем ось второго порядка и так далее. Междендритные пространства, кристаллизовавшиеся последними, содержат наибольшее количество легкоплавкого компонента и поэтому являются самыми легкоплавкими. Это явление и носит название дендритной ликвации. При длительном нагреве сплава, имеющего дендритную ликвацию, последняя может быть в большей или меньшей степени устранена.

Сплавы (за исключением эвтектических) в отличие от чистых металлов кристаллизуются не от конкретной температуры, а в интер-

вале температур. Поскольку примеси и легирующие элементы преимущественно снижают температуру кристаллизации, то дендритные оси, образованием которых при более высоких температурах начинается кристаллизация, кристаллизуются с чистого металла. С понижением температуры кристаллизации атомы примесей и легирующих элементов вытесняются осями в межосевые промежутки, где при более низких температурах завершается кристаллизация.

Чем шире температурный интервал кристаллизации, тем больше склонность сплава к дендритной ликвации. Ликвация является нежелательным явлением, поскольку создает неоднородность свойств изделий. В частности, дендритная ликвация вызывает охрупчивание слитков, крупных отливок вследствие скопления вредных примесей в межосевых промежутках, на границах дендритных кристаллитов. Дендритную ликвацию можно уменьшить или устранить, проводя гомогенизирующий отжиг изделий.

В целом, сплавы, переходящие из расплавленного состояния в твердое, могут иметь самые разнообразные типы микроструктур от полной растворимости со структурой внедрения или замещения, до комбинации α - и β -фаз, с кристаллами одной фазы, распределенными по матрице другой. Зерна могут быть дендритными, согласно режиму остывания. Хотя все пропорции каждого компонента могут быть неизменными, общие характеристики разных сплавов одного состава могут значительно отличаться друг от друга в зависимости от условий формирования сплава, даже если все компоненты полностью растворимы друг в друге. Если же сплав подвергается впоследствии холодной или горячей обработке, его микроструктура будет еще более сложной.

Таким образом, микроструктура сплава оказывает влияние как на физические, так и на химические свойства металла. Металлы больше подвержены химическому воздействию в местах разрывов в их структуре, и это отчасти может служить объяснением столь различной подверженности металлов химическому воздействию и коррозии. Это также может помочь в понимании, почему предметы из

одного и того же металла или сплава корродируют по-разному. Места отклонений от регулярной структуры, где есть физические отклонения от правильного строения, являются точками наибольшей потенциальной химической активности.

2.4. Связь свойств сплавов с типом диаграмм состояния

По диаграммам состояний сплавов можно определить их структуру. Следовательно, между типом диаграммы состояния и свойствами сплава существует определенная связь. Эту связь впервые установил Н.С. Курнаков.

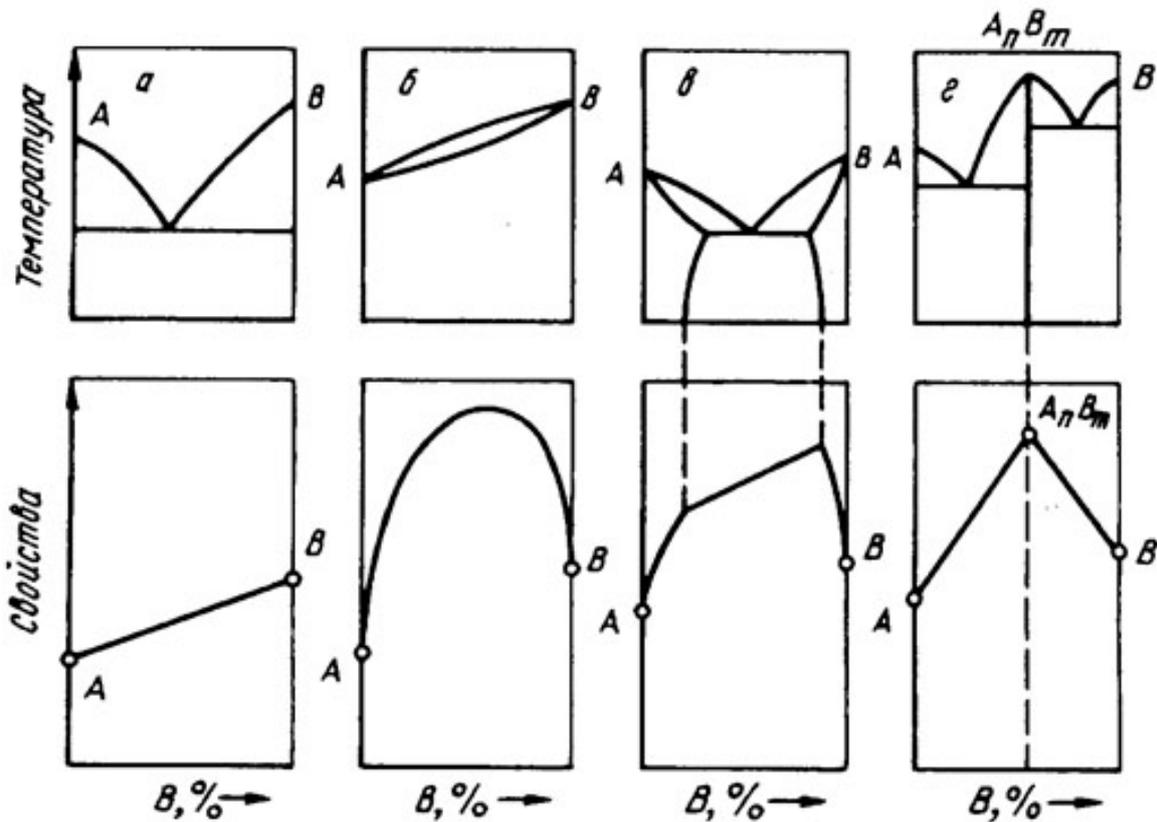


Рис. 1.13. Связь свойств сплавов с типом диаграмм состояния

На рис. 1.13 приведены диаграммы состояния четырех основных типов и соответствующие им закономерности изменения свойств сплава в зависимости от концентрации. По осям ординат нижних диа-

грамм откладывают показатели свойств (предел прочности, твердость, электросопротивление и др.), а по осям абсцисс – концентрацию сплава.

В сплавах, затвердевающих по диаграмме для сплавов типа механической смеси (рис. I.13 а), в твердом состоянии содержится *механическая смесь* исходных компонентов. Следовательно, в зависимости от состава сплава в его свойствах *будут преобладать свойства того компонента, которого больше в сплаве*. Изменение свойств этих сплавов происходит по линейному закону.

Свойства сплавов, затвердевающих по диаграмме для твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов (рис. I.13 б), изменяются по кривой линии. Это связано с тем, что вследствие искажения кристаллической решетки растворителя твердый раствор имеет более высокую прочность и твердость, чем исходные компоненты. Следовательно, однородные твердые растворы характеризуются повышенными значениями твердости и предела прочности, которые больше средней арифметической величины соответствующих свойств металлов. При этом высокие прочностные свойства обычно сочетаются с достаточно высокой пластичностью. Поэтому сплавы, образующие *однородные твердые растворы*, обычно *легко обрабатываются давлением (прокаткой, ковкой, штамповкой)*. Однако эти сплавы *обладают невысокими литейными свойствами* (склонны к образованию трещин при затвердевании). Н.С. Курнаков показал, что образование твердых растворов всегда приводит к увеличению электросопротивления.

При образовании *твердых растворов с ограниченной растворимостью компонентов* (рис. I.13 в), свойства однофазных твердых растворов изменяются по кривой линии, а свойства смесей двух фаз – по прямой. Литейные свойства сплавов, образующих твердые растворы с ограниченной растворимостью, зависят от интервала температур кристаллизации: чем больше этот интервал, тем меньше жидкотекучесть сплава и тем больше его склонность к ликвации. Поэтому для получения хороших литейных свойств концентрация компонентов

сплавов должна превышать их максимальную растворимость в твердом состоянии и быть близкой к эвтектическому составу. Однофазные сплавы твердых растворов с ограниченной растворимостью *обладают высокой пластичностью и хорошо прокатываются, куются, прессуются. Но при появлении в структуре эвтектики пластичность резко снижается.*

Характерной особенностью свойств сплавов, кристаллизующихся по диаграмме состояния типа *химическое соединение* (рис. I.13 г), является *большая твердость, повышенная хрупкость, малая способность к пластической деформации и высокое электросопротивление.* Диаграмма зависимости свойств от состава состоит из прямых линий (в ряде случаев из кривых); пересекающихся в точке, соответствующей чистому химическому соединению и называемой сингулярной (особой) точкой. Концентрация химического соединения отвечает максимуму или минимуму свойств (например, максимуму твердости и минимуму пластичности). *Твердость многих химических соединений значительно превосходит твердость более твердого компонента.* Например, сплавы олово и магний или медь и олово образуют очень твердые химические соединения Mg_2Sn , Cu_3Sn . Особенно резко повышается твердость при образовании химического соединения некоторых металлов с металлоидами – углеродом и азотом. Карбиды вольфрама, ванадия, титана, железа и других металлов обладают весьма большой твердостью, в то время как указанные чистые металлы имеют низкую твердость. Поэтому подобные химические соединения широко применяют для изготовления режущего инструмента.

На примере любого типа диаграмм состояния видно, что количественные изменения концентрации (состава) сплавов приводят к качественным изменениям их свойств.

Глава 3

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

К физическим свойствам металлов относят цвет, плотность, плавкость, электро- и теплопроводность, теплоемкость, магнитные и другие свойства.

Электроны, заполняющие межатомные пространства, отражают световые лучи. Это вызывает непрозрачность и блеск металла. С этим также связана такая характеристика металлов как *цвет*. Цветом называют способность металлов отражать световое излучение с определенной длиной волны. У всех металлов она разная. Путем легирования металла различными элементами можно получить довольно широкую гамму цветов. Например, при введении в медь олова, цинка и никеля, в зависимости от количества того или иного легирующего элемента, можно получить цвета сплавов от красного до светло-серого или золотисто-желтого.

Плотность металла напрямую связана с его массой и характеризуется массой, заключенной в единице объема. По плотности металлы делят на легкие с плотностью не более 5 г/см^3 (магний, алюминий, титан и др.), тяжелые с плотностью от 5 г/см^3 до 10 г/см^3 (железо, никель, медь, цинк, олово и др.), и очень тяжелые с плотностью свыше 10 г/см^3 (золото, свинец и др.)

Плавкость металлов характеризуется температурой плавления, при которой металл переходит из твердого состояния в жидкое. В зависимости от этого металлы бывают легкоплавкие, где температура плавления не превышает 600°C (цинк, олово, свинец), и тугоплавкие, с температурой плавления свыше 600°C (железо, медь, серебро, золото, алюминий). При введении в металл добавок температура плавления, как правило, понижается.

Электроны в процессе своего перемещения внутри кристаллической решетки металла переносят тепловую энергию от нагретых сло-

ев к холодным. Это называется **теплопроводностью** металла. Серебро, медь, алюминий обладают большой теплопроводностью. Железо имеет теплопроводность примерно в три раза меньше, чем алюминий, и в пять раз меньше, чем медь. Теплопроводность имеет большое значение. Например, если металл плохо проводит тепло, то при нагреве и быстром охлаждении в нем образуются трещины.

Тепловым расширением называют способность металлов увеличиваться в размерах при нагревании и уменьшаться при охлаждении. Тепловое расширение характеризуется коэффициентом линейного расширения α . Коэффициент объемного расширения равен 3α . Эта величина имеет важное значение, например, при эмальерных работах. Коэффициенты теплового расширения металлической основы и эмали должны иметь по возможности близкие значения, чтобы после обжига эмаль не растрескивалась. Большинство эмалей, представляющих твердый раствор оксидов кремния и других элементов, имеют низкий коэффициент теплового расширения. Известно, что эмали очень хорошо держатся на железе и золоте, менее прочно – на меди и серебре.

Теплоемкостью называют способность металла при нагревании поглощать определенное количество тепла. Другими словами – это количество энергии, необходимое для повышения температуры единицы массы на один градус. Удельная теплоемкость уменьшается с увеличением порядкового номера элемента в таблице Менделеева. Наряду со скрытой теплотой плавления металлов, эта характеристика особо важна при выплавке металлов – от них зависит выбор мощности плавильного агрегата. Для расплавления легкоплавкого металла иногда требуется больше тепловой энергии, чем для тугоплавкого.

Хаотически движущиеся электроны в металле под воздействием приложенного электрического напряжения приобретают направленное движение, то есть они проводят электрический ток. Это называется **электрической проводимостью** металлов. При повышении температуры металла возрастают амплитуды колебаний находящихся в узлах пространственной решетки атомов и ионов.

Это затрудняет перемещение электронов, и электрическая проводимость металла падает.

Все металлы оценивают также по их *магнитным* свойствам, то есть по их отношению к магнитным полям. По этому свойству они делятся на три группы. Ферромагнитные металлы способны намагничиваться при действии слабых магнитных полей и оставаться намагниченными после устранения внешнего магнитного поля (например, железо, никель, кобальт). Парамагнитные металлы проявляют слабую способность к намагничиванию (алюминий, хром, титан). Диамагнитные металлы не притягиваются к магниту и даже слегка отталкиваются от него (олово, медь).

Глава 4

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Металлические химические элементы в природе могут встречаться как в виде простых веществ, так и в виде соединений. То, в каком виде встречаются металлические элементы в природе, зависит от химической активности образуемых ими металлов (табл. I.1).

Таблица I.1

Электрохимический ряд активности металлов

<i>Li K Ba Ca Na Mg</i>	<i>Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb</i>	<i>H₂</i>	<i>Cu Hg Ag</i>	<i>Pt Au</i>
<i>активные металлы</i>	<i>металлы средней активности</i>		<i>металлы малой активности</i>	<i>неактивные металлы</i>

Химически активные металлы от лития до марганца не могут существовать на открытом воздухе в металлическом виде и в природе встречаются только в виде различных соединений – солей, оксидов,

кристаллогидратов и других. Эти металлы находятся в I и II группах периодической таблицы и получили название щелочные (литий, натрий, калий) и щелочноземельные (марганец, кальций, барий). Металлы средней активности от алюминия до свинца известны именно как металлы в привычном смысле слова, но в природе чаще всего встречаются также в виде соединений, в том числе и металлических руд, из которых их можно получить. Металлы малой активности могут также образовывать различные химические соединения, но могут быть найдены и в самородном виде. Химически неактивные металлы платина и золото в природе обычно встречаются в виде простых веществ – самородков. Их называют благородные металлы.

Главное отличительное свойство металлов – это их относительно невысокая электроотрицательность по сравнению с неметаллами. Атомы металлов, вступая в химические реакции, способны только отдавать электроны, то есть окисляться, следовательно в ходе превращений могут проявлять себя в качестве восстановителей.

Химические реакции, в которые способны вступать металлические элементы, можно предсказать, исходя из ряда активности металлов, который также называют электрохимическим рядом напряжений:

- Чем левее стоит металл в этом ряду, тем более сильным восстановителем он является.
- Каждый металл способен вытеснять из растворов солей те металлы, которые в ряду активности стоят после него (правее).
- Металлы, находящиеся в ряду активности левее водорода, способны вытеснять его из растворов кислот.
- Щелочные и щелочноземельные металлы в любых водных растворах взаимодействуют прежде всего с водой.

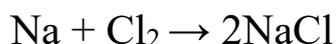
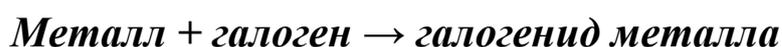
4.1. Взаимодействие металлов с простыми веществами-неметаллами

- Все металлы, за исключением золота и платины, взаимодействуют с *кислородом*, образуя оксиды:



Металлы средней и малой активности реагируют с кислородом или при нагреве свыше 150° – 200°C , или очень медленно с течением времени. Оксиды образуют на металлических предметах тонкую пленку, которая служит защитой от дальнейшей коррозии. На изделиях из медных сплавов и железе эти пленки с древнейших времен умеют выращивать искусственно, не только с целью защиты от коррозии, но и с целью создания определенного художественного эффекта. На бронзовых изделиях это могут быть разноцветные патины от очень темного коричневого до желтых и ярко-красных цветов, различных оттенков зеленого, синего и желто-золотистого. Все они в своей основе имеют два оксида меди – кирпично-красный оксид меди(I) куприт и черный оксид меди(II) тенорит. На железных и стальных предметах это воронение – пленка смешанных оксидов железа, способная давать оттенки от песочно-желтого до темно-синего и черного цветов.

- Металлы взаимодействуют с *галогенами* (фтором, хлором, бромом и йодом), образуя галогениды.



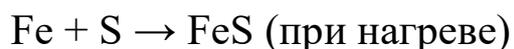
С галогенами взаимодействуют все металлы. При определенных условиях могут образоваться даже галогениды золота. Например,

бромид золота(III) можно получить прямым синтезом при 140°C и избытке брома. Аналогичным образом можно получить хлорид золота(III). Последний также получается в результате растворения металлического золота в царской водке (смеси соляной и азотной кислот). Хлорид золота растворим в воде.

Наибольшую опасность для сохранности предметов из железа и медных сплавов представляют хлориды соответствующих металлов. Эти образования неустойчивы и вступают в активное взаимодействие с кислородом и влагой воздуха. При этом высвобождаются ионы хлора, которые вступают в реакцию с металлом, провоцируя тем самым развитие активной коррозии.

- Металлы взаимодействуют с *серой*, образуя сульфиды.

Металл + сера → сульфид металла



Большинство металлов взаимодействуют с элементарной серой только при повышении температуры.

Многие руды, из которых добывают цветные металлы, являются сульфидными. Пирит – сульфид железа(II), называемый иногда серным или железным колчеданом, может служить источником для добычи железа. Халькопирит (медный колчедан) и борнит – сложные сульфиды меди и железа, являются основными рудами для получения меди, равно как и халькозин – сульфид меди(I). Цинк, свинец, никель, ртуть, и другие цветные металлы также получают из сульфидных руд.

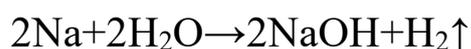
Известны сульфиды и в качестве продуктов коррозии на памятниках из металлов. Причиной почернения серебра являются сульфиды серебра, образующие со временем плотную глухую пленку на поверхности изделий. Радужную побежалость с темными пятнами на поверхности бронзовых и латунных изделий дают сульфиды меди.

На археологических бронзах из сильно увлажненных раскопов сульфиды могут иметь вид черных рыхлых аморфных наслоений или ярко-золотистых пленок на поверхности. В качестве продуктов коррозии сульфиды малоустойчивы и со временем стремятся перейти в более устойчивые сульфаты или другие соединения.

4.2. Взаимодействие с водой

- Щелочные и щелочноземельные металлы взаимодействуют с *водой* при обычных условиях, образуя гидроксид (основание) и водород.

Активный металл + вода → щёлочь + водород



Гидроксиды щелочных металлов лития, натрия и калия растворимы в воде и называются щелочами. Гидроксиды щелочноземельных металлов большей частью нерастворимы в воде. Растворимым является гидроксид бария. Малой растворимостью обладает только гидроксид кальция. Растворимые гидроксиды (щелочи) именно по причине своей высокой растворимости в природе не встречаются, получают их методом электролиза.

- Металлы средней активности реагируют с водой только в присутствии большого количества кислорода или при высоких температурах. В результате взаимодействия образуются оксиды и гидроксиды металлов.

Металл + вода + O₂/t° → оксид/гидроксид + водород/катион водорода

Ржавчина на железе представляет собой сложную смесь оксидов и гидроксидов железа и не имеет постоянного состава. Железо по-

крывается слоем ржавчины на влажном воздухе. В холодной воде ржавчина образуется только если в ней растворены какие-нибудь соли и кислород, что типично для любой природной или водопроводной воды. При контакте железа с разогретым водяным паром образуется сложный оксид железа магнетит. Цинк, олово и свинец не реагируют с холодной водой, но в горячей воде образуют соответствующие оксиды. В мягкой воде при свободном доступе углекислого газа и кислорода свинец постепенно растворяется вследствие образования гидрокарбонатов свинца. Алюминий реагирует с водой только после удаления защитной оксидной пленки, в результате реакции образуется гидроксид алюминия. Гидроксид алюминия нерастворим в воде и может случайно высадиться на поверхности металлических предметов в процессе электрохимической очистки, если в качестве восстановителя использовать алюминий.

- Металлы малой активности при нормальных условиях с водой не реагируют.

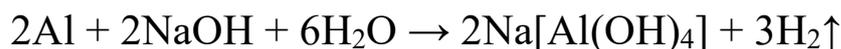
Медь при длительном воздействии горячей водой в присутствии кислорода образует на поверхности оксидную пленку. Гидроксид меди(II) в природе не существует, его получают искусственным путем. Иногда он может образоваться как побочный продукт реакции при химической очистке меди, например, щелочами. Гидроксид меди неустойчив и с течением времени разлагается до оксида меди(II) тенорита, или же реагирует с окружающей средой с образованием сложных солей. Например, в атмосфере углекислого газа гидроксид меди переходит в основной карбонат меди – малахит или азурит.

- Неактивные металлы с водой не реагируют ни при каких условиях.

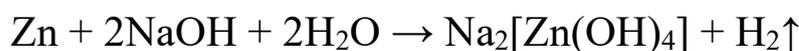
4.3. Взаимодействие с растворами щелочей

- Некоторые металлы средней активности – алюминий, цинк, олово и свинец – способны взаимодействовать со щелочами, образуя комплексные соли.

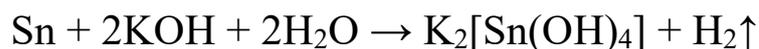
Металл + щелочь → комплексная соль + водород



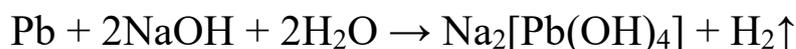
В результате реакции образуется тетрагидроксоалюминат натрия.



В результате реакции образуется тетрагидроксоцинкат натрия.



В результате реакции образуется тетрагидроксостаннат калия.



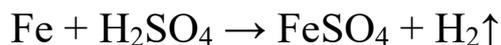
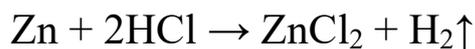
В результате реакции образуется тетрагидроксоплюмбат натрия.

Щелочами металлы окисляться не могут, так как ионы щелочных металлов – одни из самых слабых окислителей в водных растворах. Однако в присутствии щелочей окисляющее действие воды может значительно возрастать. При окислении металлов водой образуется гидроксид и водород. Если характер оксида и гидроксида амфотерный, то они будут растворяться в щелочном растворе. В результате пассивные в чистой воде металлы могут энергично взаимодействовать с растворами щелочей.

4.4. Взаимодействие с кислотами

- Металлы, стоящие в ряду активности металлов левее водорода, взаимодействуют с растворами кислот, образуя соль и водород.

Металл + кислота → соль + водород



Металлы, стоящие в ряду активности металлов правее водорода, реагируют с кислотами выборочно. Как правило, это концентрированные сильные кислоты, горячие кислоты, или же реакция с металлами происходит благодаря присутствию кислорода или катализатора. Золото не реагирует ни с одной кислотой в чистом виде.

В *соляной (хлороводородной) кислоте HCl* растворяются практически все металлы с образованием солей – хлоридов. Плохо взаимодействует с соляной кислотой серебро. Для того, чтобы пошла реакция, необходимо присутствие большого количества кислорода. Золото на соляную кислоту не реагирует. Большинство хлоридов являются водорастворимыми солями, исключение составляет нерастворимый хлорид свинца PbCl_2 . При взаимодействии с соляной кислотой он образует на поверхности металла пассивирующую пленку, и реакция останавливается.

Серная кислота H_2SO_4 реагирует с металлами в зависимости от того, в каком виде она находится – концентрированном (более 80%) или в виде раствора. *Концентрированная* серная кислота в холодном виде на поверхности алюминия, железа и меди образует пассивирующие оксидные пленки, тормозящие дальнейшую реакцию, реакция с этими металлами продолжается только при нагревании. Только с горячей концентрированной серной кислотой реагирует и серебро, образуя малорастворимый сульфат серебра. Олово и свинец образуют с концентрированной серной кислотой нерастворимые в воде гидро-

сульфаты $\text{Sn}(\text{HSO}_4)_2$ и $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$, также пассивирующие металл. С *разбавленной* серной кислотой большинство металлов образует водорастворимые сульфаты, за исключением олова и свинца – их сульфаты нерастворимы в воде и образуют на поверхности соответствующих металлов пассивирующие пленки. Медь в разбавленной серной кислоте растворяется только при повышении температуры и в присутствии большого количества кислорода. Серебро с разбавленной серной кислотой не реагирует.

Аналогично серной ведет себя с металлами *азотная кислота* HNO_3 . С *концентрированной* азотной кислотой водорастворимые нитраты образуют серебро, медь, цинк и свинец. Также как с серной кислотой, в концентрированной азотной в холодном виде на поверхности алюминия и железа образуются пассивирующие оксидные пленки, тормозящие дальнейшую реакцию, реакция с этими металлами продолжается только при нагревании. Олово с концентрированной азотной кислотой ведет себя как неметалл и образует нерастворимую в воде оловянистую кислоту H_2SnO_3 . В *разбавленной* азотной кислоте все металлы за исключением золота растворяются с образованием водорастворимых нитратов.

Ортофосфорная кислота является слабой минеральной кислотой, поэтому она будет реагировать со всеми металлами, стоящими левее водорода в ряду активности металлов. Однако хорошо растворять эта кислота будет только щелочные металлы, так как образует с ними водорастворимые соли. С остальными металлами ортофосфорная кислота образует нерастворимые соли, поэтому её реакция с металлами чаще всего идёт только в начальный момент времени, пока осаждающаяся соль не покрывает всю поверхность металла и не затруднит доступ кислоты к глубинным слоям металла. Если образовавшаяся пассивирующая пленка достаточно плотная – реакция прекращается. В реставрации металла ортофосфорную кислоту иногда используют для очистки и пассивации железных поверхностей.

Органические кислоты редко реагируют с металлами, даже с теми, которые находятся слева от водорода. Все реакции металлов

с органическими кислотами протекают очень медленно. С *муравьиной* кислотой напрямую реагирует только цинк, образуя малорастворимую соль. При взаимодействии железа и свинца с муравьиной кислотой образуются растворимые соли, но для успешного протекания реакции требуются присутствие большого количества кислорода и катализаторы. В *уксусной* кислоте растворяются цинк, железо и свинец. Алюминий растворяется в безводной кислоте в присутствии катализаторов. Олово не растворяется из-за образования на поверхности пленки основных солей олова, а медь и серебро напрямую в уксусной кислоте не растворяются по законам химии, так как находятся справа от водорода в ряду активности. Все ацетаты, образующиеся в результате прямого или ступенчатого взаимодействия металлов с уксусной кислотой, растворимы в воде, некоторые имеют тривиальные названия, например, темно-сине-зеленые кристаллы ацетата меди(II) – ярь-медянка, применяемая в качестве пигмента. Некоторые ацетаты ядовиты – ацетат свинца(II) получил название «свинцовый сахар» из-за своего сладковатого вкуса, он использовался для подслащивания вина в Древнем Риме. *Лимонная* кислота практически не реагирует ни с какими металлами, кроме железа. При нагреве железных опилок в растворе лимонной кислоты в присутствии большого количества кислорода получают комплексную соль цитрат железа(II) – пиррофорное железо. В данном случае лимонная кислота выступает в роли хелата – комплексообразующего вещества. Лимонная кислота – слабый хелат. Более сильные хелаты – *щавелевая* кислота и *этилендиаминтетрауксусная* кислота (ЭДТА).

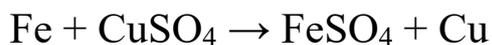
Слабо реагируя с самими металлами, органические кислоты, тем не менее, легко растворяют оксиды, гидроксиды и некоторые соли металлов, в основном карбонаты, которые обычно встречаются в составе продуктов коррозии. В результате растворения продуктов коррозии в раствор попадают освободившиеся ионы металла, которые и вступают в реакцию с кислотными остатками органических кислот, образуя соответствующие соли: формиаты, ацетаты, цитраты, оксалаты и другие. Эти соли также можно встретить в составе продуктов

коррозии на металлических предметах. Также они могут высадиться в результате некорректно проведенной очистки металлических изделий органическими кислотами.

4.5. Взаимодействие с растворами солей

- Металлы реагируют с солями менее активных металлов в растворе, образуя соль более активного металла и менее активный металл в свободном виде.

Более активный металл + соль → соль более активного металла + менее активный металл



По сути, происходит вытеснение менее активного металла из его соли. В реставрации это свойство металлов используется, например, при химическом серебрении. Для того, чтобы посеребрить поверхность предмета из медного сплава, ее натирают тампоном с прозрачным раствором аммиачного комплекса серебра. На поверхности обрабатываемого металла высаживается тонкий слой металлического серебра, а тампон с раствором синееет – медь с поверхности предмета растворяется и вытесняет серебро из раствора комплексной соли.

Глава 5

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

Способность металла сопротивляться воздействию внешних сил характеризуется механическими свойствами, такими как прочность, упругость, пластичность, вязкость, твердость и выносливость.

Прочность – способность металла сопротивляться разрушению под действием прилагаемых внешних сил. Непрочные металлы – это

олово и свинец. Прочные – алюминий, медь, железо, титан и некоторые другие. Существуют также высокопрочные металлы, такие как молибден, вольфрам и ниобий. Практически любой металл можно упрочнить нагартовкой в соответствующих условиях (например, если температура рекристаллизации не ниже обычной комнатной температуры). Прочность металла имеет обратную связь с вязкостью и пластичностью – при понижении прочностных свойств изделия повышаются его пластичность и вязкость. Прочность металла характеризуется такими физическими величинами, как предел прочности σ_B – условное напряжение в МПа, соответствующее наибольшей нагрузке, предшествующей разрушению образца; и предел текучести σ_T – наименьшее напряжение, при котором образец деформируется без заметного увеличения нагрузки.

Вязкость – способность металла оказывать сопротивление ударным нагрузкам. Любой металл может быть в хрупком или вязком состоянии. *Хрупкое состояние металла* – это такое состояние, при котором металл разрушается без предварительной пластической деформации, разрушение происходит путем отрыва по границам зерен. *Вязкое состояние металла* – это такое состояние, при котором разрушение наступает после значительной пластической деформации, путем среза, и проходит через зерна. Опыт показывает, что при понижении температуры обычные конструкционные стали теряют свою вязкость и переходят в хрупкое состояние. Обычное мелкозернистое железо переходит из вязкого в хрупкое состояние при температуре около -40°C , а крупнозернистое при 0°C .

Пластичность – свойство металла деформироваться без разрушения при приложении внешних сил. Практически все металлы, с которыми приходится работать реставратору – высокопластичные. К хрупким металлам относятся такие как марганец, кобальт, сурьма. Пластичность металла характеризуется относительным удлинением δ или относительным сужением σ .

Упругость – свойство металла восстанавливать свою форму после прекращения действия приложенных внешних сил. Определяется пределом пропорциональности $\sigma_{\text{пц}}$ и пределом упругости $\sigma_{\text{уп}}$.

Упругость и пластичность металла определяют его поведение при деформации. Деформация может быть упругой, исчезающей после снятия нагрузки, и пластической, остающейся после снятия нагрузки. Сколь бы ни было мало приложенное напряжение, оно вызывает деформацию, причем начальные деформации являются всегда упругими, и величина их находится в прямой зависимости от приложенного напряжения¹. При упругом деформировании под действием внешней силы изменяется расстояние между атомами в кристаллической решетке. Снятие нагрузки устраняет причину, вызвавшую изменение межуатомного расстояния, атомы становятся на прежние места, и деформация исчезает. При пластическом деформировании одна часть кристалла перемещается по отношению к другой. Если нагрузку снять, то перемещенная часть кристалла не возвратится на старое место – деформация сохраняется. При значительных степенях деформации наблюдаются также заметное изменение формы зерен и их расположения в пространстве, причем между зернами (иногда и внутри зерен) возникают трещины.

Твердость – способность одного тела противостоять проникновению в него другого тела, более твердого. Высокой твердостью должны обладать металлорежущие инструменты. Чаще всего твердость металла определяют по методу Бриннеля (НВ)².

¹ При пластической деформации в металле возникают напряжения, которые вызываются приложенными силами, неравномерным нагревом или другим внешним воздействием. Эти напряжения, называемые основными, при прекращении такого воздействия, снимаются. Помимо основных напряжений, в процессе деформации в металле возникают напряжения, связанные с неравномерностью деформации тела. Они могут быть как сжимающими, так и растягивающими. Эти дополнительные напряжения остаются в теле после прекращения деформации, поскольку они возникают независимо от внешних сил и являются взаимно уравновешенными. Дополнительные напряжения в процессе деформации суммируются с основными.

² Метод предложен шведским инженером Юханом Августом Бринеллем (1849–1925 гг.) в 1900 году и стал первым широко используемым и стандартизированным методом определения твердости в материаловедении. Метод Бринелля относится к методам вдавливания.

Выносливость – свойство материала противостоять усталости. Предел выносливости – это максимальное напряжение, которое может выдержать металл без разрушения заданное число циклов нагружения.

Глава 6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

К технологическим свойствам металлов относятся:

Жидкотекучесть – способность металлов легко растекаться и заполнять полностью литейную форму.

Ковкость – способность металлов подвергаться обработке давлением. Это свойство металлов связано с их пластической деформацией, особенно при нагревании. Ковкость определяет возможность применения таких видов обработки как прокатка, прессование, волочение, ковка и штамповка.

Свариваемость – способность металлов давать прочные неразъемные соединения изготовленных из них деталей.

Металлы и сплавы также подвергаются обработке **резанием**. Одни металлы обрабатываются хорошо до получения чистой и гладкой поверхности, другие же, имеющие высокую твердость, плохо. Очень вязкие металлы с низкой твердостью также плохо обрабатываются: поверхность получается шероховатой, с задирами. Улучшить обрабатываемость, например, стали можно термической обработкой, понижая или повышая ее твердость.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Назовите основные типы кристаллических решеток металлов.
2. Что такое аллотропические превращения металлов?
3. Чем отличаются кристаллиты от кристаллов?
4. Чем опасны зоны транскристаллизации металлического слитка?
5. Что такое рекристаллизация металла?
6. Объясните понятия «компонент», «фаза» и «система».
7. Перечислите основные типы сплавов.
8. Назовите активные металлы, средней и малой активности.
9. Объясните разницу между понятиями «ковкость» и «пластичность».
10. Объясните разницу между понятиями «прочность» и «выносливость».

РАЗДЕЛ II

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Приступая к реставрации любых музейных предметов из металла, очень важно правильно оценить состояние сохранности и поставить диагноз. Ошибка в оценке сохранности предмета ведет к выбору неадекватного метода реставрации, что может закончиться частичной или полной утратой памятника.

За редким исключением, таким как золото и платина, все металлы в природе существуют в виде химических соединений, которые входят в состав руды. Руда состоит из рудного тела (химических соединений металла) и пустой породы (силикаты, карбонаты и пр.). Состояние химического соединения является для металла термодинамически устойчивым. С химической точки зрения процесс выплавки металла из руды – это процесс восстановления, т.е. принятия электронов. Для восстановления металла расходуется большое количество энергии и восстановителей (углерода и его соединений), которые являются поставщиками электронов. Приняв электроны, выплавленный металл переходит в термодинамически неустойчивое состояние, и, как следствие, через процесс коррозии стремится перейти в свое естественное состояние рудного тела. Процесс коррозии металла в понятиях химии – это окисление, т.е. отдача электронов (рис. II.1).

В результате окисления металла образуются продукты коррозии. **Продукты коррозии** – это химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды. Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды называют *коррозионной стойкостью*.



Рис. II.1. Схема окислительно-восстановительных процессов при выплавке и коррозии металлов

Удаляя даже незначительные коррозионные наслоения с поверхности металла, мы удаляем пусть тонкий, но слой с поверхности реставрируемого предмета.

Практически все виды коррозии можно встретить на музейных памятниках. Большинство коррозионных процессов стабилизировалось до того, как тот или иной предмет из металла был музеефицирован, и в идеальных условиях хранения эти коррозии на музейных предметах развиваться не будут. На тех же памятниках, для которых по тем или иным причинам не были обеспечены необходимые условия хранения, часть коррозионных процессов будет продолжаться. Для характеристики коррозионного разрушения музейных предметов, произошедшего до их музеефикации, мы предлагаем употреблять понятия *археологическая сохранность* и *этнографическая сохранность*.

Глава 1

КОРРОЗИЯ, ПАССИВАЦИЯ, ФАКТОРЫ И СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ

Коррозия – это самопроизвольно протекающий необратимый процесс разрушения металлов, превращения их в химические соединения вследствие химического воздействия внешней среды, сопровождающийся изменением их физико-химических свойств. Термин «коррозия» походит от латинского слова «corrodere», что означает «разъедать» что-либо. Причиной возникновения и протекания процессов коррозии является *термодинамическая неустойчивость* материалов к определенным компонентам, находящимся в окружающей их среде. Для количественной оценки термодинамической неустойчивости металлов используется понятие «энергия Гиббса» – термодинамический потенциал системы, обозначаемый знаком ΔG . Самопроизвольно протекают те процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, то есть для которых $\Delta G < 0$. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, имеют по сравнению с водородом более отрицательный потенциал, их окисленное состояние термодинамически более устойчиво, чем восстановленное, следовательно, они легче корродируют. Для металлов, расположенных после водорода, восстановленное состояние термодинамически более устойчиво, то есть для них $\Delta G > 0$. К этой группе металлов относятся коррозионностойкие золото, платина, серебро и др.

Практически все металлы, кроме золота и платины, подвержены процессу коррозии. Однако же то, с какой скоростью будет разрушаться тот или иной металл, будет зависеть от:

а) *внутренних факторов*, то есть от того, насколько сам металл способен сопротивляться коррозии;

б) *внешних факторов*, или условий окружающей среды.

Ряд металлов – железо, хром, никель, титан, алюминий, цирконий и другие в концентрированных растворах окислителей разрушаются значительно меньше, чем в более слабых растворах – происходит *пассивация* – металл становится *пассивным*. Снижение скорости

коррозии происходит в результате образования на поверхности металла окисных пленок, тормозящих процесс коррозии. *Пассивация* – это замедление коррозии благодаря формированию на поверхности металла защитной пленки из продуктов коррозии. Они являются барьером между металлом и окружающей средой. Пленки обладают защитным действием, если они сплошные, обладают хорошей адгезией (сцеплением) к поверхности металла и химически стойки в данной среде. Самый распространенный и важный пассиватор – кислород. Вообще, кислород влияет на скорость коррозии в двух направлениях: с одной стороны он ускоряет коррозию как мощный окислитель, с другой – пассивирует металл.

Пассивность зависит от состава, структуры и состояния поверхности металла и сплава, концентрации агрессивной среды, температуры, наложения постоянного тока, движения раствора и т. д. Создать пассивное состояние возможно изменением состава сплава, внешних условий и состава агрессивной среды, соприкасающейся с металлом. Например, стойкость меди в атмосферных условиях увеличивается при легировании ее мышьяком. Это объясняется тем, что продукты коррозии мышьяковистой меди менее гигроскопичны, чем продукты коррозии чистой меди, и поэтому мышьяковистая медь сравнительно меньше увлажняется. Вследствие накопления мышьяка в продуктах коррозии со временем улучшаются их свойства, и коррозия быстрее затухает, чем на чистой меди. Другой пример повышения стойкости в атмосферных условиях – легирование меди алюминием и цинком. Высокая стойкость легированной меди против воздействия атмосферы проявляется не только при кратковременных испытаниях, но и в течение очень длительного времени. Это подтверждается наблюдениями за старинными памятниками. Так, в Англии, несмотря на очень высокую агрессивность атмосферы, крыши, изготовленные из мышьяковистой меди и имеющие возраст 300 и более лет, покрыты великолепной патиной и на них нет разрушений от местной (точечной) коррозии. (Калиш, 1971, 42–43).

Способность к пассивации зависит от свойств металла. Например, никель легко переходит в пассивное состояние под действием

некоторых органических (уксусная, лимонная, щавелевая) и минеральных (борная, ортофосфорная) кислот и в растворах ряда нейтральных солей; алюминий – в концентрированных растворах азотной и хромовой кислот; хром – в разбавленной азотной кислоте. Все указанные металлы пассивируются значительно легче, чем железо, поэтому при введении в состав железоуглеродистых сплавов легко пассивирующихся металлов (Cr, Al, Ni) получают сплавы, коррозионная стойкость которых близка к стойкости легирующего элемента, хотя его содержание в сплаве невелико.

Пассивированный металл или сплав при изменении внешних факторов, связанных со свойствами электролита, может вновь становиться активным. Процесс перехода металла из пассивного состояния в активное называют *активацией*. Вещества или процессы, вызывающие этот переход, называются *активаторами*. Активацию могут вызывать восстановители (H_2 , Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$), некоторые ионы (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}), катодная поляризация, повышение температуры, нарушение целостности пассивной пленки на поверхности металла.

В зависимости от свойств и концентрации пассиватора и активатора в растворе возможны периодические переходы поверхности металла из активного состояния в пассивное, и наоборот. Объясняется это тем, что вследствие конвекции раствора поверхность металла соприкасается периодически с порциями жидкости, содержащими то большие количества пассиватора, то активатор.

1.1. Внутренние факторы коррозии

Внутренние факторы коррозии – это факторы, влияющие на скорость, вид и распределение коррозии, связанные с природой металла.

Многокомпонентность сплава

Любой сплав – гальваническая пара, и во влажной среде между элементами сплава возникает электрохимическая коррозия. Однако коррозионная стойкость сплава во многом зависит от соотношения элементов сплава. Испытания меди и целого ряда медных сплавов

в различных атмосферных условиях показали, что высокой устойчивостью в разных атмосферах обладают многие бронзы, особенно алюминиевая (92,0% Cu; 8,0% Al) и оловянистая (91,9% Cu; 8,0% Sn; 0,1% P). В условиях морского климата очень устойчивы так называемая морская латунь (70% Cu; 29% Zn; 1% Sn), латунь 70–30 (70% Cu; 30% Zn), красная бронза – томпак (85% Cu; 15% Zn). Они медленнее других покрываются пленкой продуктов коррозии, т. е. патиной. В сельской атмосфере разница в скорости коррозии меди и ее сплавов разного состава, а значит и разница в скорости образования патины, очень невелика, но все же медленнее других сплавов покрываются патиной алюминиевая и оловянистая бронзы. В промышленных атмосферах наиболее устойчивы медь и алюминиевая бронза, наименее – латуни. В морской, промышленной и промышленно-морской атмосферах патина быстрее образуется на сплавах, чем на меди, при этом, как правило, чем выше содержание легирующих элементов, тем больше скорость процесса. В названных атмосферах быстрее других покрываются красивой зеленой патиной оловянистая, фосфористая, кремнистая бронзы и некоторые другие сплавы (Калиш, 1971,43).

Структура сплава

Сплавы с большим содержанием легирующих компонентов содержат несколько фаз, которые кристаллизуются в разных системах, то есть имеют неоднородную микроструктуру. Некоторые фазы сплава оказываются менее устойчивы к воздействию окружающей среды, чем другие, и, соответственно, будут корродировать быстрее. Именно неоднородность сплава является основной причиной *селективной (выборочной) коррозии*.

Дефекты структуры

Тот факт, что кристаллическое строение металла несовершенно и там всегда присутствуют дефекты и дислокации, имеет как свои положительные, так и отрицательные стороны. К отрицательным особенностям структуры металлов и сплавов относится то, что именно в местах наибольшего скопления дефектов и дислокаций металл наиболее подвержен коррозионному разрушению. Как правило, де-

фекты скапливаются по границам зерен. Преимущественное разрушение металла по границам зерен называется *межкристаллитной коррозией*.

Качество поверхности и характер декоративной обработки

Поверхность металла неоднородна, на ней всегда имеются макро- и микровыступы, углубления, поры, трещины. Традиционные техники обработки поверхности металлических изделий, такие как шлифовка, полировка, оксидирование, патинирование, золочение и серебрение, улучшают качество поверхности и тем самым повышают ее сопротивление коррозии. Однако же практически невозможно полностью закрыть все микропоры и микротрещины – невидимые глазу они все равно остаются на поверхности и способствуют развитию *подповерхностной коррозии*.

1.2. Внешние факторы коррозии

Внешние факторы коррозии – это факторы, влияющие на скорость, вид и распределение коррозии, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии.

Кислород и вода

Возникновение и развитие любых коррозионных процессов определяется в первую очередь двумя факторами, действующими одновременно – наличие в окружающей среде *кислорода* и обязательное присутствие *воды* в форме капель, пленки или водяного пара. Можно полностью блокировать процесс коррозии, изолируя металлический предмет хотя бы от одного из этих факторов. Металлы не корродируют в атмосфере инертных газов, азота или в вакууме. Известно, что металлические предметы, извлеченные из болота, часто показывают довольно хорошую сохранность – в болотной воде очень мало кислорода и много метана (восстановительная атмосфера). Также гуминовые кислоты, растворенные в воде, замедляют коррозионные процессы. Однако же в обычных условиях полностью изолировать металлические предметы от воздействия этих двух факторов практически не-

возможно. Пусть небольшое, но достаточное для возникновения коррозии количество кислорода всегда растворено в воде. Вода в виде водяного пара содержится в атмосфере. Вода всегда присутствует в почвах в форме почвенного раствора.

Температура

Если температура нагрева металла такова, что объемное увеличение его приводит к растрескиванию защитной пленки, то это приводит к резкому усилению процесса коррозии. Температуры, превышающие норму, способствуют более быстрому протеканию химических реакций с кислородом, азотом, сероводородом и прочими газами, способными вызвать разрушение памятника. Понижение температуры до отрицательных значений работает как консервирующий фактор. Относительная влажность воздуха находится в прямой зависимости от температуры. Самыми опасными для сохранности предметов являются резкие перепады температуры, как суточные, так и связанные со сменой отопительного сезона.

Агрессивные элементы окружающей среды

Помимо упомянутых уже кислорода и воды, в окружающей среде присутствуют газы, жидкости и вещества, способные дать в результате гидролиза различные ионы, такие как Cl^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_3^{3-} и другие, которые способны вступать в реакцию с металлами. Соединения, образованные перечисленными ионами, при нормальных условиях окружающей среды могут находиться в одном из трех состояний: стабильное (устойчивое), метастабильное и нестабильное (неустойчивое). При формировании стабильных соединений на поверхности металла образуются пассивирующие защитные пленки, и процесс коррозии существенно замедляется, практически останавливается – до момента значительных изменений условий окружающей среды на более агрессивные. Метастабильные соединения относительно устойчивы в определенном интервале температуры и влажности, но резкие изменения окружающих условий могут спровоцировать переход этих соединений в другие, иногда устойчивые, иногда нет. Нестабильные соединения нестабильны в нормальных

условиях окружающей среды и особо чувствительны к малейшим колебаниям температурно-влажностного режима, провоцируя активное развитие коррозии. Для каждого металла набор ионов, способствующих образованию стабильных или нестабильных солей, будет различным.

1.3. Скорость коррозии

Скорость коррозии – это коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени.

Для сохранности музейных памятников скорость протекания коррозии является определяющим фактором. По существующей в промышленности десятибалльной шкале коррозионной стойкости металлов (ГОСТ 13819-68) скорость протекания коррозионного процесса оценивают по десятибалльной шкале, исходя из объема разрушенного коррозией металла в год (табл. II.1).

Таблица II.1

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

ГРУППА СТОЙКОСТИ	СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ мм/год	БАЛЛ
I. Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
II. Весьма стойкие	0,001–0,005	2
	0,005–0,01	3
III. Стойкие	0,01–0,05	4
	0,05–0,1	5
IV. Понижено стойкие	0,1–0,5	6
	0,5–1,0	7
V. Малостойкие	1,0–5,0	8
	5,0–10,0	9
VI. Нестойкие	Свыше 10,0	10

Применительно к музейным предметам, для характеристики скорости протекания коррозионных процессов, коррозию можно условно разделить на *стативную*³ (1–4 балла), *метастативную* (5–6 баллов) и *активную* (7–10 баллов). При *стативной* коррозии видимых изменений сохранности предмета не происходит в пределах как минимум одной человеческой жизни (около 80–85 лет), такие памятники не нуждаются в какой-либо противокоррозионной обработке. К подобным памятникам могут быть отнесены предметы из медных сплавов с хорошо сформированной «благородной» патиной, алюминиевые предметы, полностью минерализованные археологические предметы, прошедшие процедуры расчистки и структурного укрепления. При *метастативной* коррозии изменения сохранности происходят медленно, в течение многих лет, подобные памятники нуждаются в периодическом осмотре и проведении профилактических мероприятий превентивного характера. Это, как правило, все железные предметы независимо от наличия на них защитной пленки, предметы из медных сплавов с тонкими окисными пленками, серебряные предметы, частично минерализованные археологические предметы без активной коррозии. *Активная* коррозия развивается на предметах, если в окружающей среде и/или в самом предмете присутствует активатор коррозии, провоцирующий быстрое коррозионное разрушение предмета (от нескольких недель до нескольких лет).

1.4. Активная коррозия музейного металла

Предпосылки для развития активной коррозии музейных предметов из металла формируются чаще всего еще в период бытования, археологизации или до-музейного хранения предметов, но могут появиться и после музеефикации. Для того, чтобы процесс коррозии металла стал активным, необходимо наличие активатора коррозии, ко-

³ Термин «стативный» применяется в лингвистике для обозначения состояния или свойства чего-либо, обладающего длительностью и значительной устойчивостью во времени. Антонимом к понятию «стативный» является определение «активный». Мы находим, что эти термины как нельзя лучше применимы для характеристики скорости процессов коррозии.

торый может равно присутствовать как на самом предмете, так и в окружающей предмет среде. Активаторами коррозии могут быть:

- водорастворимые продукты коррозии или загрязнения, которые при повышении влажности формируют раствор электролита на поверхности металла, в порах и трещинах предмета;
- деградировавшие консервационные покрытия, полимерные материалы витрин и шкафов для хранения, в процессе деградации выделяющие вещества, способные спровоцировать быстрое развитие коррозии;
- кожные выделения и выдыхаемый углекислый газ людей;
- сильно загазованная атмосфера;
- деградирующие материалы композитных памятников и многое другое.

Довольно длительное время (для археологических памятников – сотни лет в погребенных условиях) активатор коррозии может находиться в пассивном состоянии, если условия окружающей среды способствуют этому. Как правило, ни один активатор не проявляет себя при низких и стабильных показателях относительной влажности и/или в бескислородной среде. Но стоит этим условиям немного измениться – активная коррозия начинает действовать, ведя к довольно быстрому разрушению памятника.

Таким образом, возобновление *активной коррозии* на музейных предметах из металла происходит под действием одновременно трех факторов: ***активатора коррозии, кислорода и повышенной влажности***. При этом на поверхности предметов или в структуре его коррозионных образований проявляются видимые глазу *диагностические признаки*, специфические для каждого металла. *Активатор коррозии* – элемент или вещество, вызывающее ускоренную коррозию – при этом может быть как катализатором, так и активным участником процесса разрушения. Все активаторы коррозии объединяет одно свойство – они образуют с ионами металла нестойкие соединения, которые быстро распадаются или растворяются в присутствии кислорода и влаги, при этом высвобождается сам активатор коррозии, который снова вступает в химические реакции с ионами металла. Освободившиеся в процессе распада неустойчивых соединений ионы ме-

талла идут на образование рыхлых порошковых продуктов коррозии на поверхности предметов, в порах или трещинах минеральных корок. Эти свежие рыхлые коррозионные образования и служат основными диагностическими признаками активной коррозии.

Активная коррозия – постоянно возобновляющийся при достижении критического уровня влажности и в присутствии активатора коррозии процесс быстрого химического разрушения музейных предметов из металла. Под действием активной коррозии экспонат из тонкого металла может разрушиться в течение года. На более крупных вещах может оказаться разрушенной оригинальная поверхность, декор, надписи.

Глава 2

ТИПЫ И ВИДЫ КОРРОЗИИ

Различают *типы* и *виды* коррозии. *Тип* – более высокое подразделение в систематике. Обычно выделяют всего два типа коррозии:

- *химическая коррозия* – взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают в одном акте;
- *электрохимическая коррозия* – взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала.

Видов коррозии существенно больше. Для удобства классификации все виды коррозии можно разделить по:

- условиям протекания (атмосферная, морская, жидкостная, биокоррозия, почвенная и др.);
- характеру разрушений (местная, сплошная, межкристаллитная, язвенная, питтинговая и др.). Виды коррозии по характеру разрушений иногда называют «*формы коррозии*».

В данной главе все виды коррозии рассматриваются с учетом специфики музейных памятников.

2.1. Химическая коррозия

Химическая коррозия – это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, подчиняющийся законам гетерогенных химических реакций, которые осуществляются одновременно в одном акте в точке взаимодействия металла с компонентом агрессивной среды. Металл в процессе химической коррозии выступает в роли восстановителя, он отдает электроны и окисляется. Компонент агрессивной среды выступает в роли окислителя, акцептора электронов. В процессе реакции он восстанавливается. В роли окислителей могут быть O_2 , Cl_2 , HCl , SO_2 , CO_2 и т.д. К химической коррозии относятся *газовая коррозия* (коррозионное разрушение под воздействием газов при высоких температурах) и *коррозия в жидкостях-неэлектролитах*.

Вероятно, наличие продуктов коррозии под наплывами воска, жиров, масел и прочих неполярных веществ на некоторых культовых и этнографических памятниках можно объяснить механизмом, сходным с тем, по которому развивается химическая коррозия в жидкостях-неэлектролитах: например, замечено, что потеки воска на бронзовых и латунных подсвечниках окрашиваются в зеленый цвет продуктами коррозии меди, при этом коррозионные процессы развиваются под наплывом воска практически без доступа кислорода и влаги. Пчелиный воск, служивший основным материалом для изготовления свечей, в своем составе может содержать до 15% свободных жирных кислот. Известно, что коррозионная активность нефти и продуктов ее переработки определяется содержанием в ней соединений серы – сероводорода и меркаптанов (тиоспиртов с общей формулой $(R-SH)$) (Семенова и др., 2002, 33). Металлы будут корродировать под действием тех углеводородов, которые окисляются в присутствии

кислорода воздуха до органических кислот; такие реакции возможны при окислении жиров и масел.

Способность металлов к газовой коррозии используют при финишной обработке металлов, в частности при термическом воронении стали и чугуна. Воронение (оксидирование, чернение, синение) – процесс получения на поверхности углеродистой или низколегированной стали или чугуна слоя окислов железа толщиной 1–10 мкм. От толщины этого слоя зависит его цвет – так называемые цвета побежалости, сменяющие друг друга по мере роста плёнки. Для углеродистой стали характерны следующие переходы цвета: соломенный (220 °С), коричневый (240 °С), пурпурный (260 °С), синий (300 °С), светло-серый (330-350 °С). Для нержавеющей сталей изменение цвета при нагреве на воздухе наблюдается: светло-соломенный (300 °С), соломенный (400 °С), красно-коричневый (500 °С), фиолетово-синий (600 °С), синий (700 °С).

Следует сказать, что последовательность цветов побежалости практически не зависит ни от металла, ни от состава пленки – на поверхности любого металла в процессе нагрева будет возникать радужная побежалость. Ее цвет зависит от толщины окисной пленки, что связано с явлением интерференции света.

В музейной практике большое значение для сохранности предметов из металла имеют естественные или искусственные защитные пленки – *патины*, которые со временем образуются на поверхности изделий из самых разных металлов. Вероятно, образование оксидных и окисных пленок на поверхности металлических предметов в сухой атмосфере следует отнести к особому виду коррозии. Процесс появления на поверхности оксидной пленки можно условно разделить на две стадии. Первой стадией взаимодействия является хемосорбция атомов кислорода на поверхности металла. Приставка «хемо» показывает, что протекающий процесс сопровождается химическим взаимодействием атомов металла и кислорода. Связь – ионная, но значительно прочнее химической связи кислорода с металлом в оксиде. Насыщение поверхности металла хемосорбированным кислородом

происходит практически мгновенно. Затем при низких температурах может иметь место физический процесс адсорбции кислорода за счет ван-дер-ваальсовых сил поверх хемосорбированного слоя. В случае термодинамической стабильности оксида хемосорбированный слой быстро переходит в состояние оксидной пленки. Таким образом формируется очень тонкая мономолекулярная защитная пленка, которая со временем утолщается, затрудняя подход кислорода.

На второй стадии, из-за химического взаимодействия, окислительный компонент среды отнимает у металла валентные электроны и с ним же реагирует, образуя продукты коррозии (рис. II.2).

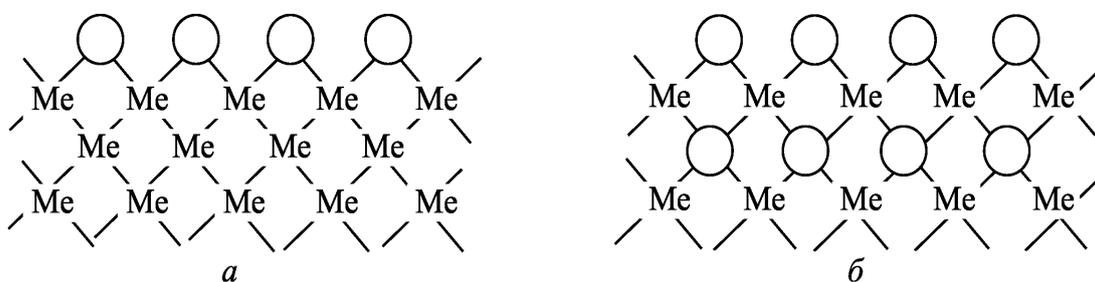


Рис. II.2. Схема строения слоя хемосорбированного кислорода на металле (а) и строение оксида (б) (по: Семенова и др., 2002, 42)

Существует три вида оксидных пленок, которые могут образоваться:

- тонкие (невидимые невооруженным глазом);
- средние (дают цвета побежалости);
- толстые (хорошо видны).

Рост оксидных пленок осуществляется за счет диффузии ионов и атомов металла и кислорода сквозь уже образовавшуюся пленку. Для большинства случаев основным направлением диффузии является движение ионов и атомов металла через пленку наружу, и, в меньшей степени, диффузия кислорода в обратном направлении. Ионизация кислорода осуществляется на внешней поверхности пленки.

Чтобы оксидная пленка была защитной, она должна отвечать некоторым требованиям: не иметь пор, быть сплошной, хорошо сцепляться с поверхностью, быть химически инертной по отношению

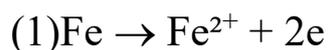
к окружающей ее среде, иметь высокую твердость, быть износостойкой. Для характеристики защитных свойств пленки существует понятие *сплошность* – способность окисла покрывать сплошным слоем всю поверхность металла. Существует условие сплошности, которое формулируется так: молекулярный объем оксидной пленки должен быть больше атомного объема металла. Если это условие соблюдается, то пленка сплошная и, соответственно, защитная.

2.2. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – самый распространенный вид коррозии. Электрохимическая коррозия возникает при контакте металла с окружающей электролитически проводящей средой, при котором восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекает не одновременно с ионизацией атомов металла и от электродного потенциала металла зависят их скорости. Этот вид коррозии возникает при контакте металлов с водными растворами электролитов – морской и речной водой, почвенной и атмосферной влагой и т.д. Первопричиной электрохимической коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов в окружающих их средах. К электрохимической коррозии относятся такие виды местных разрушений, как питтинги, межкристаллитная коррозия, щелевая и др.

Для того, чтобы понять механизм электрохимической коррозии, представим себе каплю воды на железной поверхности (рис. П.3).

В центре капли происходит анодная реакция – железо окисляется, высвобождая в раствор положительно заряженные ионы:



По краям капли на границе с воздухом происходит катодная реакция – молекулы воды вступают в реакцию с кислородом воздуха, образуя отрицательно заряженные гидроксил-ионы:



Катионы и анионы взаимодействуют друг с другом, образуя ржавчину:

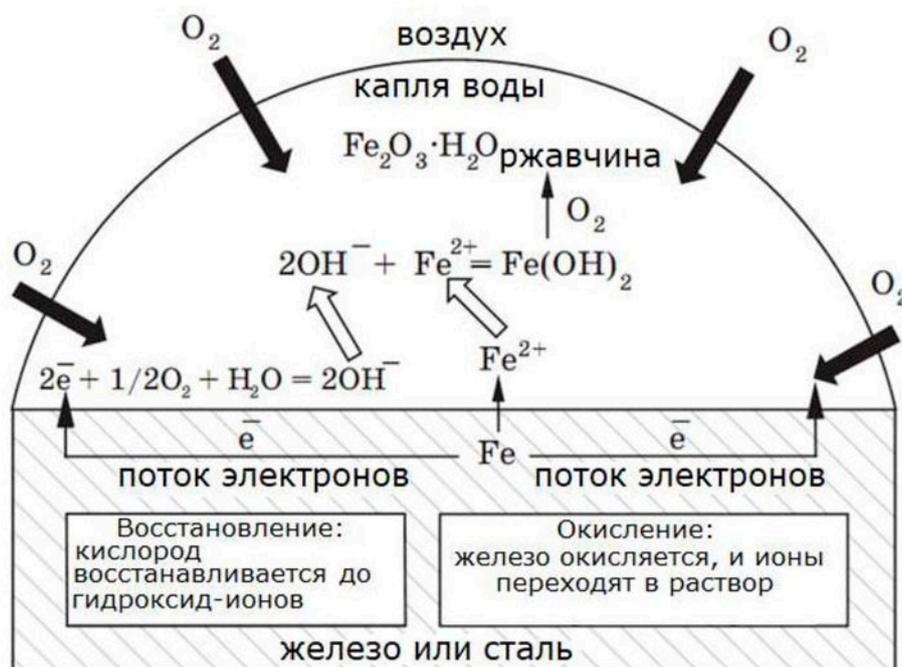
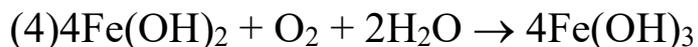


Рис. II.3. Схема электрохимической коррозии на поверхности железа

Таким образом, на поверхности железа, смоченной каплей воды, идут одновременно два процесса:

- Анодный процесс – окисление металла, проходит на участках изделий с меньшим потенциалом в данной среде. Анодные участки всегда разрушаются.
- Катодный процесс – восстановление окислителя, находящегося в растворе или расплаве электролита. В данном примере окислителем служит кислород. Катодные участки химически не изменяются. Они служат проводниками электронов от анодных участков к окислителю, чем усиливают коррозию анодных участков.

В приведенном примере катодом и анодом работают разные участки железной поверхности. Анодом служит центральный уча-

сток – именно здесь железо разрушается больше всего. Поверхность любого металла состоит из множества короткозамкнутых через сам металл микроэлектродов. Контактируя с коррозионной средой, образующиеся гальванические элементы способствуют электрохимическому разрушению металла.

Электрохимическая коррозия возникает всегда, если два разных металла оказываются связаны через электропроводящую среду – электролит, которым может служить вода, ионный раствор солей, кислот или щелочей, расплав электролита и даже влажный воздух. В этом случае возникает гальваническая пара, в которой анодом будет выступать менее благородный металл, находящийся левее в ряду напряженности металлов.

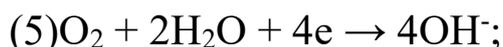
Электрохимическая коррозия протекает в три стадии.

1. Окисление металла

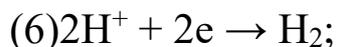


2. Восстановление окислителя коррозионной среды, зависящее от характера коррозионной среды:

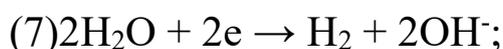
а) в нейтральных средах (морская, речная, водопроводная вода, атмосферные условия, почва) окислителем является кислород O_2 , который восстанавливается по реакции



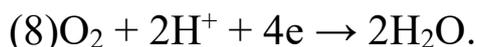
б) в кислых средах окислителем является ион H^+ :



в) в щелочных средах окислителем является вода:



г) в слабокислых средах в присутствии кислорода может протекать реакция



Таким образом, коррозия может протекать либо с поглощением кислорода (5,8), либо с выделением водорода (6,7). Оба эти элемента выступают как *окислители*.

3. Образование продуктов коррозии (чаще всего оксидов и гидроксидов).

Окислители при коррозии принято называть *деполяризаторами*. Коррозию с участием наиболее распространенных окислителей – растворенного кислорода и ионов водорода (кислоты или воды) соответственно называют коррозией с *кислородной деполяризацией* (5,8) или с *водородной деполяризацией* (6,7).

Скорость электрохимической коррозии зависит в первую очередь от двух факторов: 1) от взаимного расположения соприкасающихся металлов в *ряду напряжений* – скорость коррозии тем больше, чем дальше в ряду напряжений стоят друг от друга металлы, из которых образовался гальванический элемент; 2) от состава омывающего металл раствора *электролита* – чем выше его кислотность и чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно ускоряется коррозия с повышением температуры.

2.3. Виды коррозии по условиям протекания

Атмосферная коррозия – разрушение металлов под действием приземного слоя атмосферы. Различают сухую, влажную и мокрую атмосферную коррозию. Влажная и мокрая протекают по электрохимическому механизму, а сухая – химическому.

Сухая атмосферная коррозия наблюдается при отсутствии на поверхности металла пленки влаги, когда относительная влажность воздуха составляет 60% и меньше. На поверхности образуются защитные оксидные пленки, которые тормозят процесс коррозии. При невысоких температурах окружающей среды сначала окисление протекает быстро, пока на поверхности не образуется тонкая оксидная пленка, потом процесс сильно замедляется и устанавливается постоянная, очень маленькая скорость коррозии. Если в атмосфере присутствуют примеси агрессивных газов (например, сернистый газ), ско-

рость коррозии значительно возрастает. Как правило, все оксидные пленки, сформировавшиеся на поверхности музейных предметов естественным образом под действием сухой атмосферной коррозии, обладают хорошими защитными свойствами и ценятся с эстетической точки зрения. Часто их называют благородными патинами.

Влажная атмосферная коррозия наблюдается при наличии на поверхности тончайшей пленки влаги и может возникать при относительной влажности воздуха в среднем от 60% и выше. Значение относительной влажности, при котором начинается конденсация на поверхности влаги и, соответственно, увеличивается скорость коррозии, называется *критической влажностью*. Критическая влажность зависит от загрязнения воздуха и состояния металла. Железные музейные предметы с хорошо обработанной поверхностью выдерживают влажность до 65%, не показывая признаков коррозии. Железные предметы, поверхность которых имеет следы износа, выдерживает влажность до 45%. На корродированном железе процессы коррозии возобновляются уже при 35% влажности. На железных предметах, в продуктах коррозии которых имеются соединения хлора, коррозионные процессы могут активизироваться при 18% влажности. При повышении влажности коррозионные процессы усиливаются, особенно при наличии в атмосфере сернистых соединений и хлора.

Мокрая атмосферная коррозия протекает при относительной влажности воздуха около 100%, когда на поверхности влага собирается в виде хорошо видимых капель, либо при прямом воздействии на металл воды – дождя, тумана и т.п. Мокрая атмосферная коррозия также наблюдается на конструкциях, которые обливаются водой либо полностью погружаются. При мокрой коррозии пленка влаги в толщину составляет более 1 мм. Если не принимать в расчет форсмажорные обстоятельства (протечка, авария, наводнение и пр.), от мокрой атмосферной коррозии музейные предметы могут пострадать в следующих случаях:

- при экспонировании на открытом воздухе;
- при сезонном включении отопления, когда из-за быстрой смены относительной влажности на предметах образуется конденсат;
- в процессе реставрационной обработки, если нарушена методика химической очистки и режим промывки памятника.

Любопытные наблюдения за образованием пленок при атмосферной коррозии приводит Ю. Эванс. Интересным и странным является тот факт, что метеорологические условия того дня, в который были начаты испытания, могут оказывать влияние на дальнейшее развитие коррозии в течение нескольких месяцев. При исследовании роста защитных пленок на металле в открытой атмосфере Лондона было отмечено, что на меди, выставленной на испытания зимой, когда атмосфера сильно загрязнена, создаются пленки, которые растут довольно быстро и с образованием цветов побежалости, тогда как при начале испытания летом, когда атмосфера относительно чистая, скорость роста уменьшается быстрее и цвета побежалости не образуются. При этом пленка, образовавшаяся зимой, не имеет защитных свойств, тогда как пленка, образовавшаяся летом, обладает защитными свойствами. Это объясняется тем, что среда создает дефекты в структуре окисной пленки. Неожиданным явился тот факт, что на образце, испытание которого началось летом, пленка продолжает расти без разрушения даже зимой и что эта пленка не дает цветов побежалости (Эванс, 1962, с.445–446).

Почвенная (подземная) коррозия протекает по электрохимическому механизму. Подземную коррозию делят на грунтовую коррозию и электрокоррозию (коррозию блуждающими токами). Грунтовая коррозия менее опасна, чем разрушение под воздействием блуждающих токов. Агрессивность почвы (грунта) зависит от многих факторов: влажность, аэрация, пористость, рН, наличие растворенных солей, электропроводность.

В состав почвы входит много растворимых сульфатов, карбонатов, хлоридов, а в засоленных почвах их концентрация весьма значительна. Минерализация почвы может колебаться в пределах

10–300 мг/л. Большинство грунтов крайне неоднородно по минералогическому составу. Неоднородность грунта приводит к возникновению гальванопар, которые только усиливают почвенную коррозию, делают разрушение неравномерным.

Влага, содержащаяся в почвах, всегда является электролитом, максимальная скорость почвенной коррозии наблюдается при влажности грунта 15–25%. В почве также содержится до 2% кислорода (в атмосфере 21%).

Пористость (воздухопроницаемость) грунта влияет на способность длительное время сохранять влагу и аэрацию. Воздухопроницаемость зависит от состава грунта, его плотности, влажности. Грунты, хорошо пропускающие воздух (песчаные), более агрессивны.

Для большинства грунтов значение рН составляет 6,0–7,5. Высококоррозионными являются почвы, рН которых сильно отличается от данного значения. К ним относятся торфяные, болотистые грунты, значение рН которых составляет 3–6, а также щелочные солончаки и суглинки, с рН почвы 7,5–9,5. Очень агрессивной средой по отношению к железу, свинцу, меди, цинку является чернозем, содержащий органические кислоты. Одна из самых агрессивных почв – подзол. Кислотность грунтов ускоряет почвенную коррозию, так как вторичные продукты коррозии становятся более растворимы, существует возможность дополнительной катодной деполяризации ионами водорода.

Электропроводность грунта зависит от его минералогического состава, количества влаги и солей в почве. Каждый вид грунта имеет свое определенное значение электропроводности, оно может колебаться от нескольких единиц до нескольких сотен Ом на метр.

Существенное влияние на скорость коррозии в почвах оказывает температура. Зимой, когда свободная вода, заполняющая капилляры в почве, замерзает, скорость почвенной коррозии немного уменьшается. Это также связано с плохой аэрацией поверхности металла. В летнее время, когда на улице стоит жара, скорость почвенной коррозии может замедляться также, что объясняется высыханием почвы. Са-

мый большой ущерб почвенная коррозия наносит в межсезонье, когда грунт достаточно влажный и присутствует значительное количество кислорода. Температура грунта зависит от времени года, географической широты, времени суток, погоды.

Почвенной коррозии подвержены археологические памятники из металла, предметы из воинских захоронений, случайные находки, обнаруженные во время земляных работ.

Морская коррозия – один из видов электрохимической коррозии. Морская вода нейтральная ($\text{pH} = 7,2\text{--}8,6$), но при этом является хорошим электролитом, она хорошо аэрирована (около 8 мг/л кислорода), имеет достаточно высокую электропроводность. В морской воде присутствуют соли кальция, калия, магния, сульфаты натрия, хлориды. Именно из-за наличия в морской воде растворенных хлоридов (ионов-активаторов Cl^-) она обладает депассивирующим действием, по отношению к металлической поверхности (разрушает и предотвращает появление пассивных пленок на поверхности металла). При протекании морской коррозии кроме равномерного разрушения дополнительно образуются глубокие язвы. Соленость воды влияет на скорость протекания морской коррозии незначительно. Состав морской воды иногда может играть достаточно большую роль. Например, присутствие в воде сероводорода облегчает протекание как катодного, так и анодного процессов коррозии: на поверхности металла образуются труднорастворимые сульфиды и идет подкисление среды. Ионы брома, йода даже при очень малом их содержании ускоряют процесс морской коррозии металлов. Некоторые соединения, такие как углекислый кальций или кремнекислые соединения, могут оказывать благоприятное действие. Они образуют на поверхности металла или сплава оксидную пленку, обладающую защитным эффектом. Присутствие в морской воде различных микроорганизмов (бактерии, моллюски, кораллы и т.д.) обуславливает протекание биокоррозии металла. Очень часто в условиях морской атмосферы наблюдается контактная коррозия металлов.

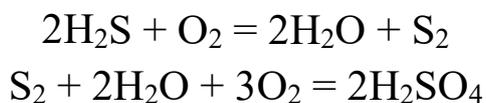
Помимо биокоррозии, для предметов, длительное время пролежавших в морской воде, характерно такое явление, как образование конкреций. В геологии *конкреция* (от лат. *Concretio* – стяжение, сгущение) – шаровидный (иногда как бы сплюснутый, неправильно округленный) минеральный агрегат, образующийся вокруг какого-то центра, который послужил затравкой для начала её роста. Размеры конкреций могут колебаться от миллиметров до десятков сантиметров, а иногда даже до метра и более. Конкреции, образовавшиеся вокруг артефактов, могут полностью скрывать его, делая предмет неподдающимся идентификации. Положительное значение конкреций вокруг металлических предметов состоит в том, что они практически полностью тормозят коррозионный процесс. Однако следует помнить, что конкреции вокруг предметов образуются не сразу. Те коррозионные процессы, которые начались до и в процессе формирования конкреций, просто законсервируются на каком-то этапе, и немедленно активизируются после высвобождения от минеральных образований. Кроме того, чтобы конкреции оказывали тормозящий эффект на процесс коррозии на памятниках, необходимо, чтобы предметы были полностью покрыты плотным минеральным панцирем без трещин и лакун.

Биокоррозия – тип коррозионного разрушения в условиях воздействия микроорганизмов. Биокоррозию можно рассматривать, как самостоятельный вид разрушения, но чаще всего процессы биологической коррозии протекают параллельно с другими, например, почвенной (грунтовой), морской, атмосферной, в водных растворах. Биокоррозия подразделяется на *бактериальную* и *микологическую*. Продукты жизнедеятельности различных микроорганизмов, которые присутствуют в воде, грунте и прочих средах интенсифицируют процесс коррозии. В результате протекания биокоррозии на поверхности металла появляются небольшие углубления (блестящие либо шероховатые), раковины, неровности, которые могут быть заполнены продуктами коррозии. Биокоррозия в большинстве случаев носит язвенный

либо питтинговый характер. Чаще всего биокоррозия является локальным разрушением.

Все микроорганизмы делятся на аэробные и анаэробные. Аэробные существуют и размножаются только при наличии кислорода. Анаэробным же для нормальной жизнедеятельности кислород не требуется. В природных средах аэробные и анаэробные микроорганизмы существуют совместно. Бактерии очень быстро размножаются и легко приспосабливаются к всевозможным условиям окружающей среды. Бактериальная биокоррозия может протекать при рН среды от 1 до 10,5 и чаще всего в диапазоне температур от +6 до +40°C при наличии различных органических и неорганических веществ, содержащих кислород, углерод, водород, железо, азот, калий, серу и т.д.

Среди аэробных микроорганизмов наиболее опасными являются серобактерии и железобактерии, которые обитают в почве. Оптимальными условиями для существования анаэробных серобактерий является кислая среда (3-6 рН). Серобактерии окисляют сероводород в серу, а потом в серную кислоту по следующим уравнениям:

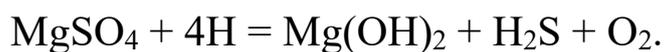


В местах большого скопления серобактерий концентрация серной кислоты может достигать 10%. Это очень сильно ускоряет почвенную коррозию.

При рН грунта около 4-10 развиваются бактерии, перерабатывающие железо (железобактерии). Эти бактерии в процессе своей жизнедеятельности поглощают ионы железа, а выделяют нерастворимые соединения, содержащие железо. В местах скопления железобактерий наблюдается большое количество нерастворимых железистых соединений, которые увеличивают гетерогенность поверхности. Это явление также оказывает большое влияние на скорость почвенной коррозии.

Анаэробные микроорганизмы могут вырабатывать углеводороды, сероводород, угольную кислоту и множество других химических соединений. Они могут разрушать защитные покрытия, воз-

действовать на ход анодной и катодной реакции, менять характеристики почвы. Среди анаэробных микроорганизмов самыми опасными можно считать сульфатредуцирующие бактерии. Оптимальные условия для их существования – почва со значением pH 5,5-8 (болотные, глинистые, илистые грунты). Бактерии восстанавливают сульфаты, содержащиеся в почве. Этот процесс можно описать следующим уравнением:



Сероводород и сульфиды в почве являются причиной появления на поверхности предметов рыхлого слоя сульфидов металла.

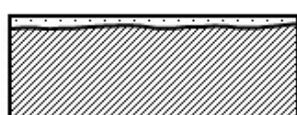
Среди археологических памятников от биокоррозии страдают предметы из цветных металлов, обнаруживаемые в мокрых раскопах, насыщенных большим количеством гниющей органики. Чаще всего такие условия встречаются при раскопках средневековых городов и многослойных поселений в северных районах. Формирующиеся при этом сульфиды могут давать золотистые или радужные пленки на поверхности, а также черные или серо-коричневые рыхлые наслоения. Оригинальная поверхность предметов в случае образования рыхлых наслоений не сохраняется. На железных предметах сульфиды встречены только на предметах, найденных в морской воде. В погребенных условиях железные археологические предметы могут пострадать от биокоррозии, в результате которой формируются желтовато-белые основные сульфаты железа.

Разрушению вследствие биокоррозии могут подвергнуться как археологические, так и этнографические памятники не только в процессе бытования или залегания в земле, но и в условиях музейного хранения. Мелкий черный питтинг на поверхности металлических предметов может образовываться благодаря действию плесневых грибов, попадающих на предметы с пылью. Это частный случай биокоррозии – микологическая коррозия – разрушение металлов и металлических покрытий при воздействии агрессивных сред, формирующихся в результате жизнедеятельности мицелиальных (несовершенных, плесневых) грибов. Выросшие на загрязненных поверхно-

стях мицелии грибов способны в дальнейшем удерживать влагу даже при снижении относительной влажности окружающего воздуха до 60% и ниже. Местное повышение влажности в присутствии мицелия создает дополнительные благоприятные условия для развития коррозии. Типичными представителями грибов, вызывающих биокоррозию в различных климатических зонах, являются грибы родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Cladosporium* и др.

2.4. Виды коррозии по характеру разрушений (формы коррозии)

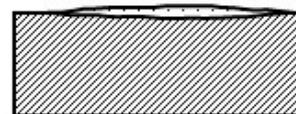
По характеру разрушений металла виды коррозии различаются вне зависимости от того, с какой средой происходило взаимодействие. Иногда виды коррозии по характеру разрушений называют *формы коррозии*. Основные формы коррозии представлены на рисунке П.4.



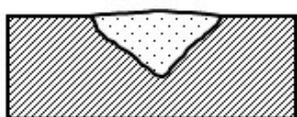
1. Сплошная
равномерная



2. Сплошная
неравномерная



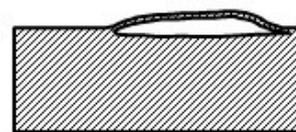
3. Пятнами



4. Язвенная



5. Питтинг



6. Подповерхностная



7. Избирательная
(селективная)



8. Межкристаллитная



9. Коррозионное
растрескивание

Рис. П.4. Формы коррозии

Сплошная (общая) коррозия охватывает всю поверхность предмета. Сплошная коррозия может быть **равномерной** – протекающей с одинаковой скоростью по всей поверхности (рис. П.4, 1), и **неравномерной** – протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках (рис. П.4, 2). Остальные формы коррозии относятся к местным видам.

Коррозия пятнами проявляется в виде отдельных пятен, диаметр которых больше глубины прокорродировавшего слоя металла (рис. П.4, 3). При **язвенной коррозии** происходит глубокое и относительно широкое локальное поражение поверхности (рис. П.4, 4). Среди музейных памятников язвенная коррозия чаще всего встречается на археологическом металле, где она развивается под действием активаторов коррозии.

При питтинговой (точечной) коррозии разрушению подвергаются только отдельные участки поверхности, на которых образуются глубокие поражения – **питтинги** (рис. П.4, 5). Активно протекает питтинговая коррозия в морской воде, под воздействием сильных кислот, в растворах хлорного железа, других агрессивных средах. Это один из наиболее опасных видов коррозии, которой подвержены пассивирующиеся металлы и сплавы. На музейных памятниках питтинг часто развивается под воздействием пыли при повышенной влажности. Питтинг часто является начальной стадией для развития язвенной, межкристаллитной и щелевой коррозии.

Подповерхностная коррозия – местная коррозия, начинающаяся с поверхности, но преимущественно распространяющаяся под поверхностью металла таким образом, что разрушение и продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых областях внутри металла (рис. П.4, 6). Подповерхностная коррозия часто встречается на этнографических и художественных металлических предметах, имеющих декоративное покрытие лаком, краской или другим металлом.

Избирательная (селективная) коррозия – вид коррозионного разрушения, которому подвергаются сплавы, состоящие из двух или

более фаз, сильно отличающихся по своим свойствам, вследствие чего одна из них подвергается преимущественному растворению, тогда как другие растворяются с гораздо более низкими скоростями. Это приводит к образованию в металле полостей различной глубины и конфигурации (рис. П.4, 7). Селективная коррозия характерна для археологических предметов из медных сплавов.

Межкристаллитная коррозия – один из видов местной коррозии металла, который приводит к избирательному разрушению границ зерна. Межкристаллитная коррозия – очень опасный вид разрушения, так как визуально ее невозможно определить (рис. П.4, 8). В результате межкристаллитной коррозии металл теряет свою пластичность и становится хрупким. Именно этот вид коррозии объясняет, почему нельзя исправлять деформации на археологическом металле – внешне прочные предметы начинают рассыпаться при малейшем механическом воздействии. Межкристаллитная коррозия особенно характерна для археологического серебра и медных сплавов, она вызывает расслоение на кованных железных предметах.

Коррозионное растрескивание – это один из видов коррозионных разрушений, при котором в металле зарождается и развивается множество трещин (рис. П.4, 9). Возникает коррозионное растрескивание при одновременном воздействии на металл агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений. Иногда растрескивание, вызываемое коррозией под напряжением или коррозионной усталостью, проходит по границам зерен; в таких случаях говорят о *межкристаллитном растрескивании*. Если растрескивание проходит по зернам, то оно называется *транскристаллитным*. Характерной особенностью коррозионного растрескивания является практически полное отсутствие пластической деформации металлического изделия. Это очень опасный вид разрушения металла, так как не всегда его можно вовремя заметить. Чаще всего коррозионному растрескиванию подвергаются металлы, в которых после механической или термической обработки присутствуют остаточные напряжения. От

коррозионного растрескивания чаще всего страдают латунные оклады икон.

Контактная коррозия – это электрохимическая коррозия, которая возникает при контакте двух и более разнородных металлов в коррозионной среде. При контакте металлов возникает коррозионный макрогальванический элемент, его работа влияет на скорость коррозии каждого контактирующего металла. При этом усиленной коррозии подвержен активный металл с более электроотрицательным потенциалом. Коррозия металла с более положительным потенциалом резко замедляется или полностью прекращается. Более активный металл разрушается при прочих равных условиях тем быстрее, чем больше разность потенциалов контактирующих металлов: чем больше удалены металлы друг от друга в ряду активности металлов, тем больше скорость контактной коррозии.

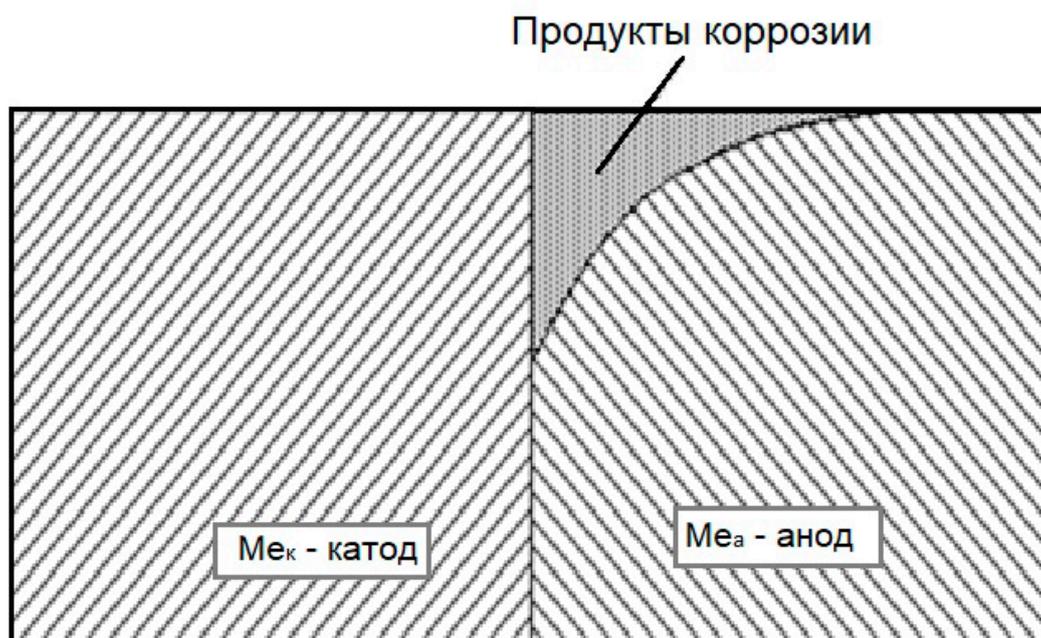


Рис. II.4. Характер распределения коррозионных разрушений при контактной коррозии

При контактной коррозии анодом будет тот металл, который обладает более электроотрицательным потенциалом, катод при этом имеет более электроположительный. При контактной коррозии осо-

бенно опасно такое сочетание металлов, при котором анод имеет малую площадь, а катод – большую. В этом случае анод малой площади корродирует особенно интенсивно. Ток контактной коррозии, возникающий между анодом и катодом, распределяется на сопряженных металлах неравномерно. Наибольшую плотность тока следует ожидать вблизи места контакта, и наоборот, чем больше расстояние от места контакта, тем меньше глубина проникновения коррозионных разрушений на поверхности металла анода (рис. П.4).

На музейных предметах из металла контактная коррозия возникает по местам пайки. Возможно, что к контактной коррозии мы можем отнести такие случаи, когда предметы из разных металлов длительное время находились в контакте через какую-либо электропроводящую среду, каковой может быть влажная почва, морская или пресная вода, мокрая и деградирующая органика: в результате подобного контакта на предметах могут образоваться продукты коррозии другого металла, например, железная ржавчина на бронзовых предметах.

Щелевая коррозия – один из видов местной электрохимической коррозии металла. Щелевая коррозия подразумевает усиленное коррозионное разрушение в щелях, трещинах, зазорах (фланцевые, резьбовые соединения, места неплотного соединения металла с прокладочными материалами и т.д.). Щелевая коррозия может протекать как в атмосфере воздуха или газовой смеси, так и в условиях смачивания электролитом (морская вода). В морской атмосфере наблюдается в щелях и зазорах между металлом и обрастающими организмами (водоросли, полипы, различные микроорганизмы). При атмосферной щелевой коррозии в щелях и зазорах постоянно скапливается и задерживается влага, что обуславливает ее протекание. Этот вид разрушения протекает в любых средах, будь то вода, атмосфера либо грунт.

Особенностью протекания щелевой коррозии является наличие малого количества окислителя либо его полное отсутствие, так как в узких зазорах подход окисляющего элемента к стенкам затруднен.

Со временем в щели скапливаются продукты коррозии, которые могут изменять значение рН электролита внутри зазора, оказывают влияние на протекание анодного и катодного процессов. Повышение рН электролита способствует разрушению защитных плёнок, которые образуются внутри щели.

Глава 3

АРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ СОХРАННОСТЬ МУЗЕЙНЫХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ МЕТАЛЛА

Для оценки состояния сохранности археологических металлических предметов целесообразно использовать понятие *«археологическая сохранность»*.

Особенность коррозионного разрушения археологических памятников заключается в том, что процесс формирования продуктов коррозии развивается очень компактно, часто очень медленно, на предметах, длительное время без движения находящихся в погребенных условиях. Это находки, обнаруженные в ходе археологических раскопок или поисковых раскопок на местах боев, а также предметы, поднятые с дна водоемов, где они длительное время неподвижно пролежали в грунте и/или вокруг них сформировались конкреции. В силу специфики своего формирования, продукты коррозии после их образования не мигрируют с поверхности в окружающую среду, а остаются на месте, формируя плотные кристаллические структуры и постепенно замещая собой металл, сохраняя при этом форму погребенных предметов.

3.1. Процесс минерализации археологического металла

Когда мы называем тот или иной археологический предмет металлическим, мы тем самым делаем ему своеобразный комплимент. Потому что очень часто металла как такового в предмете уже нет. Он весь оказался замещенным его продуктами коррозии, которые, в силу длительного залегания в земле, сохранили для нас форму предмета, но лишили его сущности. **Минерализация металла** – медленное коррозионное разрушение металла в погребенных условиях, при котором происходит образование коррозионных минералов, постепенно замещающих металлическую матрицу (ядро). Сам металлический артефакт постепенно превращается в коррозионный минерал, часто сохраняющий первоначальную форму предмета.

Как и любой коррозионный процесс, минерализация начинается он с образования на поверхности предмета тонкой оксидной пленки, или **пленки первичного окисления**, которая надежно зафиксирует оригинальную поверхность предмета, сохраняющуюся в большинстве случаев в толще коррозионных наслоений на археологических находках (рис. II.5). Чаще всего эта пленка формируется еще во время бытования предмета, до того, как он попадет в землю.

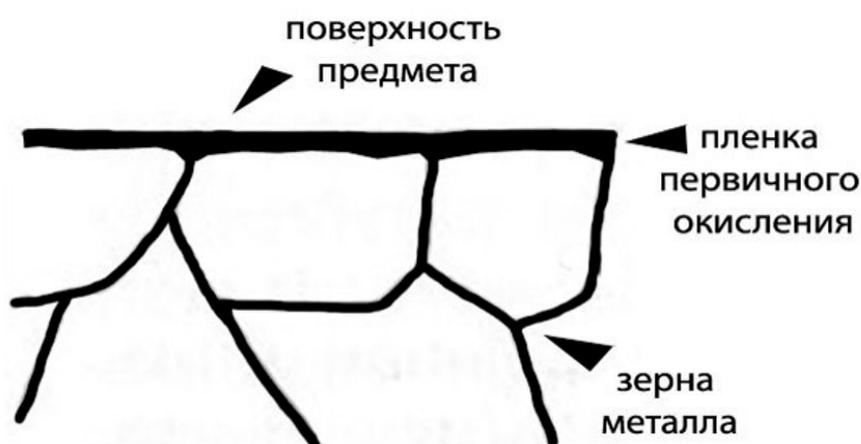
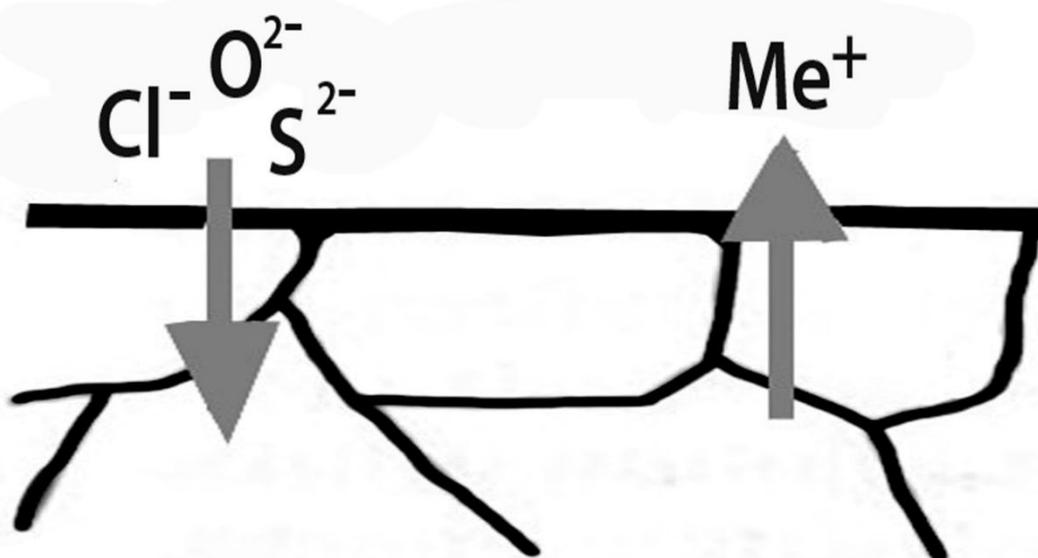


Рис. II.5. Образование первичной оксидной пленки, отмечающей оригинальную поверхность археологического предмета

После попадания металлического предмета в раствор электролита, которым является почвенная влага, все коррозионные процессы усиливаются многократно. Из окружающего предмет грунта сквозь поры, микротрещины и капилляры в пленке первичного окисления внутрь предмета начинают проникать различные анионы, самыми опасными из которых являются отрицательно заряженные ионы кислорода, хлора и серы (рис. II.6). В первую очередь анионы указанных веществ вступают во взаимодействие с металлом на самых слабых участках – по границам зерен и отдельным фазам металла. Таким образом, идут процессы развития межкристаллитной и избирательной (селективной) коррозии. Положительно заряженные ионы металла – катионы – тоже вымываются сквозь оксидную пленку, вступая в реакцию с элементами окружающей среды уже на поверхности предмета, где образуются вторичные продукты коррозии, постепенно формирующие вторичную минеральную корку. Сама пленка первичного окисления тоже не остается неизменной, она постепенно утолщается, «растет» вглубь металла, сохраняя оригинальную поверхность предмета – пленка превращается в первичную минеральную корку (рис. II.7).



*Рис. II.6. Миграция анионов и катионов
сквозь пленку первичного окисления*



Рис. II.7. Образование первичной и вторичной минеральной корки на археологических предметах из металла

Процесс минерализации будет продолжаться, пока весь оставшийся металл не заменится его продуктами коррозии, то есть пока предмет не окажется полностью минерализован (рис. II.8).



Рис. II.8. Полная минерализация археологических предметов из металла

3.2. Активная коррозия археологического металла

Для археологических металлических предметов можно выделить несколько степеней минерализации, а иногда и групп сохранности, в зависимости от того, в каких условиях развивался процесс и на какой стадии он остановился. Степени сохранности могут варьировать

от образования оксидной пленки до полной минерализации металла. В погребенных условиях в какой-то определенный момент времени между предметом и окружающей средой устанавливается динамическое равновесие, когда коррозионные процессы затормаживаются настолько, что их можно условно считать остановившимися. Поэтому во время раскопок довольно часто из земли извлекаются металлические находки, лишь слегка тронутые коррозией, даже после того, как пролежали в земле несколько сотен лет. Но известны случаи, когда хорошо сохранившиеся на первый взгляд предметы буквально рассыпаются в пыль всего за несколько дней после их извлечения из земли. Дело в том, что при резком изменении установившегося равновесия все коррозионные процессы активизируются в связи с нарушением в первую очередь водно-кислородного баланса. Особенно чувствительны к подобного рода скачкам предметы с активной коррозией.

Активная коррозия на археологических предметах может не проявить себя в трех случаях:

- если в структуре минеральных корок не содержится активатора коррозии;
- если предмет полностью минерализован и металлическое ядро в нем не сохранилось: нет металла – нет коррозии;
- если на частично минерализованных предметах образовались настолько плотные минеральные корки, что они ни при каких условиях не пропускают кислород и влагу к металлическому ядру – крайне редкий случай сохранности.

Как было указано выше, активная коррозия встречается на археологических предметах из железа, медных сплавов и свинца. Активная коррозия редко проявляет себя на только что извлеченных из земли предметах; для того, чтобы она стала очевидна, должно пройти какое-то время, от нескольких дней до нескольких месяцев. Чаще всего активная коррозия проявляет себя с началом отопительного сезона, когда показатель относительной влажности в помещении резко падает, в результате чего в порах минеральных корок образуется конденсат влаги. Распознать активную коррозию можно по диагностиче-

ским признакам. Для каждого металла существует свой, вполне определенный набор признаков.

Активная коррозия железа

Активную коррозию железа вызывает ион хлора. Содержание свободного хлора или его соединений в окружающей среде довольно высоко. Хлор образует с железом водорастворимые соли, которые растворяются при повышенной влажности, когда на поверхности металла образуется тонкая водяная пленка (от 50–55%). Хлориды железа очень гигроскопичны, и при повышенной влажности образуют на поверхности предметов влажные капли, окрашенные в желтый или коричневый цвет. Это является диагностическим признаком активной коррозии.

На археологических предметах ионы хлора, как правило, присутствуют в составе минеральных корок в виде тех же водорастворимых хлоридов железа или в составе оксигидратов железа, в частности рыже-бурого минерала акаганеита, обязательным условием формирования которого является наличие в зоне реакции ионов хлора. Образование на поверхности предметов и в трещинах минеральной корки порошкообразного акаганеита также является диагностическим признаком активной коррозии археологических предметов из железа (рис. II.9).



*Рис. II.9. Диагностический признак активной коррозии железа
(фото М.Г. Боровиковой)*

На археологических памятниках ион хлора активизируется при относительной влажности от 18% (Knight, 1997, 38). Исключение составляют предметы, найденные в море. Для них коррозионный процесс возобновляется уже при 10% RH (North, 1982, 81). Кислород для железа служит катализатором коррозии, его присутствие для развития процесса активной коррозии обязательно наравне с влагой.

Активная коррозия меди и сплавов

Как и на железных предметах, активную коррозию медных сплавов вызывает ион хлора. Растворимые хлориды меди не так гигроскопичны, как у железа, поэтому для диагностирования активной коррозии на предметах из меди и сплавов иногда приходится применять дополнительные методы тестирования, в частности, капельный анализ (аргентометрию).

На археологических предметах из медных сплавов хлор способен образовывать два соединения: водорастворимый хлорид меди(I) CuCl_2 ярко-зеленого цвета и нерастворимый в воде, но неустойчивый во влажном воздухе хлорид меди(II) CuCl – минерал нантокит, минерал белого, переходящего в серый цвета, слегка вязкий на ощупь, который осаживается на поверхности металла под минеральными корками. В присутствии кислорода и влаги нантокит преобразуется в основные хлориды меди атакамит или параатакамит – ярко-зеленый рыхлый порошок, который и служит диагностическим признаком активной коррозии на археологических предметах из медных сплавов (рис. II.10).

Сами по себе основные хлориды меди устойчивы, не реагируют ни с кислородом, ни с влагой. Однако, имея рыхлую структуру, они полностью проницаемы для молекул воды и кислорода и, соответственно, не способны создать защитного барьера, поэтому процесс разложения нантокита самопроизвольно не остановится. Образуюсь на поверхности металлического ядра и имея рыхлую структуру, основные хлориды меди занимают больший объем в пространстве, чем нантокит, и способны разорвать предмет. Процесс перехода нантоки-

та в основные хлориды меди при повышенной влажности происходит очень быстро, поэтому для тестирования активной коррозии на археологических предметах из меди и сплавов достаточно поместить их во влажную камеру на одни сутки.



Рис. II.10. Диагностический признак активной коррозии медных сплавов (фото Р.В. Котова)

Влажность, при которой хлориды меди остаются стабильными, не должна превышать 45%. (Шемаханская, 2015,122).

Активная коррозия свинца

Активаторами коррозии для свинцовых предметов служат пары органических кислот, прежде всего уксусной и муравьиной, дающие водорастворимые ацетаты и формиаты свинца, а также углекислый газ. При этом органические кислоты реагируют не только с металлическим свинцом, но также способны растворять защитные пленки оксидов и карбоната свинца, формируя водорастворимые соли свинца. В присутствии углекислого газа, кислорода и влаги, ацетаты свинца довольно быстро переходят в белый карбонат свинца в виде рыхлых порошкообразных образований на поверхности и в трещинах предметов (*рис. II.11*).



*Рис. II.11. Диагностический признак активной коррозии свинца
(фото О.Ю. Сенаторовой)*

При этом снова высвобождается уксусная кислота, способная вступать в реакцию со свинцом и его соединениями. Реакция будет идти по кругу, пока любые следы уксусной кислоты не окажутся удаленными из зоны реакции. Образующийся в ходе реакции порошкообразный белый карбонат свинца не выполняет никаких защитных функций и служит диагностическим признаком активной коррозии свинца.

Углекислый газ выступает не только как катализатор активной коррозии свинца. Углекислый газ способен растворяться в воде с образованием раствора угольной кислоты. При повышенной влажности, когда на предметах из свинца оседает тончайшая пленка влаги, образовавшийся в присутствии углекислого газа раствор угольной кислоты будет растворять защитные карбонатные пленки и реагировать с металлическим свинцом, формируя те же рыхлые порошковые отложения белого карбоната свинца на поверхности предметов.

Глава 4

ЭТНОГРАФИЧЕСКАЯ СОХРАННОСТЬ МУЗЕЙНОГО МЕТАЛЛА

В отличие от археологических предметов, на памятниках этнографии из металла практически не встречается первичных минеральных корок, все коррозионные наслоения находятся на поверхности металла, которая часто оказывается нарушена различными формами местной коррозии, перечисленными во второй главе. В идеальном случае оригинальная поверхность этнографических предметов оказывается покрыта тонкой сплошной равномерной первичной окисной пленкой, состоящей преимущественно из оксидов металла с добавлением вторичных соединений, придающих пленке различные цвета. Эти естественным образом сформировавшиеся пленки намного лучше защищают металл, чем выращенные искусственно, поэтому их надо стремиться сохранить. Обычно такие естественные пленки называют благородными патинами, и в первую очередь это касается предметов из медных сплавов. Поверх естественных окисных пленок на поверхности предметов могут формироваться рыхлые коррозионные образования, часто вперемешку с загрязнениями минерального и/или органического характера. Эти вторичные пыле-коррозионные или почвенно-коррозионные наслоения способны абсорбировать влагу, которая, в свою очередь, образует раствор электролита на поверхности металла и, как следствие, развитие электрохимической коррозии. В результате происходит ускоренное по сравнению с естественным процессом атмосферной коррозии разрушение памятника, хотя и далеко не такое быстрое, как при активной коррозии. Подобные вторичные коррозионные образования следует убирать с поверхности предметов.

Помимо окисных пленок на этнографических предметах часто встречаются пятна, язвы, питтинги, щелевая и контактная коррозия. Иногда предметы покрыты сплошной коррозией. Продукты коррозии в этих случаях состоят из вторичных соединений металла и обычно

имеют рыхлую структуру. Оксидные пленки под такими рыхлыми коррозионными образованиями как правило отсутствуют, продукты коррозии лежат непосредственно на металлической поверхности. Если вторичные коррозионные образования состоят из нерастворимых в воде при обычных условиях солей металла, то процесс коррозии развивается за счет абсорбированной влаги. Если же продукты коррозии растворимы в воде – на памятнике развивается процесс активной коррозии.

Характерной особенностью коррозионного процесса на этнографическом металле является наличие металл-органических продуктов коррозии, которые образуются в результате взаимодействия с летучими органическими кислотами, присутствующими в атмосфере, или с жирными кислотами, выделяющимися в процессе разложения масел, жиров, белков и других органических соединений. Продукты коррозии, образовавшиеся в результате реакций с органическими кислотами – это соли органических кислот: ацетаты, формиаты, оксалаты, стеараты и прочее. Внешне эти соли трудноотличимы от обычных минеральных солей, но многие из них, особенно ацетаты и формиаты, являются водорастворимыми. Многие природные масла способны высыхать (полимеризоваться) в процессе деградации, и если это происходит в контакте с металлом, то на поверхности предметов образуются невероятно прочные, нерастворимые в органических растворителях и с трудом поддающиеся химической обработке металл-органические пленки. Эти пленки обманчиво похожи на естественные окисные пленки, патины, но их способность защищать металл существенно хуже. Кроме того, сами металл-органические пленки часто оказываются нарушены включениями рыхлых солей металла, также снижающих защитные качества пленок.

Визуально металл-органические пленки сложно отличить от естественных минеральных. На железных предметах и изготовленных из медных сплавов эти пленки можно выявить с помощью тестирования или в процессе химической очистки: оксиды железа и оксиды меди, которые составляют основу минеральных пленок, практически не

подвержены воздействию щелочей. На оксиды мягких металлов (свинца, олова, цинка, алюминия) это свойство не распространяется, оксиды указанных металлов в растворах щелочей образуют комплексные соли.

При хранении этнографические предметы из металла в большей степени, чем археологические, страдают от воздействия некоторых внешних факторов, таких как пыль и агрессивные газы в атмосфере. Если большинство археологических предметов от воздействия внешней среды защищают сформировавшиеся в погребенных условиях минеральные корки, то естественные минеральные пленки на поверхности этнографического металла оказываются недостаточно прочными, и разрушаются в присутствии указанных факторов, открывая доступ к металлу. В результате на предметах будет развиваться питтинг, межкристаллитная и щелевая коррозия, а также биокоррозия.

Очень многие этнографические памятники являются комплексными, где металлические детали соединены с другими материалами органического или неорганического происхождения. Возможности химической очистки для таких памятников сильно ограничены.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Дайте определение коррозии.
2. Что такое продукты коррозии?
3. Перечислите внутренние факторы коррозии.
4. Назовите основные внешние факторы коррозии.
5. Что такое активная коррозия музейного металла?
6. Назовите типы коррозии.
7. Перечислите виды коррозии по условиям протекания.
8. Перечислите виды коррозии по характеру разрушений.
9. Что образуется на музейном металле в следствие химической коррозии?

10. Охарактеризуйте анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии.

11. Что такое пассивация металла?

12. Дайте характеристику археологической сохранности предметов из металла.

13. Перечислите основные диагностические признаки активной коррозии на железе, медных сплавах и свинце.

14. Дайте характеристику этнографической сохранности предметов из металла.

РАЗДЕЛ III

ОБЩАЯ МЕТОДОЛОГИЯ РЕСТАВРАЦИИ МУЗЕЙНЫХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ МЕТАЛЛА

В отличие от металлических изделий, используемых в обычной жизни, в музейных предметах из металла ценятся не только металлы, из которых они когда-то были изготовлены, но и те коррозионные образования, которые сформировались на этих предметах в процессе бытования. Многие исторические металлы специально подвергались различным видам технологической обработки, чтобы сформировать на них тонкую, плотную, сплошную пленку продуктов коррозии, состоящую в основном из оксидов металлов – патину. Красивые разноцветные патины на бронзе известны с древнейших времен, и ценились с эстетической точки зрения, одновременно защищая поверхность металла от воздействия окружающей среды. Такую же роль выполняло воронение на стали. Главной задачей реставратора музейного металла является отнюдь не борьба с коррозией. Борьба с процессом коррозии невозможно, потому что этот процесс самопроизвольный и будет происходить с любым металлом, кроме золота и платины, всегда, хоть и с разной скоростью. Борьба с результатом процесса коррозии – продуктами коррозии – незачем, потому что они представляют художественную ценность и несут историческую информацию. Поэтому задачи музейного реставратора металла в отношении коррозии могут быть сформулированы следующим образом:

- Максимально возможно, без причинения ущерба памятнику, замедлить скорость коррозии.
- Сохранить на памятниках все коррозионные образования – пленки и минеральные корки – обладающие художественной ценностью и несущие историческую информацию.

Для выполнения поставленных задач существует два основных подхода – *активный*, подразумевающий собственно реставрационную обработку и удаление активного компонента коррозии; и *превентивный*, состоящий в основном в обеспечении надлежащих условий хранения без какого-либо вмешательства в коррозионные образования самого памятника. Наилучший эффект, обеспечивающий долговременное хранение и экспонирование памятников, достигается комбинацией обоих подходов.

Глава 1

ОБЪЕКТЫ РЕСТАВРАЦИОННОГО ВМЕШАТЕЛЬСТВА

Работая с музейным памятником, все время необходимо помнить, что он в первую очередь – материальное воплощение истории, и таковым должен остаться после реставрационного вмешательства. Поэтому необходимо сохранить все, что может свидетельствовать не только о самом предмете, способах его изготовления, методах художественной обработки поверхности и пр., но и все свидетельства его бытования во времени, способные дать информацию не только о памятнике, но и о том, что его окружало в разные исторические периоды. На предмете могут найтись технологические просчеты и следы некачественной обработки, говорящие об уровне владения мастерством того, кто этот предмет изготовил; за время своего существования предмет может нести следы ремонта, восполнений и переделок, характеризующих отношение людей к подобного рода изделиям;

приобрести утраты и повреждения, способные рассказать о его владельцах; оказаться полностью или частично изменен коррозионными процессами, способными рассказать о том, как он сохранялся после его активного использования человеком. Это все то, что делает неодушевленный предмет музейным памятником, все эти свидетельства исторического существования должен уметь распознавать и сохранять реставратор музейного металла. Поэтому далеко не все деформации необходимо исправлять, не все утраты восполнять и не все продукты коррозии удалять.

Все, что является объектом реставрационного вмешательства, можно условно разделить на четыре группы:

1. механические повреждения и утраты, ведущие к постепенному физическому разрушению памятника в процессе хранения;
2. загрязнения органического и неорганического характера, способствующие коррозионному разрушению материала памятника;
3. коррозионные образования, искажающие облик памятника и способствующие его дальнейшему разрушению;
4. ошибки музеефикации: последствия старой реставрации, некачественное реставрационное вмешательство, деградировавшие реставрационные материалы, неправильная музейная маркировка.

1.1. Механические повреждения

На музейных предметах из металла могут встретиться следующие виды механических повреждений:

- общие и локальные деформации
- заломы
- изгибы и загибы
- трещины и разрывы
- расслоение
- расхождение паяных швов
- вмятины
- утраты и выщербины
- потертости и царапины
- фрагментированность.

Оценивая возможность исправления механических повреждений, следует различать археологические и этнографические памятники. В первую очередь нужно определить, на каком этапе существования предмета те или иные повреждения появились. Если на археологическом предмете повреждения появились в период его активного использования, до того, как он приобрел статус музейного памятника, то их лучше не пытаться исправить: археологические предметы подвержены процессу минерализации, сохранившееся металлическое ядро часто страдает от межкристаллитной, выборочной или щелевой коррозии, и попытки их выправить приведут к поломке. Также нельзя соединять разрозненные фрагменты археологических предметов методом пайки – минерализованные участки будут выгорать при сильном нагреве. Соединять разрозненные фрагменты таких предметов лучше всего методом склейки или путем монтажа на основу. Механические повреждения, появившиеся на археологических предметах в постраскопочный период, в ряде случаев поддаются исправлению.

Состояние сохранности этнографических памятников часто позволяет проводить полное или частичное исправление деформаций, независимо от того, появились они в период активного использования или в процессе музеефикации. Рассматривая такую возможность, следует в первую очередь оценить степень нагартованности (наклеп) металла, потому что делать отпуск или проводить рекристаллизационный отжиг не всегда допустимо – при термической высокотемпературной обработке защитные окисные пленки выгорают. То же самое относится к пайке этнографических предметов твердыми припоями. При необходимости сделать высокопрочное соединение разрозненных фрагментов стоит рассмотреть возможность применения лазерной сварки.

1.2. Загрязнения

На металлических музейных предметах встречаются загрязнения *органического* и *неорганического* происхождения. Оба вида загрязнений бывают стойкие и нестойкие.

Загрязнения неорганического происхождения:

- нестойкие: почвенные загрязнения;
- стойкие: высолы и солевые корки инородного (не коррозионного) происхождения, цементные растворы, штукатурка, известковые образования.

Загрязнения органического происхождения:

- нестойкие: пальцевые захваты, остатки растительных волокон, куколки насекомых, паутина, свежие краски, свежие масляные и жировые пленки;
- стойкие: пылевые, жировые, пыле-жировые загрязнения, восковые потеки, пятна старой краски, мушинные засиды и т.п.

Помимо того, что загрязнения на музейных предметах неприемлемы с эстетической точки зрения, они сами по себе являются агентами разрушения металлических предметов. Почвенные наслоения содержат частицы, которые во влажном, насыщенном оксидами серы и азота воздухе образуют легкорастворимые в воде соли, тем самым создавая раствор электролита на поверхности предмета. Пыль состоит из мелкодисперсных частиц различных минеральных соединений (известковые, силикатные, глина, зола, уголь, сажа) органических веществ (смолистые вещества, целлюлоза). Обладая развитой поверхностью, пыль адсорбирует из воздуха воду, оксиды серы и азота. Составляющие пота и продукты его разложения содержат мочевину, фосфаты, сульфаты, молочную кислоту, при разложении образуют аммиак. Жиры и смазочные материалы под действием паров воды и кислорода воздуха гидролизуются. Образующиеся свободные жирные кислоты способны растворять защитные окисные пленки

на предметах и окислять металл. Пчелиный воск в своем составе может содержать до 15% свободных жирных кислот.

Для подбора средств очистки от загрязнений важно различать органические и неорганические загрязнения. Свежие органические загрязнения, такие как следы пальцев и пылевые наслоения, можно удалить тампонами с этиловым спиртом и другими среднеполярными растворителями. Потеки воска снимаются горячим уайт-спиритом. Состарившиеся, слежавшиеся загрязнения органического характера лучше всего удалять неполярными и среднеполярными органическими растворителями, такими как уайт-спирит, этилцеллозольв, пинен, диметилформамид. Если основу органических загрязнений составляют полимеризовавшиеся масла, особенно если они образовали плотные металл-органические комплексы с продуктами окисления металла, то удалить их можно только с использованием щелочных растворов методами химической или электрохимической очистки.

Неорганические загрязнения, к которым в основном относятся почвенные наслоения, можно удалять щетками всухую, полярными и среднеполярными растворителями, дистиллированной водой или водными растворами поверхностно-активных веществ. Если на поверхности предметов образовались плотные соляные корки неизвестного происхождения, то удалять их следует или механически, или подобрать химические реактивы, способные растворить инородные наслоения, не повредив сам предмет. Чаще всего такими химреактивами выступают кислоты или комплексообразователи.

Среди опытных реставраторов бытует присказка: «один реактив – одно загрязнение». Органические загрязнения на археологических предметах встречаются редко, обычно это какие-то легкие загрязнения, появившиеся в процессе хранения предметов – пыль и пальцевые захваты. Поэтому и химреактивы для очистки археологического металла используются редко и в основном только для мягких металлов, которые трудно очистить механическими способами. Для предметов из железа и медных сплавов обычно применяют механические способы очистки всухую или с помощью растворителей. На этнографических предметах встречаются оба вида загрязнений – и ор-

ганические, и неорганические, – причем вперемешку, поэтому и очищать их следует комплексно, чередуя разные способы очистки и разные реактивы.

1.3. Коррозионные образования

Все коррозионные образования на музейных предметах из металла можно разделить на *первичные* и *вторичные*.

Первичные коррозионные образования:

- плотные сплошные окисные пленки, патины, сформировавшиеся в результате сухой или влажной атмосферной коррозии и выполняющие защитные функции;
- первичные минеральные корки на археологических предметах, образовавшиеся в результате замещения металла продуктами его окисления, чаще всего оксидами.

Вторичные коррозионные образования:

- рыхлые продукты коррозии, образовавшиеся за счет миграции ионов металла на поверхность предмета;
- вторичные минеральные корки на археологических предметах, образовавшиеся поверх пленки первичного окисления (на оригинальной поверхности), искажающие облик предмета.

В процессе очистки и расчистки предметов надо стремиться сохранять все первичные коррозионные образования. Естественные защитные пленки на поверхности предметов существенно лучше защищают металл от коррозии, чем сформированные искусственно. Кроме того, они эстетичны и представляют ценность как свидетельство подлинности памятника.

Однако же встречаются ситуации, когда естественные окисные пленки приходится удалять. Это бывает необходимо в следующих случаях:

– если окисная пленка на поверку оказывается состоящей из металл-органических соединений, образовавшихся в результате деградации и полимеризации масел и других органических остатков. Такие пленки часто встречаются на церковной утвари и могут служить источником дальнейшего коррозионного разрушения.

– если существует необходимость восстановления утраченного декоративного покрытия (лужение, золочение, серебрение и пр.) по местам утрат.

– если равномерная окисная пленка нарушена вторичными продуктами коррозии, после удаления которых на поверхности остаются участки открытого металла. Обычно локально восстановить цвет патины искусственным образом не удастся и требуется ее восстановление по всей поверхности.

Что касается первичных минеральных корок на археологических предметах, то все они должны быть однозначно сохранены. Именно первичные корки отражают истинную форму археологического предмета (или то, что от нее сохранилось в погребенных условиях). Поверхность первичных минеральных корок – это оригинальная поверхность предметов, и только на ней могут сохраниться все особенности поверхностной обработки, такие как насечка, инкрустация, декоративное покрытие и даже, при особо хорошей сохранности предмета – следы применявшихся инструментов.

Вторичные продукты коррозии тоже не всегда необходимо удалять с поверхности как этнографических, так и археологических памятников. Часто на поверхности предметов формируются плотные, твердые, хорошо прилегающие к поверхности и совершенно стабильные минеральные образования, представляющие эстетическую ценность, особенно на памятниках из медных сплавов. Кроме того, такие коррозионные образования могут служить одним из признаков подлинности памятника, потому что подделать подобные плотные минеральные структуры с хорошо сформировавшимися кристаллами довольно сложно.

Какие вторичные коррозионные образования следует удалять с поверхности памятников:

- водорастворимые соли, служащие активаторами коррозии;
- рыхлые, сыпучие продукты коррозии, способные абсорбировать влагу;
- плотные вторичные коррозионные образования на этнографических предметах, скрывающие особенности обработки поверхности (надписи, инкрустацию, декоративное покрытие и пр.)

– вторичные минеральные корки на археологических предметах, скрывающие особенности поверхности и искажающие форму предмета, но только в том случае, если это не повредит сохранности памятника.

1.4. Ошибки музеефикации

К ошибкам музеефикации, которые могут привести к изменению состояния сохранности музейных предметов из металла и, соответственно, реставрационного вмешательства, можно отнести некоторые последствия старой реставрации, некачественное реставрационное вмешательство прошлых периодов, деградировавшие в процессе хранения и экспонирования реставрационные материалы и неправильную музейную маркировку.

Выявляя признаки некорректной музеефикации металлических предметов, не стоит сразу осуждать коллег-реставраторов и музейных хранителей, которые когда-то давно, может быть еще в позапрошлом веке, сделали для сохранности памятников то, что мы сегодня признаем ошибочным. Большинство ошибок сохранения памятников проистекают от недостаточной изученности свойств применяемых материалов, как их воздействия на материал памятника, так и особенностей деградации самого применяемого материала. Примером могут послужить бутиральные пленки, которые широко применялись в середине двадцатого века в качестве дублировочного материала археологических металлических предметов. Казалось бы, химически нейтральный, легкий в использовании и выигрышный экспозиционно обратимый полимерный материал, на поверку не выдержал испытания временем: через несколько десятков лет все бутиральные пленки пожелтели, потеряли прозрачность и стали деформироваться, ломая смонтированные на них предметы.

Другая группа ошибок, связанная с применением излишне жестких методов очистки тех же археологических предметов, объясняется недостаточно накопленным опытом изучения и реставрации постоянно разрушающихся памятников. Последствия этой ошибки можно видеть на археологических экспозициях по всему миру – полностью

очищенные от всех коррозионных наслоений, в том числе первичных минеральных корок, предметы, форма которых только угадывается, а поверхность металла растравлена (илл. III.1). Но именно в процессе совершения этих ошибок и накапливались знания о коррозионных процессах, происходящих на музейных памятниках. Эти знания помогают нам избегать подобных ошибок сейчас.



Иллюстрация III.1. Некорректное использование химической очистки при реставрации железного меча каролингского типа (фото М.Г. Боровиковой)

Совершенно другой вопрос, когда подобные ошибки допускают нынешние реставраторы в силу своей недостаточной компетенции, или же сознательно игнорируя полностью или частично требования, предъявляемые к уровню и качеству современной реставрации. Незнание законов не освобождает от ответственности, и лучше вообще не трогать памятник, чем нанести ему ущерб некачественной реставрацией. Потому что последствия такой некачественной реставрации часто исправить уже невозможно. Невозможно точно воспроизвести удаленные в процессе химической очистки патины, как невозможно восстановить уничтоженную вместе с первичной минеральной коркой оригинальную поверхность и сохранявшуюся на ней насечку или позолоту. Консервационное покрытие, нанесенное на нестабилизиро-

ванный памятник, будет способствовать еще более активному его разрушению.

Некоторые случаи старой реставрации вообще нельзя рассматривать как ошибки – они сами по себе уже история. Это относится к работам, которые проводились с памятниками начиная с эпохи Возрождения, а иногда и раньше, вплоть до начала двадцатого века – то есть до того времени, когда в реставрации начал активно утверждаться научный подход. Собственно, многие случаи старой реставрации трудно считать реставрацией как таковой, это в большей мере попытки воссоздать утраченный облик памятника путем доделок из какого-нибудь композитного материала или из металла. Если эти доделки не угрожают дальнейшей сохранности памятника, то их следует сохранять как свидетельства истории.

Что всегда требует реставрационного вмешательства и, по возможности, замены, так это деградировавшие реставрационные материалы и неправильная музейная маркировка.

Все синтетические полимерные материалы, используемые в реставрации металла с начала двадцатого века, имеют ограниченный срок службы, мало сопоставимый с длительностью музейного хранения. Для современных полимеров гарантийный срок, в течение которого они сохраняют свои свойства, составляет самое большее 60–70 лет. Консервационное покрытие часто теряет свои защитные свойства в течение 15–18 лет, самые прочные склейки держатся до 10–12 лет при условии, что отсутствуют механические нагрузки. Мастиковки и тонировки, связующее которых деградировало, становятся видимыми и осыпаются. Для музейных металлических предметов рекомендуется менять консервационное покрытие не реже, чем раз в 20 лет.

При маркировке музейных предметов из металла иногда применяются материалы и способы нанесения учетных данных, разрушающие или провоцирующие разрушение металла и оксидных пленок. Учетные номера, нанесенные на металлическую поверхность с помощью пера, карандаша или ручки, оставляют царапины, которые можно убрать только шлифовкой с последующей полировкой. Клеевой состав лейкопластыря, который иногда используют для марки-

ровки, провоцирует коррозию металла (илл. III.2); то же самое относится к некоторым краскам и полимерным материалам, в частности клей ПВА.



*Иллюстрация III.2. Неправильная маркировка музейного предмета, вызывающая коррозию металла
(фото Е.В. Виноградовой)*

Если музейная маркировка, даже правильно выбранными материалами, нанесена на вторичные минеральные корки нестабилизированных археологических предметов, то эта маркировка может осыпаться вместе с минеральными корками, что весьма сильно затруднит последующую идентификацию предмета. Самый надежный способ маркировки археологических памятников – это помещать в бумажные конверты или коробки и маркировать упаковку. На крупные предметы следует изготавливать бумажную подвесную этикетку.

Глава 2

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РЕСТАВРАЦИОННЫХ РАБОТ

Все проводимые реставрационные работы должны быть обусловлены их научно обоснованной необходимостью, которая определяется в процессе реставрационного исследования памятника. **Фотофиксация** должна сопровождать исследование и весь реставрационный процесс, объективно отражая состояние сохранности памятника до его поступления в реставрацию, подтверждая выводы по оценке состояния сохранности и документируя все изменения, которые происходят с памятником в процессе его обработки. Реставрационную работу над памятником можно разделить на следующие этапы:

1. Визуальное обследование
2. Лабораторные исследования
3. Составление описания сохранности и общего заключения о состоянии памятника
4. Составление реставрационного задания
5. Реставрационно-консервационные работы
6. Заполнение отчетно-реставрационной документации
7. Мониторинг состояния памятника после реставрации

Чтобы проиллюстрировать наши рекомендации по заполнению реставрационного паспорта на экспонат из металла, далее по тексту будут приведены выдержки из реставрационного паспорта, составленного для **древнечешской свинцовой монеты князя Вацлова** (929-930 гг., Чехия, Прага), которая хранится в Казанском Кремле (илл. III.3). Монета была найдена в 1997 г. при археологических раскопках Кремля (раскоп IX, руководитель А.Г. Ситдигов), реставрация проводилась в 2019 г. в Музее археологии Института археологии им. А.Х.Халикова АН РТ.



Иллюстрация III.3. Древнечешская свинцовая монета из Казанского Кремля до и после реставрации. Макросъемка (фото С.Г. Буршневой)

2.1. Визуальное обследование

Грамотно составленное описание состояния сохранности памятника позволяет оценить степень его разрушения и необходимую меру реставрационного вмешательства даже без сопровождающей предмет фотофиксации. Начинать описание рекомендуется с общей характеристики физического состояния памятника: из каких материалов он изготовлен, что является основой, какова техника исполнения, из каких деталей состоит, какие имеются крепежные соединения, какие имеются особенности конструкции и какова технологическая обработка поверхности. Если памятник сложный, то все составляющие его детали следует описать отдельно. Далее следует перечислить имеющиеся повреждения физического характера – сломы, утраты, разрывы, деформации и пр. После этого можно переходить к описанию химических разрушений. Для археологических предметов сначала стоит указать степень минерализации, для этнографических предметов – наличие или отсутствие защитной окисной пленки. Далее необходимо охарактеризовать цвет, фактуру, плотность и другие особенности вторичных коррозионных наслоений, описать имеющиеся загрязнения и возможное их происхождение. Если на памятнике имеются ошибки музеефикации, их логично описать в последнюю очередь.

Следует помнить, если в описании по визуальным наблюдениям мы делаем какие-то предположения, в дальнейшем они должны быть подтверждены или опровергнуты лабораторными или инструментальными исследованиями.

Описание по визуальным наблюдениям не предполагает какое-либо вмешательство в состояние памятника. Любые пробные расчистки, тестирование активной коррозии, микрохимические тесты – это уже область лабораторных исследований, даже если их проводит сам реставратор в процессе изучения памятника. В описании также не должно содержаться выводов по сохранности, только описание фактов и предположения. Заключение по состоянию памятника дается по итогам визуальных наблюдений и лабораторных исследований.

Пример. Состояние сохранности древнечешской монеты из Казанского Кремля по визуальным наблюдениям

Монета выполнена из белого металла. Монета подокруглой формы с неровными краями. По краю монеты имеются мелкие выщербины и одна большая утрата треугольной формы. Один край монеты вдоль утраты загнут, подвижен, на месте сгиба имеется трещина, заполненная продуктами коррозии свинца. Монета имеет легкую волновую деформацию по всему объему. На поверхности монеты имеются трещины, царапины и точечные повреждения. Имеются небольшие затертости с глянцевым проблеском на выступающих участках.

Поверхность монеты имеет светло-серую окисную пленку (корку?), цвет и фактура которой характерны для соединений свинца. Углубления орнамента заполнены плотными почвенно-коррозионными образованиями бежевого и серо-коричневого цвета. По всей поверхности наблюдается налет порошкообразных коррозионных образований белого цвета.

На поверхности монеты присутствуют пылевые загрязнения. Имеющиеся затертости свидетельствуют о наличии органических загрязнений.

2.2. Лабораторные исследования

Для того, чтобы грамотно провести предреставрационное исследование памятника и, главное, получить адекватный результат, прежде всего надо четко поставить задачу. Чтобы получить ответ на вопрос, надо этот вопрос сформулировать, и это особенно важно, если приходится обращаться к сторонним экспертам. Исследование причин разрушения памятника чем-то напоминает детективное расследование: по визуальным наблюдениям устанавливается факт изменения сохранности – признаки разрушения, далее выдвигаются версии – возможные причины разрушения, потом собираются свидетельства разрушения – отбираются пробы или намечаются участки, которые надо обследовать; и только после этого пробы или сам предмет передаются экспертам с формулировкой вопроса или предположительного итога исследования.

Все лабораторные предреставрационные исследования можно условно разделить на две группы:

- самостоятельные;
- экспертно-аналитические.

Для достижения объективности предреставрационное исследование должно быть комплексным.

Самостоятельные пререставрационные исследования могут включать в себя органолептические методы, обследование с помощью лупы, оптическую микроскопию, инструментальное исследование и пробоотбор, пробные расчистки, микрохимический анализ, тестирование активной коррозии, экспериментальное исследование.

Для опытного реставратора *органолептические методы* являются одним из основных методов обследования памятника. Руками можно примерно определить степень наклепа металла, если обсуждается вопрос о необходимости исправления деформаций; по весу предполагается степень минерализации археологического металла; по оттенку цвета, блеску и твердости прикидывается тип сплава; по запаху выясняется примерный состав покровных лаков и т.д. Все эти навыки развиваются по мере приобретения практического опыта реставрации. Все остальные методы исследования для опытного реставратора служат скорее вспомогательным средством чтобы подтвердить то, что выяснилось с помощью органов чувств.

Органолептическими методами можно провести тест на растворимость старого консервационного покрытия. На металлических предметах может встретиться три типа старого покрытия: *восковое, полимерное обратимое и полимерное необратимое*.

Восковое покрытие органолептическими методами практически не определяется, визуально можно предположить его наличие по натекам воска.

Полимерное обратимое покрытие определяется методом тестирования. Задача теста – подобрать подходящий растворитель для удаления полимерного покрытия по принципу «подобное растворяется в подобном». Для этого на небольшой участок поверхности надо наложить компресс из органического растворителя (ватный тампон, смоченный в растворителе, закрыть полиэтиленовой пленкой), выдержать экспозицию в 2–3 минуты, снять компресс и попробовать полимер на отлип: если поверхность липкая, тестируемый растворитель можно использовать для удаления покрытия. При необходимости можно протестировать несколько растворителей или смесей растворителей (ацетон, этиловый спирт, уайт-спирит, этилцеллозольв, ди-

метилформаид, пинен, смесь пинен – этиловый спирт в разных пропорциях и пр.).

Полимерное необратимое покрытие органолептическими методами практически не определяется, можно предположить его наличие, исследуя предмет под микроскопом, или с помощью Рамановской спектроскопии. Органолептическими методами можно попробовать вызвать набухание покрытия. Проводится тест аналогично тестированию на растворимость – небольшие компрессы с растворителями или смесью растворителей накладываются на поверхность предмета и выдерживаются в течение 15–20 минут. Результат исследуется под микроскопом: если набухание произошло, цвет и фактура полимера на месте тестирования будут отличаться от остального покрытия – пленка полимера должна помутнеть, возможно посветлеть, и станет слегка мягкой и податливой при касании зондом.

К *инструментальным исследованиям* можно отнести микрорасчистки, пробные расчистки, исследования твердости металла и коррозионных наслоений с помощью металлического зонда, исследования с помощью магнита и пробоотбор. Последнее следует делать особенно тщательно, потому что точность исследования проб во многом зависит от чистоты предоставляемых образцов, а общий результат – от места отбора пробы. Недостаточно чистая проба, отобранная в неправильном месте, тоже может дать результат, только выводы, сделанные на основе этого результата, окажутся неадекватными и приведут к выбору неправильной методики реставрации.

Особенно тщательно формулировать задачу надо при проведении *микрохимического анализа*. Для его проведения требуется микроскопическая проба вещества материала памятника поэтому этот вид анализа является условно неразрушающим. Микрохимические тесты основаны на проведении химической реакций. В ходе аналитических реакций исследуемое вещество переводят в определенное соединение, которое обладает теми или иными характерными свойствами, которые исследователь может зафиксировать с помощью своих органов чувств. То есть реакции сопровождаются заметным внешним эффектом, который называется «аналитический сигнал» – выпадение или растворение осадка, изменение цвета, выделение газа, запаха

и пр. Один микрохимический тест может определить наличие в пробе только одного вещества, именно поэтому сначала прежде всего следует определиться, какое именно вещество ожидается в пробе. Например, определить наличие хлоридов в составе продуктов коррозии можно методом аргентометрии – качественного анализ на определение анионов хлора (Cl^-) с помощью нитрата серебра в продуктах коррозии, на пористых материалах, а также в воде.

Методика проведения микрохимического теста на хлорид-анионы заключается в следующем:

1. Отобрать пробу, измельчить, поместить на предметное стекло или в пробирку;
2. Добавить несколько капель дистиллированной воды;
3. Добавь две капли раствора азотной кислоты (для приготовления раствора (1:1) добавить концентрированную азотную кислоту (HNO_3) к равному количеству дистиллированной воды);
4. Добавить каплю раствора азотнокислого серебра (для приготовления раствора 0.2 М растворить 1,5 г AgNO_3 в 50 мл дистиллированной воды. Раствор необходимо хранить в темной ёмкости); Результаты анализа будут видны более отчетливо на темном фоне.

В кислой среде хлорид-ион с азотнокислым серебром образует белый творожистый осадок. По величине осадка можно судить о количественном содержании хлоридов в исследуемом веществе, чем больше осадок, тем больше хлоридов. Реакция очень чувствительная, помутнения наблюдаются даже при незначительных концентрациях хлоридов.

К микрохимическим тестам можно отнести и определение серебра с помощью бихромата калия, хотя этот анализ проводится прямо на поверхности металла без отбора пробы. Для приготовления раствора бихромата калия необходимо 9,4 г бихромата калия растворить в 100 мл дистиллированной воды и добавить 6,8 мл серной кислоты. В результате получится прозрачная жидкость ярко-желтого цвета. Перед тестированием необходимо провести расчистку небольшого участка поверхности с помощью абразивного инструмента, нанести каплю раствора на сухую обезжиренную поверхность и оставить на несколько секунд. На серебре капля раствора окрасит-

ся в красный цвет, на другом металле цвет капли останется неизменным. Обязательное условие, от которого будет зависеть результат – тщательная подготовка поверхности: любые, даже невидимые глазу пленки органических или минеральных загрязнений будут препятствовать реакции.

Тестирование активной коррозии – очень важный вид исследования, которое проводится не только до, но и в процессе реставрации археологических предметов, на которых возможно ее развитие. Тестирование заключается в помещении предметов во влажную камеру при относительной влажности более 90% на срок от суток до трех суток. При наличии активной коррозии в течение этого срока на поверхности предмета появляются диагностические признаки активной коррозии – рыже-бурые влажные капли на железе и ярко-зеленые влажные капли на медных сплавах. По сути, при использовании этого метода идет провоцирование активатора коррозии, предмет может начать активно разрушаться, поэтому настоятельно не рекомендуется выдерживать предмет во влажной камере дольше указанного срока. Тем не менее, этот способ более эффективен, чем тестирование промывочной воды или пульпы на наличие ионов хлора с помощью аргентометрии. Далеко не всегда активатор коррозии находится достаточно близко к поверхности предмета, чтобы сразу перейти в раствор. Если хлорид-анионы находятся в глубине микропор, которые запечатаны воздушными пробками, в раствор ни при первой, ни при второй промывке они не выйдут. В итоге тестирование методом аргентометрии даст отрицательный результат, хотя активная коррозия по-прежнему будет присутствовать и со временем даст вспышку.

Довольно эффективным методом пререставрационного исследования памятника, которое может провести сам реставратор, является *экспериментальное исследование*, которое проводится на моделях, образцах, обломках и осколках археологических предметов, немусейных памятниках невысокой художественной ценности. Экспериментальное исследование заключается в моделировании ситуации или условий, в которых пребывает памятник, и отработке новых методик на перечисленных категориях предметов с тщательным последовательным фиксированием результатов. При положительном результате

вопрос применения новой методики на музейном памятнике должен получить одобрение реставрационного совета, и только после этого использоваться в реставрации.

Экспертно-аналитические методы исследования подразумевают передачу образцов или самих памятников экспертам и получение заключения с данными экспертизы. Чаще всего интерпретировать эти данные приходится уже самим реставраторам.

Все методы исследования принято разделять на две группы: *инвазивные* (разрушающие, контактные) и *неинвазивные* (неразрушающие, неконтактные). Неинвазивные методы не требуют изъятия образца для проведения исследования и позволяют получить ответы на поставленные вопросы без нарушения целостности памятника. Неинвазивные методы абсолютно безопасны для предмета и могут применяться без каких-либо ограничений. Инвазивные методы предполагают изъятие образца для проведения исследования – то есть исследуется не весь предмет, а лишь образцы вещества, взятые для анализа, при этом полученные в результате исследования выводы переносятся на весь предмет в целом.

Инвазивные методы исследования в свою очередь могут быть поделены на две группы: разрушающие и неразрушающие. Как следует из названия, неразрушающие инвазивные методы позволяют сохранить образец в ходе исследования – в дальнейшем он может использоваться для проведения других анализов. В ходе разрушающих инвазивных анализов изъятый образец уничтожается.

При отборе пробы для инвазивных методов исследования следует руководствоваться определёнными принципами: во-первых, место отбора должно быть на периферии основного изображения или орнаментального мотива, во-вторых, рекомендуется отбирать пробы в трещинах, местах утрат и повреждений, в-третьих, материал пробы должен быть информативен, т. е. содержать вещества характеризующие особенности технологии изготовления памятника.

При работе с музейными коллекциями широкое распространение получили естественнонаучные методы исследования. *Металлографический анализ* относится к оптическим методам исследования

и подразумевает изучение строения структуры шлифа обычно с помощью микроскопии. Структуру выявляют с помощью травления, либо среза, шлифования и полирования образца. С помощью металлографии можно также исследовать структуру коррозионных образований на металле. В этом случае травление образца не проводится. *Микрорентгеноспектральный анализ (SEM)* позволяет с помощью сканирующего электронного микроскопа получить информацию об элементном составе образца в произвольно выбранном участке микроскопических размеров. *Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА, XRF)* также позволяет получить данные об элементном составе предоставленного образца. Существуют портативные РФА-спектрометры, для которых не требуется изъятие пробы и анализ может проводиться на поверхности даже крупногабаритных предметов, при этом получаемые данные отражают только состояние поверхности. Как следствие, на результат могут оказать влияние коррозионные процессы, неорганические загрязнения, декоративные и консервационные покрытия и пр. *Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)* и *атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)* также позволяют получить данные об элементном составе вещества. Являясь довольно точными, они, тем не менее, требуют изъятия пробы, которая будет разрушена во время анализа. *Рентгеноструктурный анализ (РСА, XRD)* – один из дифракционных методов исследования структуры вещества. РСА позволяет получить данные о минеральном составе продуктов коррозии. *Рамановская спектроскопия* – неразрушающий метод анализа, основанный на рассеянии света, позволяет получать как количественную, так и качественную информацию об образце. Рамановская спектроскопия широко используется для анализа таких физических свойств, как кристалличность, фазовые переходы и полиморфные состояния, иными словами, этим методом можно анализировать как минеральные образования (продукты коррозии, неорганические загрязнения), так и органические пленки на поверхности предметов. *Рентгенография* занимается исследованием внутренней структуры объектов, которые проецируются при помощи рентгеновских лучей на специальную плёнку или бумагу, а более продвинутый

метод компьютерной томографии позволяет получить послойное изображение внутренней структуры объекта.

Пример. Лабораторные исследования древнечешской монеты из Казанского Кремля.

№ п/п	Цель и вид исследования	Описание и результат исследования	Исполнитель, должность
1	Определение химического состава металла. РФА в вакууме.	Свинец-92,17%, олово-2,07%, кадмий 3,25% (Приложение 1).	К.т.н. Шайхутдинова Е.Ф.
2	Определение состава продуктов коррозии. Раман-спектроскопия.	В составе продуктов коррозии обнаружены гидроцеруссит $Pb(3)[CO(3)]_2(OH)_2$ и анатаз $TiO(2)$ (Приложение 1).	К.т.н. Шайхутдинова Е.Ф.
3	Проверка на наличие органических загрязнений. Раман-спектроскопия.	Детектированы пики метильной группы, связанной с металлом (Приложение 1).	К.т.н. Шайхутдинова Е.Ф.
4	Определение степени минерализации. Рентгеновская компьютерная томография.	На монете имеются многочисленные участки с пониженной плотностью металла. В углублениях орнамента металлическое ядро отсутствует полностью (Приложение 1).	К.т.н. Шайхутдинова Е.Ф.
5	Обследование под микроскопом ув. 10x0,8, 10x3, 10x4	По всей поверхности монеты обнаружены рыхлые порошкообразные продукты коррозии белого цвета. Цвет и фактура характерны для основного карбоната свинца. В углублениях и по краям обнаружены остатки вязкой субстанции желтого цвета с масляным блеском. Субстанция органического происхождения, возможно масло. Под отложениями маслянистой субстанциями обнаружены белые рыхлые продукты коррозии свинца.	Худ.-рест. высш.кат. С.Г. Буршнева

2.3. Заключение о состоянии сохранности

Если продолжать аналогию с детективным расследованием, то обследовать памятник, выдвинуть версии о причинах разрушения, провести лабораторное исследование самостоятельно и получить ответ экспертов – это только работа по сбору фактов. Основная задача, которая должна быть решена реставратором до того, как приступить к собственно самой реставрации – интерпретация полученных результатов и установление причин разрушения памятника. Именно это должно содержаться в заключении о состоянии сохранности.

Общее заключение о состоянии сохранности предмета должно быть по возможности кратким, емким, содержать объяснение всех фактов, собранных во время визуального и лабораторного исследования, давать ответ на все предположения, высказанные во время изучения памятника. Все выводы, которые делает реставратор на основании данных, полученных от экспертов, также содержатся в общем заключении о состоянии сохранности.

Для лучшего понимания того, что должно содержаться в общем заключении о состоянии памятника, приведем такой пример. По визуальным наблюдениям на поверхности археологического железного предмета обнаружены корковые образования белого цвета, плотно прилегающие к первичной минеральной корке, частично перекрывающие орнамент и искажающие форму предмета. По данным лабораторных исследований установлено, что данные образования являются карбонатом кальция – известняк. В общем заключении должен содержаться вывод, что карбонат кальция является химически нейтральным по отношению к предмету, но пористая структура образований способна абсорбировать пыль и влагу, что в итоге может привести к образованию кислого электролита на поверхности предмета. Помимо этого, данные образования искажают исторический облик памятника, затрудняют целостное восприятие. Следовательно, белые корковые образования должны быть удалены.

Пример. Общее заключение о состоянии сохранности древнечешской монеты из Казанского Кремля.

Монета выполнена из свинца с небольшой примесью олова и кадмия. Монета частично минерализована, в углублениях орнамента металлическое ядро отсутствует. На поверхности наблюдаются диагностические признаки активной коррозии свинца (порошковый гидроцеруссит). Имеются металл-органические соединения метильной группы и остатки органической субстанции (остатки органического покрытия), которая провоцирует развитие активной коррозии свинца.

На монете выявлены активные процессы коррозионного разрушения металла. Из-за сильной степени минерализации монеты применение химических и электрохимических способов удаления продуктов коррозии может привести к утратам, допустимы только механические способы удаления рыхлых продуктов коррозии свинца и промывка в дистиллированной воде.

Для предотвращения активной коррозии необходимо обеспечение специальных климатических условий хранения без доступа кислорода и влаги.

2.4. Проект реставрационного задания

Проект реставрационного задания составляется реставратором на основании визуального обследования и лабораторных исследований памятника. Проект выносится на рассмотрение реставрационного совета, и только после его утверждения реставратор может приступать к выполнению реставрационных работ. Для сложных экспонатов, сочетающих в себе разные материалы, требующих демонтажа, являющихся особенно хрупкими и требующими предварительного укрепления и пр., рекомендуется разбивать реставрационное задание на несколько этапов и утверждать каждый этап на реставрационном совете. Подобная разбивка задания на этапы особенно рекомендуется начинающим реставраторам.

Иногда сложность работы над памятником выявляется только в процессе его реставрационной обработки. В этом случае предусмотрена процедура изменения реставрационного задания, которое также утверждается реставрационным советом. Все изменения задания должны быть четко обоснованы их очевидной необходимостью.

В задании должны быть отражены все основные этапы реставрационной обработки памятника, включая фотофиксацию до, в про-

цессе и после реставрации, все виды механической, химической, электрохимической, и электролитической очистки, не следует забывать процедуры промывки и просушки после химической обработки, а также все консервационные процедуры, которые предполагается проводить на памятнике. Нет необходимости включать в реставрационное задание рецептуру применяемых растворов и количество обработок по каждой операции: реставрационные мероприятия должны проводиться согласно апробированным и утвержденным методикам, а количество обработок диктуется сохранностью памятника. За применяемые в процессе реставрации методики и материалы несет ответственность реставратор.

Пример. Проект реставрационного задания для древнегреческой монеты из Казанского Кремля.

1. фотофиксация до реставрации.
2. удаление остатков органического покрытия, обезжиривание.
3. механическая очистка.
4. интенсивная горячая промывка в дистиллированной воде.
5. просушка в ацетоне.
6. консервация.
7. фотофиксация после реставрации.

ИЗМЕНЕНИЯ ПРОГРАММЫ И ИХ ОБОСНОВАНИЯ

В процессе удаления остатков органического покрытия было установлено, что под загнутым краем монеты скопились продукты коррозии и остатки органической пленки, провоцирующие развитие активной коррозии. Загнутый фрагмент монеты подвижен, металл пластичен, имеется возможность исправить загиб без дополнительных повреждений. Внесено дополнение к программе реставрации монеты:

1. исправление деформаций.
 2. укрепляющая мастиковка ослабленных участков.
-

2.5. Реставрационно-консервационные работы

Все реставрационно-консервационные работы должны проводиться в соответствии с утвержденным реставрационным заданием и в строгом соответствии с апробированными и утвержденными методиками.

В реставрации музейных предметов из металла есть несколько правил, которым необходимо следовать во время выполнения реставрационно-консервационных работ, чтобы минимизировать риски причинения вреда памятнику неадекватно выбранной методикой реставрации. От совершения ошибок не застрахован ни один специалист, но профессионал способен свести потери от этих ошибок к ничтожным.

Правило первое гласит: «не уверен – не берись». Больше всего ошибок совершает тот, кто принимает поспешное решение, не уделив достаточно времени на предреставрационное исследование памятника. Если время на выполнение реставрационных работ ограничено и недостаточно для совершения полного комплекса реставрационных процедур – то лучше эти процедуры и не начинать, ограничившись при острой необходимости мерами по противоаварийному укреплению памятника. В большинстве случаев неполный комплекс реставрационных процедур может привести в итоге к еще большему ущербу, чем если бы памятник оставался неотреставрированным. На иллюстрации III.4 приведен пример того, как рецидивная коррозия, развившаяся вследствие недостаточной стабилизации железных археологических предметов, может разрушить памятник в течение нескольких лет хранения.

Правило второе: в случае необходимости применения новых или непрошедших проверку временем методик их действенность следует испытать на моделях и образцах, апробировать на предметах невысокой художественной и исторической ценности, и только после удачного завершения первых двух этапов – применять к ценным экспонатам. Действенность новых методик должна быть убедительно доказана, это может выражаться посредством докладов перед профессиональным сообществом и публикаций в тематических изданиях.



Иллюстрация III.4. Очищенный и законсервированный железный археологический предмет после нескольких лет хранения без стабилизирующей обработки (фото М.Г. Боровиковой)

Правило третье: следует соблюдать зональность выполнения реставрационно-консервационных процедур. Настоятельно не рекомендуется проводить заключительные консервационные мероприятия в том же помещении, что и химическую обработку. В реставрации металла используются парящие химические реактивы, ничтожные количества которых в атмосфере могут негативно сказаться на сохранности предметов в процессе консервации. То же самое относится к хранению предметов: не следует хранить металлические предметы в том же помещении, где проводится химическая обработка.

Правило четвертое: следует строго соблюдать все рекомендации по механической, водно-механической, химической и прочим видам очистки металла, а также все рекомендации по использованию консервирующих составов, не забывая и не пропуская такие важные этапы как тщательная промывка экспонатов после применения химреактивов, просушка после любой водной обработки, строгое соблюдение рекомендованных концентраций применяемых растворов, последовательность выполнения процедур и т.д. На иллюстрации III.5 приведена фотография бронзового археологического предмета с одной из музейных экспозиций. Голубовато-зеленые рыхлые коррозии

онные образования на поверхности являются проявлением рецидивной коррозии, которые появляются на предметах из-за недостаточной отмывки после использования химических реактивов в процессе очистки памятника. Это типичная ошибка многих, занимающихся реставрацией металла непрофессионально.



Иллюстрация III.5. Недостаточная промывка после использования химреактивов, приведшая к рецидивной коррозии (фото Н.В. Смирновой)

Пример. Проведение реставрационных мероприятий для древнечешской монеты из Казанского Кремля.

№ п/п	ОПИСАНИЕ ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЫ	ТЕХНОЛОГИЯ, РЕЦЕПТУРА
1	Фотофиксация до и после реставрации, макросъемка под микроскопом	Фотоаппарат Canon, микроскоп Zeiss Stemi 305
2	Исправление деформаций проводилось с помощью деревянного инструмента.	Деревянный инструмент, выточенный из сосны
3	Удаление металл-органических соединений с одновременным обезжириванием поверхности монеты проводилось путем погружения монеты в уайт-спирит, емкость с растворителем и монетой нагревалась в сушильном шкафу до температуры 60°C в течение часа. Затем монета погружалась в емкость с ацетоном на 15 минут. После ацетона монета протиралась марлей.	Уайт-спирит ЧДА, ацетон ЧДА, сушильный шкаф, марля.
4	Механическая очистка проводилась с помощью обрезанных щетинных кистей с этанолом. Плотные продукты коррозии удалялись с	Этанол, щетинные кисти, деревянные шпатели, бормашина с щетинными крацовками.

	помощью деревянных шпателей. Довыборка загрязнений и продуктов коррозии проводилась с помощью бормашины щетинными крацовочными щетками на малых оборотах.	
5	Интенсивная горячая промывка дистиллированной водой проводилась в стеклянной огнеупорной посуде на электрической плитке с нагревом до 80°C. Было проведено три промывки со сменой воды.	Огнеупорная стеклянная посуда с крышкой, электроплитка, дистиллированная вода.
5	Просушка проводилась в трех сменах ацетона по 20 минут.	Ацетон ЧДА
6	Консервация проводилась растворами Паралоида-В 72 в этаноле с повышением концентраций, нанесение раствора кистью 3 раза. Просушка между слоями – сутки.	Паралоид В-72 3%, 5% и 7% растворы в этаноле, щетинные кисти
7	Укрепляющая мастиковка трещин и места отгиба фрагмента проводилась с помощью раствора Паралоида В-72 в ацетоне. Тонирование мастиковок проводилось с помощью акриловых красок. После просыхания тонировки поверхность монеты матировалась с помощью восковой композиции.	Паралоид В-72 10% в ацетоне, акриловые краски, восковая композиция: микрокристаллический воск/парафин/уайт-спирит.

2.6. Заполнение отчетно-реставрационной документации

Согласно «Единым правилам организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций» (далее – «Единые правила»), принятым приказом Министерства культуры РФ от 23 июля 2020 г. №827 и вступившим в силу с 1 января 2021 г., все реставрационные и консервационные работы должны быть детально зафиксированы и требуют документального учета⁴. Выписка из «Единых правил» с указанием порядка передачи и возврата предметов на реставрацию, требованиями к реставрации музейных предметов и правилами оформления реставрационной документации, приведена в Приложении № 6. Документом, подтвер-

⁴ п.41.10. Единых правил организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций.

ждающим проведение реставрационных работ и содержащим подробные сведения о них, является реставрационный паспорт или протокол реставрации⁵, в который вносятся следующие данные:

- номер реставрационного паспорта музейного предмета;
- место постоянного хранения (музей, структурное подразделение музея);
- каталожные данные предмета: наименование и краткое описание, автор, время создания, материал/основа, техника исполнения, размеры, наименование/проба/ масса драгоценного металла в граммах, наименование и количество драгоценных камней (масса в каратах);
- основание для реставрации (причина и цель проведения работ);
- номер и дата протокола Реставрационного совета;
- № и дата акта ВХ, на основании которого предмет передан в реставрацию;
- сведения о реставраторе (фамилия, имя, отчество (при наличии), специальность, реставрационная категория);
- состояние музейного предмета при поступлении в реставрацию: а) по визуальным наблюдениям, б) по данным лабораторных исследований (порядковый номер проведенного исследования, цель и вид исследования, описание и результат исследования, номер протокола Реставрационного совета, фамилия, имя, отчество (при наличии) исполнителя, должность), в) общее заключение о состоянии музейного предмета;
- подпись реставратора (с расшифровкой), дата;
- реставрационное задание и его обоснование (№№ п/п, состав и последовательность реставрационных мероприятий, особые условия, данные протокола Реставрационного совета);
- изменения реставрационного задания и их обоснование (в случае внесения изменений);

⁵ п.41.11. Единых правил организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций.

- сведения об утверждении изменения реставрационного задания Реставрационным советом, протокол (дата, номер) (в случае внесения изменений);

- последовательность реставрационного процесса (№ п/п, описание операций с указанием метода, технологии, рецептов, материалов и инструментов, выполнения сопровождающих иллюстративных материалов, даты начала и окончания операции, подписи руководителя и исполнителя работ);

- иллюстративный материал (например, фотографии, схемы, картограммы, которые группируются по разделам «до реставрации», «в процессе реставрации», «после реставрации»): № п/п, дата, наименование иллюстративного материала, количество, № и место хранения негатива);

- состояние сохранности после проведенных реставрационных работ (описание изменений технического состояния, внешних изменений предмета после реставрации, уточнение атрибуций и других характеристик);

- заключение Реставрационного совета (выписка из протокола, номер и дата протокола);

- подписи реставратора, ответственного хранителя;

- рекомендации по условиям хранения предмета;

- приложения к паспорту (в том числе, иллюстрации, акты, схемы, картограммы);

- № и дата акта возврата из реставрации;

- наблюдения за предметом после реставрации;

- подписи руководителя реставрационного структурного подразделения, Главного хранителя музея.

Согласно новым правилам, единого бланка реставрационного паспорта, как было предусмотрено предыдущей «Инструкцией по учету и хранению музейных ценностей, находящихся в государственных музеях СССР» от 1985 г., не предусмотрено. Детальные требования к содержанию реставрационного паспорта и протокола реставрации с учетом положений Единых правил каждый музей может определять самостоятельно.

2.7. Мониторинг состояния памятника после реставрации

Несмотря на то, что контроль состояния памятника после реставрации предусмотрен «Едиными правилами», про эту часть работы нередко забывают как сами реставраторы, так и хранители предметов. Однако контролировать состояние памятника необходимо как минимум первые пять лет ежегодно. Если за этот период на памятнике не произойдет опасных изменений состояния сохранности, периодичность осмотров можно снизить.

Аргументы, обосновывающие необходимость периодических осмотров, приведены нами во введении к данному пособию. К приведенным там рассуждениям можно добавить некоторые факты. Например, длительная и трудоемкая процедура стабилизации железных археологических предметов контролируется только методами тестирования экстрагированных хлоридов железа; доподлинно установить, все ли активаторы коррозии удалены из предмета, не разрушив при этом сам предмет, не представляется возможным. Учитывая способность хлоридов со временем концентрироваться за счет локальных токов и давать в результате вспышку коррозии, убедиться в эффективности стабилизирующей обработки можно только путем наблюдения за предметом в течение нескольких лет.

Свинцовые предметы особенно чувствительны к условиям хранения, в частности – к малейшему присутствию паров органических кислот в атмосфере. Уксусная и другие органические кислоты, выделяемые многими материалами, в том числе и используемыми для хранения музейных предметов, являются катализаторами активной коррозии свинца, которую на ранних стадиях может диагностировать только реставратор. Активная коррозия свинца самопроизвольно не затухает, поэтому чем раньше будут проведены стабилизирующие реставрационные процедуры, тем меньший ущерб будет причинен памятнику.

Глава 3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ РЕСТАВРАЦИИ МЕТАЛЛА

Основные методы реставрации и консервации археологического и этнографического металла можно разделить на три группы (таблица III.1):

- Термомеханические методы;
- Методы удаления поверхностных наслоений;
- Методы стабилизации;
- Методы консервации.

Каждую группу методов, в свою очередь, можно также разделить на несколько видов реставрационной обработки в зависимости от целей и задач реставрации, а также исходя из применяемых материалов, инструментов и оборудования. Выстраивать стратегию реставрации и выбирать состав и последовательность реставрационных мероприятий следует только после всестороннего изучения состояния сохранности памятника.

Таблица III.1

Классификация методов реставрации археологического
и этнографического металла

МЕТОДЫ РЕСТАВРАЦИИ МЕТАЛЛА	Термомеханические методы	Исправление деформаций
		Отжиг, отпуск, и снятие напряжений металла
		Пайка и сварка
	Удаление поверхностных наслоений	Механическая очистка и расчистка
		Водно-механическая очистка
		Химическая очистка

		Электрохимическая и электролитическая очистка
		Лазерная, ультразвуковая, пароструйная и др. аппаратные методы очистки
	Стабилизация	Приведение предмета в устойчивое состояние (ингибирование, стабилизация активной коррозии)
		Превентивная консервация
	Консервация	Нанесение защитного покрытия
		Структурное укрепление (пропитка)
Укрепляющая мастиковка Восполнение утрат		

3.1. Стратегия выбора методов реставрации

Этика современной реставрации предполагает минимальное вмешательство в структуру памятника и сохранение его исторического облика. В реставрации металла это означает по возможности отказ от жестких методов реставрации, таких как химическая, электрохимическая или электролитическая очистка, шлифовка и полировка, высокотемпературная обработка, пайка и т.п. Даже загрязнения и продукты коррозии рекомендуется удалять только те, которые провоцируют новые разрушения на памятнике. Некоторые исторически значимые наслоения, такие, например, как нагар и следы копоти, следы ремонта и поновления, необычные продукты коррозии и прочие свидетельства, несущие определенную информацию о бытовании памятника, настоятельно рекомендуется не просто сохранять, но и укреплять, чтобы предотвратить их самопроизвольное разрушение.

Однако, как показывает практика, полностью избежать применения сравнительно жестких методов реставрации удастся далеко не всегда. В ряде случаев использование только щадящих деликатных методов может оказаться или недостаточным для стабилизации со-

стояния памятника, или же нанести ущерб его сохранности. Например, использование склейки вместо пайки на несущих деталях сложных конструкций со временем приведет к обрушению памятника.

«Жесткость» методов реставрации – понятие довольно относительное. Один и тот же метод может являться жестким по отношению к одному памятнику и мягким по отношению к другому. Например, использование стальных крацовочных щеток для железных предметов – легкий способ очистки, способный удалить только нестойкие загрязнения и рыхлые продукты коррозии; если же крацевание стальными щетками использовать для мягких металлов (олово, свинец и др.), то поверхность этих предметов будет неизбежно повреждена. С другой стороны, сравнительно мягкие латунные крацовочные щетки, которые можно ограниченно применять при водно-механической очистке мягких металлов, недопустимо использовать на железных предметах, так как латунь оставляет желтые следы, истираясь о поверхность железа.

Выстраивая план реставрационных мероприятий всегда следует руководствоваться принципом «от слабого к жесткому». Учитывая специфику каждого памятника, следует начинать обработку самыми мягкими, щадящими средствами, и только убедившись в их неэффективности – постепенно переходить к более жесткому воздействию.

3.2. Термомеханическая обработка

В реставрации брак недопустим, поэтому для применения на памятниках методов термомеханической обработки требуется владение базовыми техниками обработки металла, такими как ковка, выколотка, правка, клепка, пробивка, проглаживание, прошивка, гибка, торсирование, резка, опиловка, пайка, шлифовка, полировка, навыки гравировки и чеканки, и т.д. Проводить подобные работы с предметами рекомендуется до мероприятий по очистке, стабилизации и консервации предметов.

Исправление деформаций проводится только на тех памятниках, где состояние металла позволяет это сделать. Не рекомендуется исправлять деформации на изделиях с сильным наклепом, отливках

и археологических предметах. Как и другие реставрационные работы, исправление деформаций должно быть вызвано его очевидной необходимостью. Например, из-за деформации одной из четырех ножек предмет потерял устойчивость, что приводит к появлению новых повреждений в процессе его хранения.

Достаточно часто среди латунных окладов икон и другой церковной утвари встречается такой вид повреждения, как коррозионное растрескивание, появляющееся под действием коррозионных процессов и растягивающих напряжений. Остановить коррозионное растрескивание можно только путем снятия избыточного напряжения через отдых металла, то есть нагревая предмет до температур ниже рекристаллизационного отжига, но достаточных для легкого отпуска металла. При этом все естественные оксидные пленки на предметах выгорают, и патину приходится восстанавливать искусственным путем. Выгорание оксидных пленок может служить своего рода индикатором того, что нагрев достаточен и избыточное напряжение с металла снято.

Применение пайки и сварки на музейных предметах на наш взгляд оправдано только в двух случаях – при реставрации ювелирных предметов (за исключением археологических из неблагородных металлов) и для несущих деталей сборных памятников.

3.3. Механическая очистка и расчистка

Механическая очистка – это удаление почвенных, пылевых и органических загрязнений с поверхности предметов с помощью щетинных и металлических щеток, кистей и ватных тампонов. Все работы по очистке металлических предметов следует начинать именно с механической очистки. Механическая очистка может проводиться как сухим способом, так и с помощью органических растворителей. Допустимо применение электромеханического оборудования – бор-машина или шлифмотор, но только со сравнительно мягкими щетками – мягкие стальные и жесткие щетинные для железа, латунные и щетинные для цветных металлов. С большой осторожностью следует использовать электромеханическое оборудование для очистки

предметов из свинца и олова – быстрая скорость вращения крацовочных щеток вызывает нагрев поверхности и может привести к «размазыванию» металла. Сухим способом вручную или с помощью технических средств удаляются почвенные и пылевые загрязнения, с помощью растворителей удаляются органические загрязнения.

Начинать механическую очистку следует с самых мягких способов (мягкие щетинные кисти, ватные тампоны), постепенно переходя к более жестким способам воздействия (жесткие щетинные и металлические крацовочные щетки).

Механическая очистка с помощью растворителей.

При подборе растворителей нужно очень внимательно отнестись к тем предметам, на которых есть лаковое или красочное декоративное покрытие. На этих предметах, прежде всего, надо сделать пробы и выбрать те растворители, которые не воздействуют на лаковый или красочный слой. Выбор растворителя производится по принципу «подобное растворяется в подобном».

На этнографических предметах и на археологии, которая долго пролежала в хранении, могут быть нестойкие жировые и пылевые загрязнения. Их можно удалить неполярными растворителями, такими как уайт-спирит или этилцеллозольв. Если загрязнения трудноудаляемые, можно сделать компрессы на несколько минут и даже часов – ни один растворитель не уберет «слишком много» с металла, только грязь и сыпучие продукты коррозии. Пatina, позолота, серебрение, чернение и пр. декоративные техники останутся на месте (если они не лежат поверх загрязнений и продуктов коррозии).

Почвенные загрязнения можно удалять полярными растворителями, например, этиловым спиртом. Очистку растворителями можно производить не только ватными тампонами, но и жесткими щетинными щетками или кистями.

Если после очистки растворителями на поверхности металла остается белесый налет – значит, загрязнения удалены не полностью. Один растворитель удаляет один вид загрязнений. Для очистки рекомендуется применять широкий спектр растворителей.

Механическая очистка с помощью бормашины.

Для сухой механической очистки можно использовать бормашину со щетками-насадками щетинными, латунными или стальными. Для очистки предметов достаточно использовать бормашины мощностью 60–120 Вт, с цанговым держателем, рассчитанным на разные насадки. Эти машинки недорогие, легкие, транспортабельные и удобные в обращении. Начинать очистку следует с самых мягких щеток, если они оказываются недостаточно эффективными – переходить на более жесткие. Следует помнить, что даже щетинные щетки, если их использовать на большой скорости и с большим давлением может стереть тонкий слой патины (заполировать). Стальные щетки оцарапают более мягкие цветные и драгоценные металлы, но все продукты коррозии тверже самых твердых металлов, поэтому минеральные корки даже на мягких металлах иногда можно чистить стальными щетками. Латунные щетки истираются о более жесткие поверхности, оставляя на них желтый налет, поэтому такими щетками нельзя чистить минерализованные (полностью или частично) археологические предметы и железо любой сохранности. Латунные щетки используются только для этнографических цветных металлов сплавов.

Механическая расчистка – это удаление с поверхности предмета стойких загрязнений и вторичных продуктов коррозии с целью выявления формы предмета, особенностей его поверхности или декоративной обработки. В отличие от очистки, расчистка подразумевает более жесткое воздействие на коррозионные структуры памятника с помощью абразивных инструментов – алмазные, коррундовые и твердосплавные боры, шлифовальные головки и пр. Сухая механическая расчистка предметов проводится часто с помощью электромеханического оборудования – бормашины или шлифмотора. При ручной механической расчистке используют скальпели, надфили, рифели и другой ручной инструмент.

Механическая расчистка применяется в тех случаях, когда механическая очистка предмета оказывается недостаточно эффективной. Механическая расчистка, также как и очистка, может производиться всухую, с помощью растворителей или с применением бормашины.

При проведении механической расчистки всегда следует помнить – то, что мы удаляем, обратно не вернуть. И при выборе метода обработки надо прежде всего быть уверенным, что данный способ не причинит больше вреда, чем пользы.

При удалении твердых коррозионных наростов методами электромеханической расчистки может возникнуть нежелательный эффект сточенности, зашлифованности поверхности, особенно часто это происходит при расчистке алмазными или коррундовыми борами. Чтобы избежать нежелательных следов расчистки на поверхности предметов рекомендуется сочетать различные способы расчистки и почаще менять инструменты.

3.4. Водно-механическая очистка

Водно-механическую очистку металлических предметов следует расценивать как легкую химическую обработку с применением механических методов очистки, т.к. большинство металлов способны вступать в химические реакции с водой при определенных условиях.

Существует два вида водно-механической очистки:

- Ручная очистка под струей проточной воды с применением щетинных или металлических щеток.
- Водное крацевание с помощью электромеханического оборудования (бормашина, шлифмотор).

Не следует путать водно-механическую очистку с промывкой в проточной и/или дистиллированной водой, которая применяется для удаления остатков химреактивов после химической обработки. Водно-механическая очистка может применяться как самостоятельный метод очистки, так и в качестве вспомогательного и промежуточного при химической, электрохимической и электролитической очистке.

3.5. Химическая, электрохимическая и электролитическая очистка

Химическая очистка металлических предметов – это физико-химический процесс удаления стойких загрязнений и продуктов коррозии с поверхности предметов с использованием воды, моющих средств, водных растворов кислот, щелочей или комплексообразующих соединений. Общие рекомендации по работе с различными классами химических реактивов приведены в Приложении № 4.

Общие принципы химической очистки

Существует ряд правил, которые необходимо помнить и соблюдать при химической очистке предметов.

1. Общим условием при химической очистке является постоянный контроль за процессом удаления продуктов коррозии. Предмет нельзя оставлять в растворе на длительное время, его необходимо периодически вынимать, осматривать и промывать проточной водой. Следует следить за тем, чтобы реакция по всей поверхности протекала равномерно, для этого необходимо удалять с поверхности предмета разрыхленные и труднорастворимые продукты методами водно-механической очистки. Предмет всегда должен быть полностью погружен в раствор, иначе по ватерлинии произойдет растравливание металла. Необходимо помнить, что повышение температуры раствора ускоряет процесс очистки, а перемешивание создает условия для равномерного очищения поверхности металла.

2. Все реактивы, применяемые в реставрации, не должны оказывать разрушающего действия на металлы и другие материалы предмета. Применяемые растворы должны иметь допустимый уровень концентрации, предпочтение должно отдаваться наиболее щадящим реактивам, даже если это связано с большими временными затратами.

3. Все растворы для очистки вырабатываются, насыщаются растворенными солями, поэтому они не должны использоваться длительное время.

4. Химическая очистка не требует сложного оборудования. Важно, чтобы используемая посуда и емкости были устойчивы к дей-

ствию применяемых растворов. Для извлечения и погружения предметов в растворы применяют всевозможные металлические и пластмассовые пинцеты, зажимы или индивидуально изготовленные простые приспособления. Важно, чтобы инструмент не вступал в реакцию с раствором.

5. Все предметы без исключения после химической очистки должны быть тщательно промыты, ни в коем случае нельзя оставлять на экспонате даже минимальные количества химреактивов. Поверхность металла после обработки представляет собой микроскопически пористую поверхность, которая удерживают остатки реактивов. Поэтому предметы необходимо сначала промыть под струей теплой проточной воды с использованием щетинных щеток, затем (особенно после щелочной обработки) следует применить контрастную промывку с частой сменой горячей и холодной воды, затем предметы надо промыть в дистиллированной воде.

6. После промывки предметы необходимо сразу просушить, т.к. остатки влаги будут провоцировать окисление металла. Для этого предметы сначала протираются хлопчатобумажной тканью или бумажными салфетками для обезвоживания, затем просушиваются в термостате, под струей теплого воздуха или с помощью этилового спирта.

Электрохимическая очистка осуществляется при помощи катодного удаления продуктов коррозии без внешнего источника тока. Для этого составляется электрохимическая система из предмета, который необходимо очистить, металла, обладающего более положительным электрическим потенциалом согласно ряду напряженности металлов (чаще всего цинк в гранулах) и электролита. Благодаря разности потенциалов двух металлов, получается гальваническая пара, и в присутствии электролита возникает электрический ток. В этом случае менее благородный металл (цинк) будет корродировать, на реставрируемом предмете продукты коррозии будут восстанавливаться и тем самым терять адгезию к поверхности предмета. После электрохимической обработки разрыхленные коррозионные образования должны легко смываться в процессе водно-механической очистки.

При электрохимическом методе очистки происходит восстановление продуктов коррозии на поверхности предмета. Продукты коррозии железа способны восстанавливаться до оксидов, многие вторичные соединения цветных металлов восстанавливаются до чистого металла. Такая способность к восстановлению до чистого металла играет скорее отрицательную роль в реставрации, потому что утраченные в процессе коррозии участки предмета не воссоздаются, а восстановленный металл осаждается иногда поверх непрореагировавших продуктов коррозии. Таким свойством обладают, в частности, зеленые соли меди (основные карбонаты, основные хлориды и основные сульфаты меди). Переосадившуюся на поверхности предметов медь довольно сложно удалить впоследствии как химическими, так и механическими способами⁶. Помимо предметов из медных сплавов, медь может высадиться и на археологическом серебре, если предметы в процессе археологизации оказались покрыты зелеными продуктами коррозии меди.

Все электрохимические процессы затрагивают только поверхность предметов, разрушая коррозионные образования. Для того, чтобы протекала реакция, обрабатываемые предметы должны иметь металлическое ядро, особенно это касается археологических находок.

Электролитическая очистка или электролитическое восстановление осуществляется при помощи катодного удаления продуктов коррозии с применением внешнего источника тока. Установку для электролитической очистки можно изготовить самостоятельно. Для ванны можно использовать стеклянную или пластиковую емкость такого размера, чтобы экспонат погружался в нее целиком с запасом не менее 15–16 см от каждого края, сверху и снизу. К двум противоположным сторонам ванны крепятся пластины (электроды) из нержавеющей стали. К электродам подключается положительный полюс

⁶ Переосажденную медь нам приходилось наблюдать и на памятниках, не проходивших реставрационную обработку, в частности, ее можно встретить на церковной утвари и культовых предметах из латуни и бронзы. Часто пленки металлической меди оказываются скрыты под стойкими загрязнениями. Предполагаем, что эти пленки образовались в процессе самопроизвольных электрохимических реакций, возникающих в процессе использования этих предметов.

источника постоянного тока. На края ванны вдоль электродов кладется медная или латунная штанга, к которой с помощью медной или латунной проволоки будет крепиться предмет. Если на предмете имеются толстые наслоения загрязнений и продуктов коррозии, участок для крепления проволоки необходимо очистить, чтобы обеспечить контакт. Штанга кладется с расчетом, чтобы обрабатываемый предмет оказался на равном расстоянии от электродов. К штанге подключается отрицательный полюс источника постоянного тока. Сила тока не должна превышать 10 А/дм². Мы рекомендуем сначала погрузить предмет или группу предметов в электролитическую ванну, убедиться, что все контакты присоединены, предметы полностью погружены в раствор, не касаются стенок и дна ванны и друг друга, и только после этого включать и регулировать ток.

При электролитическом методе происходит восстановление поверхностного слоя металла на предмете, а все нежелательные наслоения при этом теряют адгезию к поверхности предметов. Чем толще коррозионные наслоения на предмете, тем дольше будет идти процесс восстановления. Степень очистки предметов в электролитической ванне зависит от концентрации электролита и времени под током. Нельзя использовать метод для предметов с ценной исторической патиной, так как тонкие окисные пленки удаляются с предметов быстрее всего. С большой осторожностью можно применять электролитическую очистку к предметам с инкрустацией, таушировкой, позолотой и серебрением – при правильно подобранном режиме обработки указанные декоративные техники приобретут лучшее сцепление с основным металлом, при неправильно подобранном режиме – отделятся от поверхности. Крайне нежелательно обрабатывать в электролитической ванне археологические предметы из железа и медных сплавов, особенно подвергшиеся частичной минерализации – в электролитической ванне с предмета могут удалиться все первичные минеральные корки; мягкие металлы, такие как олово и серебро, при электролитической очистке восстанавливаются, что может способствовать укреплению межкристаллитных связей в предмете. Полностью минерализованные археологические предметы обрабатывать в электролитической ванне нельзя – произойдет их

полное разрушение. Недопустимо проводить электролитическую очистку на предметах, имеющих лаковые покрытия, пасты, роспись и другие виды отделки.

Метод электролитической очистки пользуется небольшой популярностью в современной реставрации металла, т.к. появились новые аппаратные способы очистки, которые лучше поддаются контролю в процессе работы.

3.6. Аппаратные методы очистки

К аппаратным методам очистки можно отнести традиционные пескоструйную, пароструйную и ультразвуковую обработки, а также более современный способ – лазерную очистку.

Пескоструйная очистка – это технология высокоэффективной очистки различных поверхностей с помощью абразивного материала. В народном хозяйстве ее применяют в качестве подготовительных работ перед антикоррозийной или лакокрасочной обработкой поверхности. Данный метод позволяет удалить краску, ржавчину, а также обезжирить заготовку. В качестве рабочего механизма применяется компрессор, который создает в рабочей системе необходимое давление. Песок либо другой используемый материал захватывается потоком воздуха и выбрасывается на рабочую поверхность. Среднее рабочее давление системы составляет 8 атмосфер, а потому скорость частиц, которые подаются давлением, может достигать 700–720 м/с.

Выбор абразивных материалов для пескоструйной очистки можно проводить по физическим характеристикам либо по происхождению. Различают следующие *физические характеристики* абразивов:

- Твердость. От нее зависит скорость и интенсивность обработки металла.
- Размер фракции. Согласно законам физики крупные частички обладают большей ударной силой.

- Форма. От нее зависит метод очистки. Абразив круглой формы эффективен при прямом взаимодействии с металлом, а удлиненные фракции воздействуют силой трения. Существует материал зерновой формы. Он обладает эффектом полировки.

По происхождению абразивы делят на следующие группы:

- Натуральные. Сюда относят специальный песок для пескоструйки. В период становления технологии природный материал пользовался огромным спросом ввиду отсутствия аналогов. Особо ценились пустынный и морской пески.

- Растительные. Побочные продукты сельского хозяйства. Косточки, шелуха или скорлупа подвергаются обработке, после чего применяются на производстве. Основное качество материала – мягкое воздействие на рабочую площадь.

- Промышленные. Делятся на три подкатегории: металлические, неметаллические, отходы металлургической промышленности. Наиболее известным абразивом первой группы является металлическая дробь. Изготавливают практически из всех видов металла. Они различаются лишь размером фракции. Неметаллический абразив – продукт промышленного производства. Отличается равномерной зернистостью. Обладает высокой прочностью и отличными зачищающими свойствами. Яркий пример – стеклянное зерно. Материал из последней подкатегории получают из отвального шлака. Обладает средними характеристиками. Основное преимущество – промышленные регионы способны поставлять данный абразив в больших количествах.

Степень очистки поверхности металла прямо зависит от выбранного абразива. Неправильно выбранный абразив неизбежно приведет к чрезмерной очистке памятника и, как следствие, снижению его исторической значимости или ущербу.

Пароструйная очистка – заключается в том, что специальными аппаратами создается пароводяной факел, направляемый на поверхность обрабатываемого изделия при высоких температуре и давлении. В пароводяную смесь можно дозировать вещества, позволяющие проводить легкую химическую обработку поверхности и обез-

жирирование. Для обезжиривания применяются слабощелочные или нейтральные моющие средства. При пароструйной обработке с поверхности предметов удаляются только нестойкие и среднестойкие загрязнения и рыхлые продукты коррозии, для удаления стойких загрязнений и плотных продуктов коррозии лучше выбирать другие способы очистки.

Пароструйная очистка может быть эффективной для очистки драгоценных металлов, позолоты, серебрения, изделий со вставками из камней, стекла, эмали, композитных и органических материалов (янтарь, жемчуг, перламутр, слоновая кость, черепаха и пр.), для которых нельзя применять химическую обработку.

Ультразвуковая очистка – способ очистки поверхности твёрдых тел в моющих жидкостях, при котором в жидкость тем или иным способом вводятся ультразвуковые колебания. Применение ультразвука обычно значительно ускоряет процесс очистки и повышает его качество. Кроме того, во многих случаях удаётся заменить огнеопасные и токсичные растворители на более безопасные моющие вещества без потери качества очистки. Очистка происходит за счёт совместного действия разных нелинейных эффектов, возникающих в жидкости под действием мощных ультразвуковых колебаний. Эти эффекты: кавитация, акустические течения, звуковое давление, звукокапиллярный эффект, из которых кавитация играет решающую роль. Кавитационные пузырьки, пульсируя и схлопываясь вблизи загрязнений, разрушают их.

С точки зрения ультразвуковой очистки загрязнения различаются по трём признакам:

- Кавитационная стойкость, то есть способность выдерживать микроударные нагрузки.
- Прочность связи с очищаемой поверхностью, сопротивляемость к отслаиванию.
- Степень взаимодействия с моющей жидкостью, то есть способна ли и насколько способна эта жидкость растворять или эмульгировать загрязнение.

Кавитационно стойкие загрязнения хорошо поддаются ультразвуковой очистке, только если они слабо связаны с поверхностью или взаимодействуют с моющим раствором. Таковы жировые загрязнения, которые хорошо отмываются в слабощелочных растворах. Покрытия из лака или краски, окалина, окисные плёнки обычно кавитационно стойки и хорошо связаны с поверхностью. Для ультразвуковой очистки от таких загрязнений нужны достаточно агрессивные растворы, потому что здесь возможно действие только по третьему из перечисленных признаков.

Кавитационно нестойкие загрязнения (пыль, пористая органика, продукты коррозии) относительно легко удаляются даже без применения специальных растворов.

Для ультразвуковой очистки важен правильный подбор моющего раствора, с тем чтобы он эффективно растворял или эмульгировал загрязняющие вещества, при этом, по возможности, не влияя на саму очищаемую поверхность. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку ультразвук обычно значительно ускоряет физико-химические процессы в жидкостях, и агрессивное моющее вещество может быстро повредить поверхность.

Ультразвуковую очистку музейных предметов можно проводить в ультразвуковых ваннах мощностью от 100 до 400 Вт. Существуют аппараты для локальной очистки в виде стержней с ультразвуковым излучателем. Лучше всего этот вид очистки применять для удаления нестойких загрязнений и обезжиривания небольших предметов в ваннах с органическими растворителями – ультразвук очень эффективно очищает мельчайшие поры, щели, трещины, поднутрения и другие труднодоступные участки. Степень очистки зависит от времени погружения. Не рекомендуется проводить очистку, если на предметах наблюдается шелушение поверхности, трещиноватость, расслоение, имеются вздутия поверхности и присутствуют клейки.

Лазерная очистка поверхности осуществляется за счет одной из двух технологий: *лазерной абляции* или *лазерной десорбции*.

Лазерная абляция – метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом. При низкой мощности лазера вещество испаряет-

ся или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов. Речь идет об импульсном излучении, которое приводит к испарению продуктов коррозии и загрязнений. Под воздействием лазера верхний слой будет подниматься над поверхностью, преобразуясь в плазменное облако, которое затем рассасывается. *Лазерная десорбция* также происходит за счет импульса, но воздействие осуществляется мягче. Десорбция – это процесс, обратный адсорбции и абсорбции, при котором поглощённое вещество покидает поверхность или объём адсорбента. Главная задача лазерной десорбции заключается в том, чтобы мягко воздействовать на нежелательные наслоения фотонами, которые приводят к отделению поверхностного слоя, ставшего чешуйчатым. У таких установок небольшая мощность, поэтому они прогревают металл без превращений пораженных мест.

Для удаления продуктов коррозии с поверхности металлического изделия необходимо применять специальное оснащение с источником лазерного излучения. Если на предметах нет коррозионных образований, то лазерные лучи будут просто отражаться от поверхности. Нежелательные наслоения на металлической поверхности под направленным лазерным лучом будут накапливать энергию и при нагреве отходить от основания. В зависимости от мощности оборудования коррозионные образования могут не только отпадать, но также плавиться, после чего испаряться. Метод лазерной очистки не является опасным и не вредит окружающей среде. Во время удаления коррозии металла не будут выделяться токсичные вещества.

Главным достоинством лазерной очистки является ее высокая точность. Лазерную очистку хорошо применять на предметах из драгоценных металлов, и с большой осторожностью на экспонатах, где требуется сохранение окисных пленок и минеральных корок.

3.7. Стабилизация

Процедура стабилизации в реставрации подразумевает приведение в устойчивое состояние всех образующих памятник веществ. Для музейного металла стабилизация чаще всего подразумевает уменьшение скорости коррозии металла до состояния стативной коррозии.

В плане реставрационных мероприятий это могут быть процедуры *ингибирования* или *стабилизации активной коррозии*.

Ингибирование – это замедление течения, или полное прекращение течения какой-либо химической реакции, или процесса в определенном направлении. *Ингибиторы коррозии* – вещества, которые, находясь в коррозионной среде в достаточной концентрации, сильно замедляют либо вообще прекращают коррозионное разрушение металла. Ингибитором коррозии может быть как одно соединение, так и смесь нескольких.

По типу среды ингибиторы коррозии различают:

- ингибиторы нейтральных коррозионных сред;
- атмосферной коррозии;
- ингибиторы кислых сред;
- сероводородной коррозии;
- ингибиторы нефтяных сред.

В разных коррозионных средах один и тот же ингибитор может вести себя совершенно по-разному.

По механизму действия ингибиторы бывают:

- пассивирующие;
- адсорбционные.

По характеру защитного действия различают ингибиторы:

- анодные;
- катодные;
- смешанные.

По химической природе ингибиторы делятся на:

- летучие;
- органические;
- неорганические.

В реставрации металла ингибиторы можно применять при промывке, наносить на поверхность в виде специальных растворов, вводить в полимерные покрытия, в воски, в смазочные материалы, в упаковочную бумагу, в замкнутое пространство витрин и шкафов для хранения. Различают ингибиторы для черных металлов, для цветных металлов и ингибиторы универсального действия.

Стабилизация активной коррозии – это комплекс реставрационных процедур, направленных на уменьшение скорости коррозии металла путем нейтрализации или понижения уровня концентрации активатора коррозии в структуре музейного предмета из металла. Для предметов, у которых активатор коррозии находится на поверхности в составе загрязнений или абсорбированный рыхлыми коррозионными образованиями, стабилизация происходит во время процедуры очистки: активатор коррозии удаляется вместе с нежелательными наслоениями. На археологических памятниках, как правило, активатор коррозии находится на границе металл-минеральная корка, иногда достаточно глубоко под первичной минеральной коркой, прячется в микропорах и трещинах предмета, поэтому методы удаления продуктов коррозии недостаточны для стабилизации предметов. В этих случаях применяются специализированные методы, подразумевающие экстрагирование активатора коррозии (понижение уровня концентрации) при сохранении первичных минеральных корок. Это метод интенсивной горячей промывки, при котором экстракция осуществляется путем частой смены холодной и горячей дистиллированной воды; это субкритический метод, когда предметы обрабатываются в специальных аппаратах горячим паром под давлением в несколько атмосфер; это могут быть методы обработки в специальных растворах, таких как щелочной сульфит для железных предметов, с подключением ультразвукового поля или без такового. Здесь перечислены самые употребляемые на сегодняшний день методы стабилизации археологического металла. Помимо них существуют другие, не получившие широкого распространения из-за сложности исполнения, повышенной опасности, вреда здоровью или низкой эффективности. Эти методы опубликованы в статьях и специализированной литературе по реставрации металла. Все методы, связанные с очисткой или экстрагированием ориентированы на понижения концентрации активатора коррозии в предмете.

Примером нейтрализации активаторов коррозии на медных сплавах может служить метод Розенберга, при котором порошок оксида серебра втирается в язвы активной коррозии поверх хлорной меди с помощью деревянной палочки, смоченной в этиловом спирте.

После этого предмет на сутки помещается во влажную камеру. Процедура повторяется до тех пор, пока на обработанной поверхности перестанут появляться ярко-зеленые точки активной коррозии.

3.8. Превентивная консервация

Превентивная консервация – это комплекс мер, направленный на создание благоприятной для сохранности произведений окружающей среды. В понятие превентивной консервации входят: контроль за температурно-влажностным режимом в музейных помещениях и условиями хранения и экспонирования, меры безопасности при транспортировке культурных ценностей, все аспекты защиты от биологических агентов, неправильного освещения, атмосферных загрязнений, оседающих на поверхности памятника и т.д. Ниже перечислены основные факторы, способные оказать влияние на сохранность музейных предметов из металла.

Перепады температур. Обычные комнатные температуры в пределах 18–22°C не оказывают влияния на состояние сохранности предметов. Но температура прямо связана с влажностью воздуха и является одним из основных средств регулирования относительной влажности. Резкие перепады температур могут оказать определенное разрушающее действие на экспонаты, способствуя их периодическому сжатию и расширению. В частности, если памятник изготовлен из разных материалов, обладающих разными коэффициентами сжатия (металл и органика, два разных металла, эмали), разная амплитуда сжатия и последующего расширения может явиться причиной разрушения экспоната (например – утраты в инкрустации, растрескивание и отслоение эмалей).

Высокие температуры. Температуры, превышающие норму, способствуют более быстрому протеканию химических реакций с кислородом, азотом, сероводородом и прочими газами, способными вызвать разрушение памятника. Повышение температуры на каждые 10°C вдвое усиливает интенсивность химической реакции. В закрытых витринах и шкафах при неправильном освещении температура может возрасти до 50°C. Этой температуры вполне достаточно, чтобы

восковое или полимерное покрытие на предметах из металла стало размягчаться, притягивая и абсорбируя пыль.

Повышенная влажность. На металлах из-за высокой влажности усиливаются коррозионные процессы. Для каждого материала существует определенный уровень влажности, при которой он находится в стабильном состоянии. Это происходит в том случае, когда количество влаги в окружающем воздухе находится в равновесии с количеством влаги, содержащейся в предмете. Сам предмет и окружающая атмосфера будут всегда стремиться к этому равновесию – если относительная влажность меняется в атмосфере, предмет будет соответственно отдавать или впитывать влагу из окружающей среды, чтобы достичь равновесия. Если изменения влажности происходят редко и медленно, то это не будет оказывать серьезного влияния на сохранность предметов. Самыми губительными для сохранности предметов являются перепады относительной влажности, в результате которых на поверхности памятников, в порах, трещинах и поднутрениях образуется конденсат влаги. Сильные скачки влажности происходят при сменах отопительного сезона весной и осенью. Рекомендуемые нормы оптимальной температуры и влажности для металлических предметов это 18 - 22°C и RH≤45%.

Свет. В долговременной перспективе именно свет является основным из разрушающих факторов. На сохранность музейных коллекций оказывает влияние видимый свет, ультрафиолетовые и инфракрасные излучения. Наибольший вред наносят ультрафиолетовое излучение и видимый свет, инфракрасное излучение вызывает в основном нагревающий эффект. По степени изменений под действием света материалы, из которых состоят экспонаты, принято делить на три категории:

- Светостойкие – камень, гипс, фарфор, стекло, керамика, металлы, минералы, эмаль;
- относительно светостойкие – масляная и темперная живопись;
- несветостойкие – ткани всех видов, папирус, бумага и все графические техники, кожа, шкуры, мех животных.

Свет наиболее опасен для экспонатов из органических материалов, которые часто встречаются в сочетании с металлом. Свет вызывает выгорание, выцветание красок, пожелтение и обесцвечивание полимерных материалов. Сильно могут пострадать от света различные клеи и консервирующие покрытия. Помимо пожелтения, вызываемого дневным светом, ультрафиолетовое излучение способно медленно разрушать межатомные и межмолекулярные связи связующих материалов, постепенно приводя к тому, что клеевой шов разрушается, а консервирующее покрытие теряет свои качества.

Степень воздействия света на экспонаты зависит прежде всего от времени облучения; чем оно дольше, тем быстрее и сильнее изменяется экспонат. Уменьшение длительности экспонирования предметов уменьшает и опасность их повреждения. Повреждение экспонатов зависит также от способности разных материалов поглощать световую энергию и испытывать ее воздействие. Сила светового воздействия зависит также от температуры и относительной влажности воздуха в помещении и от присутствия в воздухе химически активных газов.

Высокая температура повышает общее движение атомов и молекул, их кинетическую энергию. Влажность обычно ускоряет процесс фотохимического изменения материалов. Некоторые пигменты и красители, выгорающие под действием света, весьма чувствительны к влаге. В условиях крайней сухости выгорание долгое время может быть незначительным, несмотря на довольно высокий уровень освещенности. Если относительная влажность высока, тот же краситель на той же самой основе может выгорать во много раз быстрее. Во многих фотохимических реакциях участвует кислород воздуха. Некоторые газы, присутствующие в атмосфере промышленных районов, могут вступить в реакцию с чувствительными к действию света материалами, увеличивая степень их общего фотохимического повреждения.

Металлы менее других категорий экспонатов подвержены разрушению под действием света. От яркого освещения могут пострадать археологические предметы из серебра, покрытые окисными пленками и коррозионными образованиями. В результате фотохими-

ческих реакций в условиях повышенной влажности вторичные продукты коррозии серебра могут восстановиться до металлического серебра, которое высаживается на поверхности в виде тусклого белесого порошка.

Пыль. Состав обыкновенной бытовой пыли – мелкие частицы органики (отмершая кожа, волокна, шерстинки и пр.) с различными неорганическими включениями (минеральная пыль, почва, сажа). Пыль может нанести довольно серьезный ущерб. Во-первых, она служит пищей различным микробам и мелким насекомым, способствуя их распространению. Во-вторых, пыль может быть с повышенным уровнем кислотности, и при наличии даже минимального количества влаги способна оказывать разрушающее действие как на органические, так и на неорганические соединения. Характерные черные точки на поверхности латунных и серебряных предметов в тех местах, где на них обычно оседает пыль – это начало процесса коррозии, вызванного пылью. Оседая на полимерных пленках покрытия, пыль прилипает и постепенно как бы «всасывается» внутрь пленки, нарушая ее изоляционные свойства.

Газы. Главной составляющей воздуха, которым мы дышим, является кислород. Он же является и основой всех окислительных процессов. С точки зрения сохранности экспонатов, при нормальной температуре и низкой влажности кислород не может причинить какого-либо серьезного ущерба. Но при повышении хотя бы одного из этих показателей коррозионный процесс может активизироваться. Вследствие работы электрического оборудования и в результате фотохимических реакций выделяется очень сильный окислитель – газ озон. Присутствующие в атмосфере сероводород, сернистый и углекислый газы способны растворяться в воде, образуя на поверхности предметов растворы электролитов в условиях повышенной влажности.

Биологические факторы. В эту категорию входят такие явления как плесень, бактерии, продукты человеческой жизнедеятельности (кожные выделения, пот), насекомые и мелкие грызуны. При появлении плесневых грибков следует обратиться за консультацией к специалистам-биологам для проведения дезинфекции. Чтобы избе-

жать вредного воздействия продуктов человеческой жизнедеятельности, следует избегать прямого контакта с экспонатами, постоянного присутствия людей в хранениях с открытыми шкафами. Брать экспонаты следует только в перчатках. Для борьбы с насекомыми можно проводить периодическую фумигацию помещений. Для контроля насекомых обычно применяют ловушки, расставляемые в местах их наибольшего присутствия. Грибок, плесень, личинки насекомых интенсивно размножаются при нарушении температурно-влажностного режима и запылении предметов. Опасность исходит и от новых поступлений, т.к. они могут оказаться зараженными.

Химически неустойчивые материалы. Загрязнение воздуха в музеях часто связано с неправильным хранением экспонатов, а именно, использованием вредных с химической точки зрения материалов в конструкциях витрин и упаковочных ящиков. В частности, многие отделочные материалы витрин выделяют кислоты. Например, в производстве и окраске сукна используется серная кислота, которая не может быть вымыта до конца. Формальдегид выделяется из многих современных синтетических материалов, лаков и смоляных пород дерева, и под действием влаги окисляется до муравьиной кислоты. Некоторые огнеупорные покрытия могут спровоцировать коррозию металла, например борат натрия, образующий борную кислоту. Выделять в атмосферу органические кислоты могут некоторые воски, лаки, химреактивы, бумага, картон, текстиль, древесина (особенно дуб), краски, отделка ткани, клеи, они особенно опасны для предметов из свинца. Резина при старении выделяет серу в больших количествах. Витрина представляет собой замкнутый объем с ограниченным воздухообменом, поэтому выделения из материалов витрины остаются долгое время внутри нее и могут химически взаимодействовать с экспонатами. большей частью все эти процессы носят каталитический характер.

Чтобы избежать разрушений, вызываемых использованием неподходящих материалов, надо просто не использовать их. Для правильного выбора материала экспозиции можно применить какие-нибудь тесты. Самый простой – определение кислотности с помощью индикаторной бумаги путем приложения ее на влажную поверхность.

Для тестирования материалов, используемых для хранения металлических предметов, можно использовать так называемый «тест Одди» («Oddy test»). В плотно закрытую емкость помещается тестируемый образец, открытый сосуд с дистиллированной водой и фрагмент полированного металла, который предполагается хранить. Емкость выдерживается в теплых условиях до трех месяцев. Предпочтительная температура – около 60°C. Если за этот период металлический фрагмент не потемнеет и не покажет никаких признаков коррозии, значит тестируемый материал можно использовать.

Человеческий фактор. Механические повреждения музейных предметов часто вызваны неправильным с ними обращением. Защита от механических повреждений предполагает особое обращение с музейными предметами, которое препятствует их порче или утрате. При работе с предметами следует использовать небеленые хлопчатобумажные перчатки. Исключение составляют особо хрупкие предметы из золота и платины или такие, в которых могут застрять волокна – последние лучше брать латексными перчатками. Следы пальцев рук проявляются на поверхности не сразу, обычно в течение года, и убрать их с поверхности металла можно только с повреждением фактуры предмета. Предмет должен браться за его прочные части. Нумизматические материалы, изделия из драгоценных камней и металлов не берутся руками, а только специальными пинцетами, т.к. в противном случае возможно нанесение предмету повреждений. Перемещение предметов из помещения в помещение следует осуществлять на тележках или в специальных корзинах.

3.9. Консервация

Все реставрационные мероприятия, направленные на консервацию металлических предметов, можно разделить на несколько видов:

- структурное укрепление (пропитка) ослабленных деградировавших материалов;
- нанесение консервационного (защитного) покрытия;
- склейка фрагментов;

- восполнение утрат и укрепляющая мастиковка ослабленных участков;
- монтаж на основу.

Структурное укрепление (пропитка)

Чаще всего структурное укрепление требуется для сильно деградировавших археологических предметов. Специфика сохранности большинства археологических находок в том, что материалы, из которых когда-то эти находки были изготовлены, будь то кожа, дерево, кость, волокно, металл, керамика или камень, подверглись в той или иной степени деградации, приведшей к ослаблению и частичному или полному распаду структуры. Общим итогом процесса деградации для любого материала будет то, что он перестает сохранять присущие ему изначально свойства, становится хрупким и подверженным самопроизвольному разрушению в процессе хранения. При этом разрушения, как правило, идут не только на поверхности предметов, но и затрагивают глубоко внутренние структуры. Поэтому одной из основных операций в консервации археологических находок из металла является структурное укрепление или, другими словами, пропитка ослабленных структур.

Возможность укреплять ослабленные и пористые материалы с помощью полимеров основана на их способности образовывать своего рода каркасы, заполняя полости в структуре предмета или обволакивая пленками пористые участки. Главной задачей пропитки является обеспечить проникновение полимера как можно глубже в структуру консервируемого предмета – если этого не будет достигнуто, то образовавшаяся на поверхности тонкая пленка со временем отслоится, захватывая участки поверхности, нанося таким образом еще больший ущерб сохранности. Следовательно, полимеры должны вводиться в предмет в жидком состоянии, и жидкости при этом должны обладать низкой вязкостью. Кроме того, так как пропитывающие материалы впоследствии очень трудно удалить из предмета, и предполагается, что они будут служить долгие годы, используемые для пропитки полимеры должны быть химически инертны, долговеч-

ны, и в процессе деструкции не выделять веществ, способных разрушить предмет и повредить окружающие экспонаты.

Лучше всего для пропитки подходят истинные растворы линейных полимеров в слаболетучих органических растворителях или смесях растворителей. Водные коллоидные растворы полимеров не подходят для структурного укрепления, так как обладают высокой вязкостью и, вследствие этого, низкой проникающей способностью в пористые структуры. По этой же причине не подходят в качестве пропиток и двухкомпонентные смолы, которые, к тому же, невозможно удалить из структуры предмета даже теоретически. Так как вязкость раствора полимера прямо зависит от его концентрации, пропитку начинают с низких концентраций, погружая предмет в раствор или нанося раствор кистью. Пропитывающий раствор наносится многократно, каждый последующий слой накладывается после просыхания предыдущего. Концентрацию раствора можно постепенно повышать. Пропитка заканчивается, когда все ослабленные участки предмета будут в достаточной мере укреплены. Пропитка ослабленных предметов, как правило, процесс сравнительно долгий, для сильно пористых металлических предметов может занимать несколько дней и даже недель.

Консервационное покрытие

Для нанесения защитного покрытия рекомендуется использовать только обратимые термопластичные полимеры. Следует помнить, что ни одно такое покрытие не дает абсолютной защиты – пленки проницаемы для влаги и воздуха, хоть и в ограниченных количествах. Назначение консервационного покрытия заключается в том, чтобы защитить от воздействий внешней среды, в первую очередь пыли, и укрепить ослабленные поверхности предметов. Кроме того, нанесение покрытия имеет зачастую эстетическое значение – оно сглаживает естественные дефекты и неровности поверхности, в результате чего предмет смотрится более целостно.

Ни одно консервационное полимерное покрытие не вечно. Все полимеры рано или поздно стареют и перестают выполнять свою функцию защиты: покрытие теряет сплошность, изменяет цвет и ста-

новится мутным, абсорбирует пыль, ослабевает адгезия. Именно по этой причине всегда должна оставаться возможность безболезненно для обрабатываемого предмета заменить старое покрытие на новое.

Нельзя наносить защитное покрытие на хрупкие пористые предметы без предварительной пропитки. Если материал памятника сильно ослаблен, полимерная пленка может его повредить в процессе естественной усадки во время формирования, или же она начнет отслаиваться в процессе хранения вместе с фрагментами поверхности.

Склейка

Важнейшим требованием при склейке предметов является полная обратимость всех клеевых швов – они должны легко демонтироваться без причинения ущерба памятнику, остатки клея со швов должны также легко удаляться. Это требование выдвигается по нескольким причинам. Во-первых, все полимеры стареют и теряют со временем адгезивные свойства, поэтому иногда возникает необходимость заменить клей. Во-вторых, никогда нельзя исключать ошибки при подборе и склейке фрагментов, особенно если их много. В-третьих, если предметы требуют повторной реставрационной обработки, старая склейка будет этому препятствовать.

Недопустимо склеивать хрупкие и пористые предметы без предварительной пропитки. Неукрепленная структура материала частично деградировавших предметов будет разрушаться даже при высыхании клеевого раствора, так как клей по мере испарения растворителя неизбежно дает усадку, и возникающие между предметом и полимером напряжения будут провоцировать не расхождение клеевого шва, а разрушения самого предмета вдоль клеевого шва.

Для склейки предметов могут использоваться как истинные, так и коллоидные растворы полимеров. Требование низкой вязкости пропиточных растворов не распространяется на клеи, и даже наоборот, клеевые растворы должны быть достаточно вязкими, чтобы не происходило нежелательного растекания по поверхности предметов в процессе склейки и проникновения клея в поры и волокна реставрируемого материала по клеевому шву.

Восполнение утрат и укрепляющая мастиковка

Укрепляющая мастиковка и восполнение утрат делается для усиления механической прочности предмета на плохо стыкующихся клеевых швах и ослабленных участках. Мастики реставратор обычно готовит самостоятельно, используя для этого реставрационные клеи и различные наполнители. В качестве основы для мастики может использоваться полимерный раствор того же состава, что и для склейки, но могут быть использованы и другие, в том числе производимые промышленным способом, клеи. В качестве наполнителя обычно используются сухие художественные пигменты или стеклянные микросферы. Также как и клеевые швы, все мастиковки и восполнения на предметах должны легко удаляться при необходимости.

Монтаж

Иногда музейные предметы являются чрезмерно хрупкими, сохраняются фрагментарно или же имеют существенные утраты, восполнять которые не оправдано. Восстановить относительную целостность подобных предметов и избежать их дальнейшего разрушения можно смонтировав их на жесткую основу. Лучшим материалом для монтажа большинства предметов из металла на сегодняшний день является полиметилметакрилат – оргстекло. Предметы могут быть приклеены на оргстекло с помощью обратимого клея или же смонтированы с помощью тонкой нитки или лески, пропущенной сквозь просверленные отверстия. Не допускается применение жестких необратимых клеев и металлической проволоки при монтаже металлических предметов.

Критерии выбора полимеров для реставрации

Многолетней реставрационной практикой выработались критерии выбора полимеров для реставрации. Универсального полимера для всех без исключения случаев, подходящего и для пропитки, и для прочной склейки, не существует. Поэтому в каждом случае надо руководствоваться тем, каково назначение полимера в конкретной ситуации и какие качества полимера являются наиболее важными в конкретном случае. М.К. Никитин и Е.П. Мельникова в «Химии в реставрации» рекомендуют следующие критерии выбора полимеров:

1. Обратимость – возможность удаления полимера из материала экспоната с помощью соответствующих растворителей. Это свойство должно сохраняться в течение продолжительного времени. В большинстве случаев оно относится к мастикам, лакам. Следует считаться с тем, что введенные в капиллярно-пористую структуру реставрируемого материала полимеры даже в том случае, если в них не произойдет структурных изменений, ухудшающих растворимость, полностью не могут быть удалены из пор материала.

2. Паро- и воздухонепроницаемость. Это требование является главным для защитных пленок. На предметах из металла эти пленки должны по возможности исключать, или же, по крайней мере, сводить до минимума контакт компонентов среды с защищаемой поверхностью. Известно, что полярные полимеры (поливинилацетат, полиметакрилаты, полиамиды и др.) обладают большей влагопроницаемостью, чем неполярные (полиэтилен, полистирол и др.)

3. Отсутствие вредных добавок. Отсутствие в полимере групп, способных реагировать с материалом экспоната, и исключение возможности появления таких групп при пропитке и длительном контакте полимера с материалом экспоната.

4. Долговечность – один из наиболее существенных при выборе полимеров для реставрации параметров. Долговечность реставрационного материала в идеале должна быть близкой к ожидаемому социально-значимому времени существования реставрируемого объекта.

5. Адгезионные свойства, обеспечивающие прочное соединение полимера с материалом экспоната. При этом прочное соединение с материалом памятника должно сохраняться долгое время в музейных условиях или в условиях перепада температуры и влажности на открытом воздухе – в зависимости от того, где хранится памятник.

6. Хорошая растворимость в малотоксичных органических растворителях.

7. Бесцветность и прозрачность полимерной пленки на поверхности материала должны обеспечивать неизменность цветотональной характеристики реставрируемого объекта. Помимо этого, лаковые пленки должны быть устойчивы к свету.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Что такое «объекты реставрационного вмешательства»?
2. В чем заключается главная задача реставратора музейного металла?
3. Какие виды загрязнений встречаются на музейных предметах из металла?
4. По какому принципу подбираются растворители в реставрации?
5. Что составляет первичные коррозионные образования на металлических предметах?
6. Можно ли отнести к ошибкам музеефикации восполнение утрат с помощью гипса, выполненное в конце 19 века? Почему?
7. Перечислите последовательность реставрационных работ для музейного памятника.
8. Как составляется визуальное обследование для металлического предмета?
9. Какие бывают виды лабораторных исследований?
10. Что должно быть указано в заключении о состоянии сохранности памятника?
11. Какие основные правила необходимо соблюдать при выполнении реставрационных процедур?
12. Какие вы знаете методы реставрации металла?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При составлении предлагаемого учебно-методического пособия мы сознательно избегали описания каких-либо конкретных методик реставрации. Универсальных методик в реставрации музейных предметов быть не может – каждый памятник уникален в своем роде, и подбирать соответствующую методику реставрации надо только после полного всестороннего изучения памятника, исходя из знания свойств всех составляющих его материалов. Описание же особенностей сохранности музейных предметов из различных металлов и материалов их составляющих не входило в наши задачи. По тем же причинам мы не приводим в пособии каких-либо рекомендаций по конкретным маркам и типам оборудования, фирмам-изготовителям, поставщикам и пр., предоставляя читателям возможность творчески подойти к решению реставрационных задач, стоящих перед ними.

В нашей работе мы стремились изложить легким и доступным языком необходимую реставраторам металла информацию о свойствах металлов и сплавов, типах, видах и формах коррозии, объяснить суть и принципы работы различных технологий, принятых в современной реставрации. Одна из задач, которую мы ставили перед собой – это выработка у начинающих реставраторов профессиональной лексики. Профессионал должен знать, какого рода информацию ему необходимо найти и как ее проанализировать.

В заключение я хотела бы выразить искреннюю благодарность моим учителям, коллегам и ученикам, без помощи которых это пособие никогда не было бы написано. Особо хочу поблагодарить художников-реставраторов группы археологического металла Отдела научной реставрации и консервации Государственного Эрмитажа и выразить мою искреннюю признательность бывшему руководителю группы и моему первому учителю в реставрации Наталье Адольфовне Панченко; моему тьютору в Вест Дин колледже в Англии Тонни Бен-

джису; моему научному руководителю в Музее Метрополитен в Нью-Йорке Ричарду Стоуну; бывшей заведующей Вологодским филиалом ВХНРЦ им. академика И.Э. Грабаря, художнику-реставратору высшей категории Наталье Васильевне Смирновой; моим коллегам по кафедре реставрации наследия Института международных отношений Казанского (Приволжского) федерального университета; а также всем моим многочисленным стажерам и студентам магистратуры 50.04.03 «История искусств» профиль «Реставрация историко-культурного наследия» Казанского федерального университета, для которых в основном это пособие и было написано.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Периодическая таблица Д.И. Менделеева

Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

		Г р у п п ы										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
1	1 H 1,008 Водород							(H)				2 He 4,00 Гелий
	3 Li 6,94 Литий	4 Be 9,01 Бериллий	5 B 10,81 Бор	6 C 12,01 Углерод	7 N 14,00 Азот	8 O 16,00 Кислород	9 F 19,00 Фтор				10 Ne 20,18 Неон	
2	11 Na 22,99 Натрий	12 Mg 24,31 Магний	13 Al 26,98 Алюминий	14 Si 28,09 Кремний	15 P 30,97 Фосфор	16 S 32,06 Сера	17 Cl 35,45 Хлор				18 Ar 39,95 Аргон	
	19 K 39,10 Калий	20 Ca 40,08 Кальций	21 Sc 44,96 Скандий	22 Ti 47,90 Титан	23 V 50,94 Ванадий	24 Cr 52,00 Хром	25 Mn 54,94 Марганец	26 Fe 55,85 Железо	27 Co 58,93 Кобальт	28 Ni 58,69 Никель		
3	29 Cu 63,55 Медь	30 Zn 65,39 Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,92 Мышьяк	34 Se 78,96 Селен	35 Br 79,90 Бром				36 Kr 83,80 Криптон	
	37 Rb 85,47 Рубидий	38 Sr 87,62 Стронций	39 Y 88,91 Итрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,91 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc 98,91 Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,91 Родий	46 Pd 106,42 Палладий		
4	47 Ag 107,87 Серебро	48 Cd 112,41 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,69 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,90 Иод				54 Xe 131,29 Ксенон	
	55 Cs 132,91 Цезий	56 Ba 137,33 Барий	57 La* 138,91 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,95 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,21 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,22 Иридий	78 Pt 195,08 Платина		
5	79 Au 196,97 Золото	80 Hg 200,59 Ртуть	81 Tl 204,38 Таллий	82 Pb 207,2 Свинец	83 Bi 208,98 Висмут	84 Po [209] Полоний	85 At [210] Астат				86 Rn [222] Радон	
	87 Fr [223] Франций	88 Ra 226 Радий	89 Ac** [227] Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [266] Сиборгий	107 Bh [264] Борий	108 Hs [269] Хассий	109 Mt [268] Мейтнерий	110 Ds [271] Дармштадтий		
6	111 Rg [280] Рентгений	112 Cn [285] Коперниций	113 Nh [286] Нихоний	114 Fl [289] Флеровий	115 Mc [290] Московский	116 Lv [293] Ливерморий	117 Ts [294] Теннесси				118 Og [294] Оганесон	
	119 Uue [289] Унунений	120 Uub [289] Унунбий	121 Uut [289] Унунтрий	122 Uuq [289] Унунквартетий	123 Uur [289] Унунрийдий	124 Uus [289] Унунсептетий	125 Uuq [289] Унунквартетий	126 Uuh [289] Унунгексетий	127 Uuq [289] Унунквартетий	128 Uuh [289] Унунгексетий		

* Лантаноиды

** Актиноиды

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Таблица растворимости кислот, солей и оснований в воде

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ																				
	H ⁺	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н
F ⁻	Р	М	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р	Р	Р	-	Н	Н	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	М	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	Р	?	Р	Р	Н	Н	Н	М	?
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HS ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	-	Н	?	?	М	Н	Н	Н	?	?
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	Н	Р	Р
HSO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	-	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	М	?	?	?	?
PO ₄ ³⁻	Р	Н	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
HPO ₄ ²⁻	Р	?	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	?	?	Н	?	Н	?	?	?	М	Н	?
H ₂ PO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	-	?	?
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	?	Н
HCO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
SiO ₃ ²⁻	Н	Н	Р	Р	?	Н	Н	Н	Н	?	?	Н	?	Н	Н	?	?	?	?	?
MnO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	?	Н	?	?	?	?	?	?	Н	Н	М	?	Р
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	?	?	?	?	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
ClO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?
ClO ₄ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?	?

«Р» – растворяется (> 1 г на 100 г H₂O);
 «Н» – не растворяется (меньше 0,01 г на 1000 г воды); «М» – мало растворяется (от 0,1 г до 1 г на 100 г H₂O);
 «?» – нет достоверных сведений о существовании соединений; «<->» – в водной среде разлагается
 активность металлов уменьшается →

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H₂) Sb Bi Cu Hg Ag Pt Au
 ↑
 активность металлов уменьшается

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Таблица взаимодействия металлов с водой, кислотами и щелочами

	Серная к-та (H ₂ SO ₄) разбавл.	Серная к-та (H ₂ SO ₄) конц.	Соляная к-та (HCl)
Алюминий (Al)	В холодном виде – пассивация, в горячем виде – активация с образованием растворимой соли Al ₂ (SO ₄) ₃	В холодном виде – пассивация, в горячем виде – активация с образованием растворимой соли Al ₂ (SO ₄) ₃	Неустойчив. Образование растворимой соли AlCl ₃
Цинк (Zn)	Цинк высокой чистоты не реагирует. Обычной чистоты реагирует с образованием растворимых солей	Цинк высокой чистоты не реагирует. Обычной чистоты реагирует с образованием растворимых солей	Цинк высокой чистоты не реагирует. Обычной чистоты реагирует с образованием растворимых солей
Железо (Fe)	До 70% р-ра образование растворимых солей FeSO ₄ и Fe ₂ (SO ₄) ₃	В холодном виде – пассивация с образованием FeO, в горячем виде – активация с образованием растворимых солей FeSO ₄ и Fe ₂ (SO ₄) ₃	Образование растворимых солей FeCl ₂ и FeCl ₃
Никель (Ni)	Малая скорость реакции	В холодной кислоте устойчив, в горячей образует растворимую соль NiSO ₄	Малая скорость реакции
Олово (Sn)	Медленно растворяется с образованием растворимой соли Sn(SO ₄) ₂	Пассивация с образованием нерастворимого Sn(HSO ₄) ₂	Медленно растворяется с образованием растворимой соли SnCl ₂
Свинец (Pb)	Пассивация до 80% р-ра с образованием нерастворимого PbSO ₄	Пассивация с образованием нерастворимого Pb(HSO ₄) ₂	Пассивация с образованием нерастворимого PbCl ₂
Медь (Cu)	При нагреве и доступе O ₂ образование растворимых солей	В холодном виде – пассивация с Cu ₂ O, в горячем виде – активация с образованием растворимой соли CuSO ₄	При доступе O ₂ образование растворимых солей CuCl ₂
Серебро (Ag)	Устойчив	Только с горячей образование малорастворимого Ag ₂ SO ₄	При доступе свободного O ₂ медленное образование нерастворимого AgCl

	Вода H₂O	Ортофосфорная к-та (H₃PO₄)	Азотная к-та (HNO₃) разбавл.	Азотная к-та (HNO₃) конц.
Алюминий (Al)	После удаления оксидной плёнки реагирует с образованием нерастворимого гидроксида алюминия Al(OH) ₃	Пассивация. Образование фосфата алюминия (AlPO ₄)	Не реагирует в холодном виде. Активация при нагревании с образованием растворимой соли Al(NO ₃) ₃	Не реагирует в холодном виде. Активация при нагревании с образованием растворимой соли Al(NO ₃) ₃
Цинк (Zn)	Пассивация с образованием оксидной плёнки, в интервале 55—75 °С наблюдается резкое увеличение скорости коррозии	Пассивация	Цинк высокой чистоты не реагирует. Обычной чистоты реагирует с образованием растворимых солей	Цинк высокой чистоты не реагирует. Обычной чистоты реагирует с образованием растворимых солей
Железо (Fe)	Реагирует в присутствии O ₂ и растворенных солей. Образование гидроксида железа(II) Fe(OH) ₂ с последующим окислением	Пассивация с образованием нерастворимых солей	До 30% р-ра образование растворимых солей Fe(NO ₃) ₂ и Fe(NO ₃) ₃	Пассивация. Активация при нагревании
Никель (Ni)	Устойчив	Устойчив	Образует растворимую соль Ni(NO ₃) ₂	Пассивация. Активация при нагревании
Олово (Sn)	Устойчив	Пассивация	Медленно растворяется с образованием растворимой соли 4Sn(NO ₃) ₂	Пассивация с образованием нерастворимой оловянистой кислоты H ₂ SnO ₃
Свинец (Pb)	Устойчив в жесткой воде, корродирует в мягкой и дистиллированной в присутствии O ₂ и CO ₂	Устойчив	Образование растворимых солей	Образование растворимых солей
Медь (Cu)	Устойчив в пресной и морской воде	Устойчив	Образование растворимых солей	Образование растворимых солей
Серебро (Ag)	Устойчив	Устойчив	Образование растворимого AgNO ₃	Образование растворимого AgNO ₃

	Щавелевая (этандионовая) к-та (HOOC-COOH)	Лимонная (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновая) к-та	Уксусная (этановая) к-та (CH₃COOH)	Муравьиная (метановая) к-та (НСООН)
Алюминий (Al)	Неустойчив	Не действует в холодном виде. Окисление только при нагреве до 100°C	Не реагирует в холодном виде. Окисление только при нагреве до 100°C	Малоустойчив
Цинк (Zn)	Малоустойчив	Малоустойчив	Растворяется медленно при нагреве с образованием растворимой соли	Понижено устойчив с образованием малорастворимой соли
Железо (Fe)	Образование малорастворимых солей. Увеличение скорости коррозии при нагреве и доступе O ₂	Образование растворимых и малорастворимых солей. Увеличение скорости коррозии при нагреве и доступе O ₂	Образование растворимых и малорастворимых солей. Увеличение скорости коррозии при нагреве и доступе O ₂	Образование растворимых солей. Необходимы нагрев, катализаторы и доступ O ₂
Никель (Ni)	Устойчив	Устойчив	Устойчив	Устойчив
Олово (Sn)	Неустойчив, самая агрессивная из органических кислот по отношению к олову	Малоустойчив в присутствии кислорода, в бескислородной среде сравнительно устойчив	Устойчив	Устойчив. Нет прямой реакции, только через образование гидроксида олова(II)
Свинец (Pb)	Устойчив	Образование растворимых солей. Увеличение скорости коррозии при нагреве и доступе O ₂	Образование растворимых солей	Нет прямой реакции, только через образование гидроксида свинца(II) при нагреве с O ₂ образуется растворимая соль
Медь (Cu)	Устойчив	Не реагирует	Устойчив	Устойчив
Серебро (Ag)	Устойчив	Не реагирует	Устойчив	Устойчив

	Аммиак (NH₃)	Гидроксид калия (KOH)	Гидроксид натрия (NaOH)
Алюминий (Al)	Понижено устойчив в водных растворах и парах, склонен к точечной коррозии, сильная реакция начинается при нагреве до 600°C	После разрушения окидной пленки реагирует с образованием тетрагидроксиалюминатов	После разрушения окидной пленки реагирует с образованием тетрагидроксиалюминатов $2Na[Al(H_2O)_2(OH)]$
Цинк (Zn)	Понижено устойчив в водных растворах и парах, интенсивное разрушение в растворе с образованием аммиачного комплекса	Цинк высокой чистоты не реагирует. Обычной чистоты реагирует с образованием комплексных солей гидроксицинкатов	Цинк высокой чистоты не реагирует. Обычной чистоты реагирует с образованием комплексных солей гидроксицинкатов
Железо (Fe)	В водных растворах сравнительно устойчив при нормальных температурах	В концентрациях до 30% устойчив	В концентрациях до 30% устойчив
Никель (Ni)	Понижено устойчив в водных растворах и парах, при повышении температуры скорость коррозии резко возрастает	Устойчив	Устойчив
Олово (Sn)	Устойчив в водных растворах и парах	Окисляется растворами щелочей до гидроксоостаната (II) $K_2[Sn(OH)_6]$	Окисляется растворами щелочей до гидроксоостаната (II) $Na_2[Sn(OH)_6]$
Свинец (Pb)	Сравнительно устойчив в водных растворах и парах	С конц. р-рами реагирует с образованием комплексных солей	С конц. р-рами реагирует с образованием комплексных солей
Медь (Cu)	Малоустойчив в водных растворах и парах, склонен к коррозионному растрескиванию	Устойчив в разбавленных растворах	Устойчив в разбавленных растворах
Серебро (Ag)	Металлическое серебро не реагирует. Соединения серебра(I) образуют легко растворимый в воде комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$.	Устойчив	Устойчив

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Рекомендации реставраторам по работе с химическими реактивами

Рекомендации по использованию кислот в реставрации металла

- Все продукты коррозии металла являются солями металла, следовательно, в той или иной степени будут реагировать с кислотами. Даже слабые кислоты способны удалить исторически значимую оксидную пленку с поверхности предмета.
- Действие любой кислоты на металл будет неравномерным. В первую очередь растворению будут подвергаться межкристаллитные пространства, а потом уже сами зерна, в результате чего поверхность предмета окажется протравленной.
- Предметы редко бывают изготовлены из чистого металла, это практически всегда сплав. Так как между металлами существует разница потенциалов, а раствор любой кислоты является электролитом, то один из элементов сплава будет окисляться, а другой восстанавливаться. Это также может привести к протравливанию поверхности предмета.
- Если раствор кислоты оказывается насыщен ионами растворенного металла, на поверхности обрабатываемого предмета может высадиться чистый металл (например, медь), иногда даже поверх неудаленных продуктов коррозии.
- Даже если металл находится в ряду активности металлов справа от водорода и теоретически не должен реагировать с кислотой, растворение металла все равно будет происходить, т.к. идеальных условий в природе не существует, и всегда найдется какой-нибудь третий фактор, провоцирующий реакцию.
- Применять очистку кислотами можно только для предметов, на которых естественная патина отсутствует или не имеет высокого художественного значения.
- Перед началом кислотной очистки предметы необходимо хорошо обезжирить растворителями, т.к. кислоты не растворяют жиры и жировые загрязнения (и от прикосновения рук реставратора в том числе). Остатки жировых загрязнений будут препятствовать равномерной очистке.

- Предмет лучше погружать целиком, но можно накладывать тампоны или очищать тампонами. Погружение или наложение тампонов должно быть непродолжительным, от 2-3 до 10 минут. После обработки предмет надо почистить механически щетинными щетками под струей проточной воды. При необходимости погружение или наложение тампонов можно повторить несколько раз, чередуя с механической очисткой.
- После обработки в кислоте или комплексном соединении предмет необходимо тщательно промыть под струей теплой проточной воды, а затем выдержать какое-то время в дистиллированной воде до полного удаления реактива из пор и микротрещин предмета. Неполностью удаленные реактивы спровоцируют новую вспышку коррозии, причем не сразу, а по прошествии иногда довольно длительного промежутка времени.

Рекомендации по использованию щелочей в реставрации металла

- Для щелочной обработки металлические предметы необходимо демонтировать с деревянной, костяной, кожаной или текстильной основы, т.к. сильные растворы щелочей неизбежно повредят органические материалы, и, кроме того, сами металлические предметы необходимо тщательно промыть после щелочной обработки.
- Щелочи работают довольно медленно, поэтому следует сначала погрузить предмет на 15–20 минут, потом почистить его щетинной щеткой под струей проточной воды. Затем, если очистка идет медленно, предмет можно оставить в растворе на срок до суток.
- После извлечения из раствора щелочи, предмет необходимо очистить от размягчившихся наслоений с помощью жестких щетинных щеток под струей проточной воды.
- Один из самых сложных и длительных процессов – это удаление остатков щелочного раствора из предмета. Для этого необходимо применить контрастную промывку. Мелкие предметы для контрастной промывки удобно помещать в огнеупорную стеклянную, керамическую или эмалированную посуду, заливать дистиллированной водой, ставить на плитку и нагревать практически до температуры кипения. После этого горячая вода из емкости выливается, предмет заливается холодной водой и опять доводится практически до кипения. Процедуру необходимо повторить

как минимум 6–7 раз. Крупные предметы необходимо промывать под проточной водой, чередуя горячую и холодную воду. Качество промывки лучше контролировать с помощью универсальной индикаторной бумаги, прикладывая полоски индикатора к поверхности мокрого предмета.

- После последней контрастной промывки предмет следует опять промыть под струей проточной воды с помощью щетинной щетки, чтобы смыть накипь. Желательно оставить предметы на сутки в дистиллированной воде. По окончании промывки излишек влаги промакнуть бумажными полотенцами, затем просушить под струей горячего воздуха (фен), или в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение не менее двух часов.

Рекомендации по использованию лигандов и хелатов в реставрации металла

- Как и другие химические реактивы, лиганды и хелаты могут быть как слабыми, так и сильными. Наиболее часто употребляемыми в реставрации металлов являются: Трилон Б (соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты), щавелевая кислота, сульфаминовая кислота, аммиак водный.
- Обработка предметов комплексообразующими растворами не должна превышать несколько минут, после обработки предметы должны быть тщательно промыты от остатков реагентов под проточной водой, качество промывки следует контролировать с помощью замеров pH. Следует также помнить, что после подобной очистки металлическая поверхность предметов будет реактивной и склонной к быстрому окислению, поэтому на нее следует как можно скорее нанести защитное покрытие.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Инструкции по технике безопасности

Инструкция по технике безопасности при работе с кислотами⁷

- Концентрированные кислоты вызывают обезвоживание кожи и других тканей.
- По быстроте действия и по скорости разрушения тканей тела кислоты располагаются в следующем порядке, начиная с наиболее сильных: царская водка (смесь азотной и соляной кислот), азотная кислота, серная кислота, плавиковая кислота, соляная кислота, уксусная кислота (90–100%), молочная кислота, щавелевая кислота и т.д. Очень опасны ожоги хромовой смесью. Сильное раздражающее действие на слизистые оболочки дыхательных путей и глаз оказывают дымящие кислоты (концентрированные соляная и азотная кислоты).
- Кислоты вызывают локальный химический ожог. Исключение составляет циановодород HCN и некоторые другие, обладающие общеядовитым действием.
- Степень тяжести химического ожога зависит от силы и концентрации кислоты. Даже уксусная и щавелевая кислоты способны вызвать некроз кожи при концентрации 60—70% и выше. Наиболее сильные, долго не заживающие ожоги происходят от: царской водки, соляной и азотной кислот в отдельности, хромовой, серной, плавиковой, хлорной кислот.
- Концентрированные кислоты опасны еще и тем, что могут выделять едкие пары. Например, азотная кислота с концентрацией выше 63% выделяет физиологически активные оксиды азота. От концентрированной серной кислоты воздух загрязняется оксидами серы. Ледяная уксусная и муравьиная кислоты сильно раздражают дыхательные пути и слизистые оболочки глаз, являются легковоспламеняющимися жидкостями.
- Концентрированные кислоты хранят под тягой. Переливают их также под тягой, пользуясь индивидуальными средствами защиты (очки или защитная маска, резиновые перчатки, халат, резиновый фартук).

⁷ Инструкция составлена в соответствии с ГОСТом 120004-90 «Организация обучения безопасности труда»

- При пользовании склянкой с кислотой необходимо следить, чтобы на каждой склянке было четкое название кислоты. Наливать кислоту надо так, чтобы при наклоне склянки этикетка, во избежание ее порчи оказывалась сверху.
- При разбавлении или укреплении растворов кислот льют кислоту большей концентрации в сосуд с кислотой меньшей концентрации; при изготовлении смеси кислот необходимо вливать жидкость большей плотности в жидкость с меньшей плотностью.
- Приливают кислоту по стеклянной палочке с предохранительным резиновым кольцом внизу. Налив определенную порцию кислоты, размещают содержимое сосуда, в котором готовят раствор. Первые порции обычно делают небольшими. Во время растворения следят за температурой жидкости и не допускают перегрева, иначе сосуд может лопнуть.
- В случае пролива кислоты ее необходимо убрать. Лучший способ уборки – засыпать лужу сухим кварцевым песком. Его перемешивают на месте разлива, а затем, собрав в совок, выбрасывают или зарывают в землю. После уборки песка место разлива обрабатывают 10–15%-ным раствором соды, а затем моют водой.
- Только в крайних случаях можно воспользоваться тряпками для уборки, т.к. некоторые кислоты (хлорная, азотная) активно взаимодействуют с органическими веществами, и в процессе реакции выделяется такое количество теплоты, что возможно воспламенение.
- Необходимо быть предельно внимательными при транспортировке сосудов с кислотами. Склянку с кислотой нельзя прижимать руками к груди, т.к. возможно расплескивание и ожоги. Наливать кислоту нужно в сосуды объемом не более 1 л.
- Первая помощь. Пораженный участок кожи промывают сильно скользящей струей холодной воды в течение 10–15 мин. После промывки на обожженное место накладывают пропитанную водным 2%-м раствором питьевой соды марлевую повязку или ватный тампон. Через 10 мин. повязку снимают, кожу обмывают, осторожно удаляют влагу фильтровальной бумагой или мягкой тканью и смазывают глицерином для уменьшения болевых ощущений.
- При попадании капель кислоты в глаза их промывают проточной водой в течение 15 мин. и после этого – 2%-ным водным раствором питьевой соды. После этого пострадавшего отправляют в лечебное учреждение.

- Отработанные кислоты собирают в отдельные сосуды и сливают в канализацию только после их нейтрализации (эту операцию проводит лаборант). В крайнем случае можно, предварительно открыв кран, медленно вылить реактив по стенке раковины. После этого вода должна литься еще 1–2 минуты.

Инструкция по технике безопасности при работе со щелочами⁸

- Щелочи оказывают на организм в основном локальное действие, вызывая омертвление (некроз) только тех участков кожного покрова, на которые они попали. Однако в дальнейшем организм испытывает общее отравление в результате всасывания в кровь продуктов взаимодействия мышечных тканей и щелочей. Действие щелочей, особенно концентрированных, характеризуется значительной глубиной проникновения, поскольку они растворяют белок. В связи с этим очень опасно попадание щелочи в глаза: при запоздалой первой помощи оно сопровождается полной потерей зрения.
- Твердые щелочи очень гигроскопичны, поглощают из воздуха углекислый газ с образованием соответствующих карбонатов.
- Хранить твердые щелочи следует в емкостях из полиэтилена или в толстостенных широкогорлых стеклянных банках, плотно закрывающихся пропарафиненными корковыми пробками.
- Из концентрированных аммиачных растворов, обладающих основными свойствами, выделяется большое количество газообразного аммиака. Он раздражающе действует на верхние дыхательные пути, а в высоких концентрациях — и на нервную систему. Хорошо растворяясь в воде, аммиак концентрируется во влаге слизистых оболочек, особенно в глазах, и это наиболее опасно, потому что если не принять мер первой помощи он проникает глубоко в ткани и вызывает необратимые изменения глазного яблока спустя длительное время с момента поражения, поэтому переливать концентрированные растворы аммиака нужно только под тягой. Работы с аммиаком также должны проводиться в вытяжном шкафу.
- Во время приготовления растворов щелочей твердые вещества из содержащих их емкостей берут только специальной ложечкой и ни в коем слу-

⁸ Инструкция составлена в соответствии с ГОСТом 120004-90 «Организация обучения безопасной работе»

чае не насыпают, потому что пыль может попасть в глаза и на кожу. После использования ложечку тщательно моют, т. к. щелочь прочно пристает ко многим поверхностям.

- При взятии навески используют тонкостенные фарфоровые чашечки. Бумагой, тем более фильтровальной, пользоваться нельзя, т. к. щелочь ее разъедает.
- Растворы приготавливают в толстостенных фарфоровых сосудах в два этапа. Сначала делают концентрированный раствор, охлаждают его до комнатной температуры, а потом разбавляют до нужной концентрации. Такая последовательность вызвана значительным экзотермическим эффектом растворения.
- При оказании первой помощи необходимо немедленно каким-либо предметом удалить приставшие к коже кусочки щелочи и промыть пораженное место обильной струёй воды. Щелочь смывается плохо, промывание должно быть продолжительным (10–15 мин.) и тщательным. Для нейтрализации проникшей в поры кожи щелочи на пораженное место после промывания накладывают повязку из марли или ватный тампон, пропитанные 5%-м раствором уксусной кислоты. Через 10 мин. повязку снимают, кожу обмывают, осторожно удаляют воду фильтровальной бумагой или мягкой тканью и смазывают глицерином для уменьшения болевых ощущений.
- Если щелочь попала в глаза, немедленно следует промыть их проточной водой из фонтанчика в течение 15–20 мин. После этого глаза ополаскивают 2%-м раствором борной кислоты и закапывают под веки альбucid.
- После оказания первой помощи нужно незамедлительно обратиться к врачу-окулисту.

Инструкция по технике безопасности при работе с органическими растворителями⁹

Источники опасности при работе с органическими растворителями

- Органические растворители занимают особое место среди применяемых в лабораториях огнеопасных веществ. Они легко воспламеняются, быстро горят и с трудом тушатся. При горении ЛВЖ выделяют теплоту в 10 раз

⁹ Инструкция составлена в соответствии с ГОСТом 120004-90 «Организация обучения безопасности труда»

интенсивнее, чем древесина. Пары многих органических растворителей даже при комнатной температуре способны образовывать с воздухом пожаро-взрывоопасные смеси. Опасность применения и хранения органических растворителей зависит от ряда условий – количества и горючести жидкости, температуры, герметичности аппаратуры или тары, наличия источников воспламенения и т. д.

Классификация ЛВЖ по степени опасности

- В зависимости от *температуры вспышки* ЛВЖ (легковоспламеняющиеся жидкости) принято условно относить к одному из трех разрядов:

Разряд	Характеристика жидкости	Температура вспышки, °С:	
		в открытом тигле	в закрытом тигле
I	Особо опасные	до –18	до –13
II	Постоянно опасные	от –18 до 23	от –13 до 27
III	Опасные при повышенной температуре	от 23 до 61	от 27 до 66

- **Из применяемых в реставрации ЛВЖ к I разряду относятся:** ацетон, бензины, гексан, метилметакрилат, циклогексан, этиламин и др.
- **К II разряду относятся:** бензол, 2-метил-2-пропанол, винулацетат, гептан, дихлорэтан, диэтилкетон, 2-пропанол, метилацетат, метанол, метилэтилкетон, толуол, триэтиламин, циклогексиламин, этилакрилат, этилацетат, этилбензол, этиленамин, этанол и др.
- **К III разряду относятся:** бутанол, диметилсульфат, N,N-диэтиламиноэтанол, керосины, ксилол, метилакрилат, муравьиная кислота, пропанол, скипидар, стирол, уайт-спирит, уксусная кислота, уксусный ангидрид, хлорбензол и др.
- Жидкости, имеющие температуру вспышки выше 61 °С в закрытом тигле или выше 66 °С в открытом тигле и способные гореть после удаления источника зажигания, относятся к ГЖ.

Хранение и проливы ЛВЖ

- Пары ЛВЖ могут попадать в атмосферу при несоблюдении температурных режимов хранения или при хранении их в негерметично закрытой таре. Концентрация паров ЛВЖ в воздушном пространстве внутри тары

всегда выше верхнего концентрационного предела воспламенения (ВКПВ) для жидкостей I разряда и выше и близка к ВКПВ для жидкостей II разряда. При выходе из горловины через неплотности в укупорке пары разбавляются воздухом, и в некотором объеме рядом с емкостью образуется зона взрывоопасных концентраций. Поскольку пары этих жидкостей тяжелее воздуха, при отсутствии вентиляции они могут скапливаться в нижних частях складских помещений, что создает условия для длительного сохранения опасной обстановки. Поэтому следует строго соблюдать нормы и режимы хранения ЛВЖ, не допуская размещения их запасов в подвальных неветилируемых помещениях.

- В лабораторных помещениях не допускается хранение даже небольших количеств ЛВЖ с температурой кипения ниже 50 °С (пентан, сероуглерод, диэтиловый эфир). В конце рабочего дня остатки таких растворителей следует вынести в специальное холодное помещение. Хранение прочих ЛВЖ, в соответствии с нормами, утвержденными руководителем организации, допускается в толстостенных бутылках вместимостью не более 1 л, снабженных герметичными пробками. Бутылки с ЛВЖ помещают в специальные металлические ящики, установленные вдали от источников тепла. Запрещается выливать отходы ЛВЖ в канализацию.
- Особую опасность представляет пролив ЛВЖ в лабораторных помещениях. Хотя полностью предотвратить возможность пролива по неосторожности невозможно, следует принимать меры, чтобы свести вероятность пролива к минимуму и ограничить количество жидкости, которое может пролиться.
- В лабораторию жидкости следует доставлять в плотно закрытых бутылках вместимостью не более 1 л, помещенных в специальную металлическую корзину с ручками. Расфасовку ЛВЖ из больших бутылей производят в специально оборудованных подсобных помещениях. Под приборы, содержащие более 0,5 л ЛВЖ, необходимо помещать кювету, чтобы в случае аварии ограничить площадь растекания жидкости. При необходимости хранения ЛВЖ в тонкостенных емкостях (ампулы, сосуды Шленка) их следует помещать в металлические контейнеры или фарфоровые стаканы, заполненные на 4–5 см песком или асбестовой крошкой.
- Одной из причин разрушения стеклянной тары могут послужить температурные колебания окружающей среды. Необходимо строго следить, чтобы емкости с ЛВЖ не оказались рядом с нагретыми предметами и не освещались прямыми лучами солнца. При температуре 58°С внутри гер-

метично закрытой емкости с пентаном создается давление, в 2 раза превышающее атмосферное, что может вызвать разрушение стеклянных бутылок, имеющих механические повреждения. Для этилового эфира такое же избыточное давление достигается при 56 °С, для метилформиата – при 51,9 °С, для трихлорфторметана – при 44,1 °С, для этиламина – при 35,7 °С.

- Гораздо более высокие давления развиваются при повышении температуры в тех случаях, когда тара заполнена жидкостью полностью, без воздушного пространства. Расчет показывает, что для разрушения даже неповрежденных стеклянных бутылей, заполненных органическими растворителями «под пробку», достаточно повышения температуры всего на 5–10°С. Для предотвращения подобных явлений при расфасовке жидкостей тару не доливают примерно на 10%.
- При замерзании органических жидкостей в стеклянных бутылках, как правило, не происходит их разрушения. Однако водные растворы в процессе замерзания расширяются и разрушают даже очень прочную тару. Аварии подобного рода особенно опасны тем, что пролив жидкости может остаться долгое время незамеченным, в результате чего образуется значительный объем взрывоопасной смеси, как это произошло в описанном ниже случае.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ЖИДКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

- Бензол нарушает деятельность центральной нервной системы и костно-мозговое кроветворение; его алифатические производные толуол и ксилол вызывают лейкоцитоз. Бензол проникает в организм через органы дыхания и кожу, хорошо растворяясь в жирах. При длительном контакте незащищенной кожи с бензолом возникает дерматит. Предельно-допустимая концентрация бензола составляет 20 мг/м³.
- Работать с бензолом следует под тягой и обязательно при этом защищать кожу рук перчатками. Учитывая, что пары бензола имеют нижний предел взрываемости 5-6%, лучше предпочесть другой растворитель.
- При тяжелых отравлениях препаратами возможно нарушение дыхания и сердечной деятельности. Поэтому первая помощь заключается в удалении пострадавшего из зоны зараженной атмосферы, проведение искусственного дыхания и непрямого массажа сердца. При попадании бензола

в желудок следует дать растительное масло для замедления процесса всасывания и экстренно промыть желудок водой.

- Аналогичные меры применяются и при работе с бензинами.
- Гексан в работе сравнительно безопасен, но имеет нижний предел взрываемости паров в смеси с воздухом – 1,2%. Предельно допустимая концентрация (ПДК) его составляет 300 мг/м³.
- Стирол. Общетоксическое действие стирола гораздо слабее, чем действие бензола, однако он сильнее раздражает слизистые оболочки. Его пары вызывают острые отравления. ПДК составляет 5 мг/м³.
- Работать со стиролом следует в исправно действующем вытяжном шкафу, защищая руки перчатками.
- Первая помощь – как при действии бензола.
- Циклогексан весьма взрывоопасен – нижний предел 1,3%. Его ПДК составляет 80 мг/л. Для организма препарат сравнительно безопасен, его можно применять как растворитель вместо бензола и других органических жидкостей.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ СО СПИРТАМИ

- Спирты, оказывают негативное воздействие на организм. Особенно ядовит метиловый спирт. Самое незначительное количество его при попадании внутрь разрушает зрительный нерв и вызывает необратимую слепоту. 5-10 мл спирта приводит к сильному отравлению организма, а при 30 мл возможен смертельный исход.
- Этиловый спирт – наркотик. При попадании внутрь он вследствие высокой растворимости быстро всасывается в кровь и сильно действует на организм. Препарат вызывает тяжелые заболевания нервной системы, органов пищеварения, сердца, кровеносных сосудов, тяжелые психические расстройства.
- Спирты бутиловые в виде паров действуют главным образом на роговицу глаз, также раздражают верхние дыхательные пути. Работать с ними следует под тягой, в защитных очках, предельно-допустимая концентрация этих спиртов составляет 200 мг/м³.
- Этиленгликоль слабо действует в виде паров, вызывая лишь хронические отравления, практически не раздражает кожу, однако очень опасен при

попадании внутрь: 15–20 мл могут вызвать отравление со смертельным исходом.

- Первая помощь – очищение, а затем промывание желудка насыщенным раствором соды.
- Глицерин нетоксичен.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ЭФИРАМИ И АЦЕТОНОМ

- Особого внимания требует серный (диэтиловый) эфир. Под действием света в нем образуются перекисные соединения, способные к самопроизвольному разложению со взрывом. Поэтому эфир хранят в темном прохладном месте. Это – наркотик. Работы необходимо проводить в вытяжном шкафу, не допуская загазованности. Вблизи препарата не допускается присутствие открытого огня, электронагревательных приборов!
- Уксусноэтиловый эфир вызывает дерматиты и экземы. Уксусноизоамиловый эфир – наркотик, раздражает верхние дыхательные пути.
- Все работы с эфирами проводятся в вытяжном шкафу с использованием спецодежды и средств индивидуальной защиты.
- Ацетон. Внезапных острых отравлений парами ацетона не бывает, однако возможны случаи обморочного состояния при высокой концентрации паров. Его ПДК составляет 200 мг/м³. Через кожу он всасывается слабо. Работы с ацетоном следует проводить в вытяжном шкафу. Не допускается присутствие вблизи открытого огня электронагревательных приборов!

ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Выдержки из «Единых правил организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций»

Утверждены
приказом Министерства культуры
Российской Федерации
от 23.07.2020 № 827

I. Общие положения

1.1. Настоящие Единые правила организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций (далее - Единые правила) разработаны в соответствии с Федеральным законом от 26.05.1996 № 54-ФЗ «О Музейном фонде Российской Федерации и музеях в Российской Федерации» (далее - Федеральный закон № 54-ФЗ).

1.2. Единые правила определяют порядок организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций для музеев, иных организаций, физических лиц, в собственности, во владении или в пользовании которых находятся музейные предметы и музейные коллекции, включенные в состав Музейного фонда Российской Федерации и иные фонды (далее – соответственно музеи, организации, физические лица), а также определяют:

перечень фондов, в которые входят музейные предметы, иные предметы и документы, образующие собрание музея;

порядок обеспечения учета музейных предметов, ведения и сохранности учетной документации, связанной с музейными предметами, включая порядок первичной регистрации музейных предметов в книге поступлений основного фонда Музея (главной инвентарной книге Музея)¹, ее форму, состав и порядок внесения в нее сведений;

порядок обеспечения физической сохранности музейных предметов и музейных коллекций (далее - музейные предметы), проведения реставрационных работ;

порядок обеспечения безопасности музейных предметов, включающий наличие присвоенных им учетных обозначений и охранной маркировки музейных предметов.

1.3. Единые правила обязательны для музеев, организаций и физических лиц.

1.4. На основе Единых правил музеев и организации утверждают своим локальным актом внутримузейные правила комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов, отражающие специфику организации учетно-хранительской и научно-фондовой работы в музее и организации (далее – Внутримузейные правила).

VIII. Порядок регистрации музейных предметов в инвентарных книгах (инвентаризация)

8.8.8. «Сохранность».

При описании состояния сохранности музейного предмета не допускаются формулировки «сохранность плохая», «хорошая» или «имеются повреждения». В случае, если видимые повреждения не выявлены, следует использовать формулировку «видимых повреждений нет».

Необходимо зафиксировать все дефекты предмета на момент его регистрации (прорывы, осыпи красочного слоя, трещины, вздутия, сколы, потертости, поломки, обрезы, отсутствие какой-либо части или детали предмета), указывается количество пустых гнезд от камней и прочих вставок, места и размеры значительных повреждений.

Сохранность каждой составной части предмета фиксируется отдельно.

При описании состояния сохранности произведений живописи, графики, рукописных и печатных материалов вначале фиксируется состояние сохранности лицевой стороны, а затем описывается состояние сохранности оборотной стороны.

XI. Требования к условиям микроклимата, м сохранность музейных предметов

11.1. Требования к условиям микроклимата включают в себя требования к следующим параметрам:

- температуре воздуха (Т)
- относительной влажности воздуха (RH);
- загрязнению воздуха;
- уровням освещения.

11.3. В замкнутых пространствах, таких как экспозиционный зал, хранение, или витрина, изменения температуры (Т) и относительной влажности воздуха (RH) взаимосвязаны. Увеличение температуры приведет к снижению относительной влажности, и наоборот. Колебания температуры и влажности наносят большой ущерб коллекциям. Температура и относительная влажность не должны выходить за диапазон значений, при которых могут произойти физические

или химические повреждения предметов коллекции. Температура и относительная влажность не должны изменяться со скоростью, которая может привести к недопустимому физическому повреждению музейных предметов.

11.6. Мониторинг температуры и влажности следует проводить регулярно. При отсутствии автоматической системы мониторинга и регистрации данных на электронных носителях, дата, время и место проведения измерений должны быть задокументированы в журнале. В журнале необходимо фиксировать показатели температуры внутри помещения, показатели относительной влажности внутри помещения, показатели температуры наружной, показатели относительной влажности наружной, примечания (при наличии), подпись и фамилия, имя, отчество (при наличии) лица, производившего измерения. Количество и распределение точек мониторинга зависит от здания и системы регулирования микроклимата. Оборудование должно позволять достоверно измерять и накапливать информацию об этих параметрах.

11.7. В музейных помещениях необходимо контролировать состав и концентрацию атмосферных загрязнений (например, озон, оксиды азота, диоксид серы, органические соединения и аэрозоли). Следует учитывать, что на количество и состав загрязнителей в музейных помещениях оказывают влияние:

внешние и внутренние загрязнители;

поток посетителей и деятельность внутри здания;

расположение забора наружного воздуха;

расположение и тип вентиляционных отверстий в пространстве размещения коллекций;

соотношение количества наружного воздуха к рециркуляционному;

эффективность фильтров и своевременность их замены;

качество обслуживания систем СКВ;

уборка и обслуживание прилегающей территории.

11.8. При хранении музейных предметов необходимо учитывать, что:

взаимодействию с загрязняющими веществами способствуют высокие уровни относительной влажности и температуры в помещениях;

изделия из известняка и керамики не портятся при высокой концентрации загрязнений при относительной влажности ниже 30%;

металлы могут корродировать при низкой относительной влажности (в присутствии сульфидных газов серебро тускнеет при относительной влажности менее 30%).

11.13. В целях смягчения последствий воздействия света на музейные предметы необходимо уменьшать его интенсивность либо продолжительность его воздействия при их хранении.

Недопустимо попадание прямых солнечных лучей на предметы искусства, чувствительные к свету. Следует учитывать, что излучения как естественного, так и искусственных источников света по своей природе кроме видимого света имеют ультрафиолетовые (УФ) и инфракрасные (ИК) составляющие.

Из источников искусственного света наиболее богаты вредными ультрафиолетовыми излучениями люминесцентные лампы.

XXIV. Хранение предметов из металла

24.1. Нумизматические и сфрагистические материалы, предметы фалеристики и геральдики хранятся в шкафах, оборудованных плоскими выдвижными ящиками-лотками высотой 3–5 см. В ящики устанавливаются рядами жестяные, картонные или пластмассовые коробки высотой 1,5–2 см (без крышек), превышающие на 1 см размер предмета по ширине и глубине.

На дно коробочки кладется карточка из чертежной или рисовальной бумаги с данными о предмете.

На каждый лоток кладется этикетка с указанием общего количества монет и отдельно – по металлам.

24.2. Допускается хранение плоских предметов нумизматики в специальных конвертах из прочной бумаги. Конверты устанавливаются вертикально в соответствующие их размерам ящики или коробки, закрывающиеся крышками. Данные о предмете наносятся на лицевую сторону конверта.

24.3. Наиболее ценные предметы из свинца целесообразно хранить в вакуумной упаковке, заполненной инертным газом.

Запрещается хранение предметов из свинца в шкафах из дуба, хвойных пород дерева, древесно-стружечных плит или пластмассы.

24.4. Для хранения и экспонирования предметов, содержащих серебро, не допускается использование витрин и шкафов, окрашенных эмульсионными красками с содержанием казеина. Запрещается использование картона, бумаги и текстильных материалов, содержащих в своем составе серу, для предметов из серебра.

24.5. Металлические предметы, хранящиеся на открытых полках, в целях предохранения от пыли, загрязнения и предотвращения механических повреждений необходимо закрывать колпаками, покрывать тканью или микалентной бумагой.

24.6. Удалять пыль с поверхности металлических предметов разрешается только сухим способом (кистью, пылесосом).

24.7. При работе с металлическими предметами необходимо пользоваться силиконовыми или нитриловыми одноразовыми перчатками.

Во всех помещениях и сейфах для хранения металлических экспонатов должен соблюдаться режим микроклимата (температура, влажность, полное отсутствие ультрафиолета).

XLI. Обеспечение физической сохранности музейных предметов и музейных коллекций

41.1. Комплекс мер, направленных на обеспечение физической сохранности музейных предметов и музейных коллекций, включает установление Едиными правилами правил проведения реставрационных и консервационных работ в отношении музейных предметов и музейных коллекций, правил учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций, включая правила к их упаковке и транспортировке.

41.2. Проведение реставрационных работ в отношении музейных предметов осуществляется лицами, аттестованными Министерством культуры Российской Федерации на право проведения реставрационных работ²¹.

В музеях и организациях, имеющих собственные реставрационные подразделения и (или) реставраторов, работы по консервации и реставрации в отношении музейных предметов проводятся на базе таких подразделений реставраторами музеев и организаций.

41.3. В музеях и организациях, имеющих собственные реставрационные подразделения и (или) реставраторов, создаются реставрационные советы. Реставрационный совет является коллегиальным совещательным органом, созданным для организации работ по консервации и реставрации музейных предметов и контроля за качеством и сроками их исполнения. В состав реставрационного совета входят реставраторы, хранители, научные сотрудники и другие высококвалифицированные специалисты в области истории и культуры, а также приглашенные специалисты из иных музеев или организаций. Реставрационный совет возглавляется руководителем музея или организации либо главным хранителем (заместителем руководителя по учетно-хранительской части).

Положение о реставрационном совете, персональный и количественный состав реставрационного совета утверждается руководителем музея или организации.

В музее и организации возможно функционирование реставрационного совета и реставрационных комиссий по отдельным специальным направлениям, наличие которых определяется Внутримuseumными правилами. В случае одновременного функционирования в музее и организации реставрационного совета и реставрационных комиссий их функции определяются положениями о них, утверждаемыми руководителем музея или организации.

В музеях, не имеющих реставрационных подразделений, функции Реставрационного совета могут передаваться коллегиальному консультативному органу музея или организации.

41.4. Основными функциями реставрационного совета (реставрационных комиссий по отдельным специальным направлениям) являются:

- а) рассмотрение и утверждение перечня мероприятий в области консервации и реставрации музейных предметов;
- б) рассмотрение, определение и утверждение способов и методов консервации и реставрации памятников и реставрационных заданий;
- в) составление заключений о выполнении и качестве проведенных реставрационных работ (прием после реставрации); о состоянии сохранности и возможности (допустимости) выдачи, проведения работ по упаковке и транспортировке музейных предметов, подлежащих передаче во временное пользование на внутримузейные экспозиции и выставки/ выставки вне музея, в том числе международные.

41.5. В музеях и организациях, имеющих реставрационные подразделения (мастерские или лаборатории), в которых образованы реставрационные комиссии по отдельным специальным направлениям, в функции реставрационного совета дополнительно входят:

- а) обсуждение и утверждение перечня проведенных мероприятий в области консервации, реставрации и исследований отдельных особенно сложных музейных предметов;
- б) рассмотрение предложений по реставрации отдельных особенно сложных музейных предметов;
- в) рассмотрение спорных вопросов, касающихся мероприятий по реставрации или возражений со стороны отдельных членов реставрационных комиссий.

С учетом сложности вопроса, поставленного на рассмотрение реставрационного совета (например, применение нестандартных и новых технологических решений), к работе реставрационного совета могут быть привлечены высококвалифицированные специалисты различных областей знаний из ведущих музеев.

41.6. Решения реставрационного совета (комиссии по отдельным специальным направлениям) оформляются протоколом, который подписывается всеми членами, присутствовавшими на заседании.

41.7. В реставрационных подразделениях музеев и организаций должна быть организована работа, направленная на обеспечение учета определения оперативного местонахождения, оптимального хранения музейных предметов и иных культурных ценностей, переданных для проведения реставрационных работ,

контроля за состоянием их сохранности в хранениях и на выставках, а также на документирование процесса реставрации музейных предметов.

41.8. Прием музейных предметов в музеи и организации, имеющие реставрационные подразделения, на реставрацию и их возврат после реставрации должны производиться по актам приема-передачи музейных предметов на временное хранение с отметкой о состоянии сохранности до и после проведенной реставрации. В случае передачи музейных предметов на реставрацию внутри музея или организации оформляется акт приема-передачи музейных предметов между подразделениями.

41.9. При поступлении на реставрацию музейный предмет заносится в книгу регистрации временного хранения экспонатов, в которой фиксируются сведения о состоянии сохранности музейного предмета на момент поступления. В книгу вносятся следующие данные: дата поступления музейного предмета в лабораторию, источник поступления (структурное подразделение, учреждение), инвентарный номер, количество экспонатов, автор, название экспоната, страна, материал, акт приема-передачи в реставрацию, техника изготовления, размеры, время создания, состояние сохранности на момент поступления, фамилия, имя, отчество (при наличии) хранителя и реставратора, подпись реставратора. По окончании реставрационных работ в книгу заносится дата возврата музейного предмета после реставрации, подпись хранителя.

41.10. Реставрационные и консервационные работы должны быть детально зафиксированы и требуют документального учета: оформления проекта реставрационного задания с указанием в нем сохранности экспоната, выполняемых процессов в их последовательности, используемых материалов, рецептур и представления и утверждения проекта на заседании реставрационного совета или реставрационной комиссии; съемку реставрируемых музейных предметов до, в процессе реставрации и после ее окончания (фотофиксация должна полностью отражать проделанную работу и все существенные изменения предмета); данные о результатах проводившихся физико-химических, биологических и рентгенографических и технологических исследований реставрируемых предметов; другие документы, которые являются подтверждением процесса и методик реставрационных работ; получение заключения о выполнении и качестве проведенных реставрационных работ (прием после реставрации) на заседании реставрационного совета или реставрационной комиссии.

41.11. Документом, подтверждающим проведение реставрационных работ и содержащим подробные сведения о них, является реставрационный паспорт или протокол реставрации. В реставрационный паспорт вносятся следующие данные:

номер реставрационного паспорта музейного предмета;

место постоянного хранения (музей, структурное подразделение музея);

каталожные данные предмета: наименование и краткое описание, автор, время создания, материал/основа, техника исполнения, размеры, наименование/проба/масса драгоценного металла в граммах, наименование и количество драгоценных камней (масса в каратах);

основание для реставрации (причина и цель проведения работ);

номер и дата протокола Реставрационного совета;

№ и дата акта ВХ, на основании которого предмет передан в реставрацию;

сведения о реставраторе (фамилия, имя, отчество (при наличии), специальность, реставрационная категория);

состояние музейного предмета при поступлении в реставрацию: а) по визуальным наблюдениям, б) по данным лабораторных исследований (порядковый номер проведенного исследования, цель и вид исследования, описание и результат исследования, номер протокола Реставрационного совета, фамилия, имя, отчество (при наличии) исполнителя, должность), в) общее заключение о состоянии музейного предмета;

подпись реставратора (с расшифровкой), дата;

реставрационное задание и его обоснование (№№ п/п, состав и последовательность реставрационных мероприятий, особые условия, данные протокола Реставрационного совета);

изменения реставрационного задания и их обоснование (в случае внесения изменений);

сведения об утверждении изменения реставрационного задания – утверждены Реставрационным советом, протокол (дата, номер) (в случае внесения изменений);

последовательность реставрационного процесса (№ п/п, описание операций с указанием метода, технологии, рецептур, материалов и инструментов, выполнения сопровождающих иллюстративных материалов, даты начала и окончания операции, подписи руководителя и исполнителя работ);

иллюстративный материал (например, фотографии, схемы, картограммы, которые группируются по разделам «до реставрации», «в процессе реставрации», «после реставрации»): № п/п, дата, наименование иллюстративного материала, количество, № и место хранения негатива);

состояние сохранности после проведенных реставрационных работ (описание изменений технического состояния, внешних изменений предмета после реставрации, уточнение атрибуций и других характеристик);

заключение Реставрационного совета (выписка из протокола, номер и дата протокола);
подписи реставратора, ответственного хранителя;
рекомендации по условиям хранения предмета;
приложения к паспорту (в том числе, иллюстрации, акты, схемы, картограммы);
№ и дата акта возврата из реставрации;
наблюдения за предметом после реставрации;
подписи руководителя реставрационного структурного подразделения, Главного хранителя музея.

Детальные требования к содержанию реставрационного Паспорта и протокола реставрации с учетом положений настоящего пункта Единых правил определяются Внутримузейными правилами и организации по согласованию с учредителем.

41.12. Реставрационные подразделения музеев и организаций обязаны организовывать совместно с хранителями систематические осмотры (не реже одного раза в год) музейных предметов с учетом их специфики, условий хранения, и с таким расчетом, чтобы обеспечить сохранность всех музейных предметов. Все данные и результаты произведенных осмотров фиксируются в книге осмотра музейных предметов в хранениях и на выставках с обязательной отметкой о состоянии сохранности памятника и обнаруженных дефектов и повреждений, а также необходимости и очередности проведения реставрационных работ. В указанную книгу вносятся: порядковый номер записи в книге; дата осмотра; наименование (краткое описание предметов) инвентарный номер; принадлежность предмета (музей, структурное подразделение); подпись реставратора; подпись хранителя; примечания (при наличии). Детальные требования к содержанию книги осмотра музейных предметов с учетом положений настоящего пункта Единых правил определяются Внутримузейными правилами и организации по согласованию с учредителем.

41.13. Порядок учета, место хранения и определения лица, ответственного за ведение, регистрацию и хранение реставрационной документации определяются Внутримузейными правилами.

41.14. Работы по реставрации музейных предметов в музеях и организациях, не имеющих своих реставрационных подразделений, а также принадлежащих организациям и физическим лицам, производятся специализированными реставрационными учреждениями, находящимся в ведении Министерства культуры Российской Федерации, научно-реставрационными подразделениями ведущих российских музеев, иными организациями, имеющих реставраторов, аттестованных Министерством культуры Российской Федерации²², на основании дого-

вора, с соблюдением порядка проведения реставрационных работ, предусмотренного пунктами 42.8 - 42.11 Единых правил.

41.15. Выдача музейных предметов, включенных в состав Музейного фонда Российской Федерации, на реставрацию за пределы музея или организации, производится музеями и организациями на основании разрешения Министерства культуры Российской Федерации и на основании соответствующих договоров с обеспечением записи в реестре сделок Государственного каталога Музейного фонда Российской Федерации²³.

41.16. Одновременно с возвратом музейных предметов после проведения реставрационных работ музею, организации или физическому лицу, которому они принадлежат, организация, которая проводила реставрационные работы, обязана передать оригиналы всех реставрационных документов: выписки из протоколов реставрационных советов, реставрационных протоколов, паспортов, заключения о физических и химических методах исследования, дубликаты негативов и фотоотпечатков, зафиксировавших реставрационный процесс, и другие документы, связанные с реставрацией музейных предметов.

XLIV. Общие условия обеспечения сохранности музейных предметов при их упаковке и транспортировке

44.1. Музейные предметы, подлежащие транспортировке, тщательно осматриваются реставрационным советом или специальной комиссией, назначаемой приказом руководителя музея, в состав которой входят ответственные сотрудники музея (заведующие соответствующими структурными подразделениями, хранители, реставраторы).

44.2. Реставрационный совет (комиссия) составляют письменное заключение о возможности транспортировки музейных предметов и дают необходимые рекомендации по их упаковке и транспортировке.

Если состояние сохранности музейных предметов вызывает опасение, то их транспортировка может быть запрещена или разрешена лишь при условии выполнения всех рекомендаций реставрационного совета (комиссии).

Упаковка предметов производится квалифицированными упаковщиками под наблюдением ответственного за упаковку сотрудника или хранителя музея и реставратора.

ЛШ. Маркировка музейных предметов

53.1. Присвоение музейным предметам учетных обозначений (далее – учетная маркировка) осуществляется посредством нанесения на предмет его полного учетного номера, состоящего из следующих обозначений:

шифр фонда и учетный номер по ГИК и книгам поступлений (ГИК или КП – основной фонд, НВФ – научно-вспомогательный фонд, СФ – сырьевой фонд, ЭФ – экспериментальный фонд);

шифр фондовой коллекции и учетный номер по инвентарной книге (например, ДРЖ-524);

шифр и учетный номер по специальной инвентарной книге (например, ЗА-78).

Полное учетное обозначение музейного предмета может иметь вид: ГИМ-1612/М-67/3 А-5.

В случае если размер музейного предмета не позволяет нанести на его поверхность полный учетный номер, допускается нанесение только шифра фондовой коллекции и учетного номера по инвентарной книге (например, ДРЖ-524).

По решению ответственного хранителя или реставратора, возможно прикрепление подвесных учетных номеров к предмету.

53.2. Хранение и экспонирование музейных предметов без учетных обозначений не допускается.

53.3. Учетная маркировка предметов осуществляется ручным, механическим способами и, например, цифровой маркировкой, нанесением специальных идентифицирующих химически инертных составов, меток без ущерба их внешнему виду и состоянию сохранности.

53.4. При ручной и механической учетной маркировке музейных предметов применяются следующие способы нанесения их постоянных учетных обозначений:

...на предметах из керамики стекла, дерева, металла - эмалевой краской или тушью с последующим покрытием туши прозрачным лаком. На предметах с неровной и шершавой поверхностью применяются этикетки, закрепленные специальным клеем, рекомендованным реставраторами;

на миниатюрах, монетах, медалях, геммах, камнях, крестах, мелких археологических предметах и фрагментах - на их монтировке, индивидуальной упаковке (конверты, футляры, коробки) или на подвешенных этикетках из плотного картона или металла...

53.7. Предметы, поступившие в музей на временное хранение (временное экспонирование, реставрация), маркируются упрощенной техникой: номера временного хранения (временного пользования) наносятся карандашом или обозначаются на подвесных ярлыках.

53.8. Система учетной маркировки и способы нанесения учетных обозначений на каждый вид музейных предметов определяются Внутримuseumными правилами.

Применение при маркировке новых материалов (клей, краска) согласовывается с реставраторами.

LIV. Проверка наличия и состояния сохранности музейных предметов (мониторинг)

54.1. Музеи обязаны систематически проводить проверку наличия и состояния сохранности музейных предметов в целях установления соответствия их фактического наличия, идентифицирующих признаков и состояния сохранности данным основной учетной документации (далее - проверка наличия).

ГЛОССАРИЙ

Активатор коррозии	Элемент или вещество, вызывающее ускоренную коррозию. Может быть как катализатором, так и активным участником процесса разрушения.
Активация металла	Процесс перехода металла из пассивного состояния в активное. В технике это обработка поверхности металла химическим или электрохимическим способом для повышения адгезионной способности перед нанесением защитного покрытия.
Активная коррозия	Коррозионное разрушение металла, приводящее к образованию водорастворимой или легко гидролизующейся во влажной среде соли. Для музейного металла - постоянно возобновляющийся при достижении критического уровня влажности и в присутствии активатора коррозии процесс быстрого химического разрушения музейных предметов.
Аллотропические (полиморфные) модификации	Кристаллические формы одного и того же элемента. Аллотропические формы элемента принято обозначать греческими буквами: α , β , γ , δ и т.д.
Аллотропическое (полиморфное) превращение металлов	Процесс перехода при нагревании (охлаждении) одного вида кристаллической решетки в другой.
Анаэробный	Термин, применяемый в отношении организмов, развивающихся в отсутствие свободного кислорода, а также в отношении обстановки, процессов и др. Явлений, связанных с ними. Область развития анаэробных процессов – придонные участки застойных морских и континентальных водоемов, лишенные доступа свободного кислорода, и та часть литосферы, в которую не проникает свободный кислород, но в которой по температурным условиям еще возможно существование жизни. Анаэробные обстановки характеризуются специфическими условиями минералообразования, резко отличными от условий аэробных обстановок.
Анизотропия	Различие свойств среды (например, физических: упругости, электропроводности, теплопроводности, показателя преломления, скорости звука или света и др.) В различных направлениях внутри этой среды; в противоположность изотропии. Анизотропия является характерным свойством кристаллических тел. Анизотропия свойств обусловлена двумя причинами: волокнистостью структуры и текстурой деформации.

Анион	Отрицательно заряженный ион. Отрицательный заряд обусловлен избытком электронов по сравнению с количеством протонов. В электрическом поле притягивается к положительно заряженному электроду – аноду.
Анод	В электролизе – электрически положительный полюс, на нём происходят окислительно-восстановительные реакции (окисление), результатом которых, в определённых условиях, может быть разрушение (растворение) анода. В электротехнике – электрод, подключённый к положительному полюсу источника тока. В электрохимии – электрод, на котором протекает реакция окисления, т.е. отдача электронов.
Анодная реакция (анодный процесс)	См. Анодные и катодные реакции
Анодные и катодные реакции	Две сопряженные реакции, которые протекают при электрохимической коррозии: окисление металла и восстановление компонентов среды. Анодная реакция представляет собою окисление поверхностных атомов металла с образованием положительно заряженных катионов. Катодная реакция – восстановление компонентов электролита с образованием отрицательно заряженных анионов.
Аргентометрия	Титриметрический метод количественного анализа анионов, образующих малорастворимые соединения или устойчивые комплексы с катионами серебра. В реставрации применяется для определения присутствия хлора в растворе.
Атмосферная коррозия	Разрушение металлов под действием приземного слоя атмосферы. Различают сухую, влажную и мокрую атмосферную коррозию. Влажная и мокрая протекают по электрохимическому механизму, а сухая – химическому.
Атмосферная коррозия влажная	Наблюдается при наличии на поверхности тончайшей пленки влаги и может возникать при относительной влажности воздуха в среднем от 60% и выше.
Атмосферная коррозия мокрая	Протекает при относительной влажности воздуха около 100%, когда на поверхности влага собирается в виде хорошо видимых капель, либо при прямом воздействии на металл воды – дождя, тумана и т.п. При мокрой коррозии пленка влаги в толщину составляет более 1 мм.
Атмосферная коррозия сухая	Наблюдается при отсутствии на поверхности металла пленки влаги, когда относительная влажность воздуха составляет 60% и меньше.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	Распространённый в аналитической химии инструментальный метод количественного элементного анализа (современные методики атомно-абсорбционного определения позволяют определить содержание почти 70 элементов Периодической системы по атомным спектрам поглощения (абсорбции) для определения содержания металлов в растворах их солей: в природных и сточных водах,, технологических и прочих растворах.
атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	Метод химического анализа, который использует интенсивность света, излучаемого пламенем, плазмой, дугой или искрой на определенной длине волны, для определения количества элемента в образце.
Аустенит	Высокотемпературная гранцентрированная модификация железа и его сплавов, γ -фаза. В углеродистых сталях аустенит – это твёрдый раствор внедрения, в котором атомы углерода входят внутрь элементарной ячейки γ -железа во время конечной термообработки. В сталях, содержащих другие металлы (кроме железа, легированные стали), атомы металлов замещают атомы железа в кристаллической решётке и возникает твёрдый раствор замещения. В чистом железе существует в интервале температур 910–1401 °С; в углеродистых сталях аустенит существует при температурах не ниже 727°С.
Аэробный	Термин, применяемый в отношении организмов, нуждающихся для своего развития в присутствии свободного кислорода, а также в отношении обстановок, процессов и др. явлений, связанных с наличием свободного кислорода.
Биокоррозия	Тип коррозионного разрушения в условиях воздействия микроорганизмов, подразделяется на бактериальную и микологическую.
Вакансия	Точечный дефект кристаллической решетки: свободный, незанятый атомом, узел кристаллической решетки.
Возврат (отдых) металлов	Процесс термической обработки, при котором происходит частичное восстановление физических и химических свойств деформированных металлов и сплавов без видимых изменений структуры.

Воронение стали	Процесс получения на поверхности углеродистой или низколегированной стали или чугуна слоя окислов железа толщиной 1–10 мкм. От толщины этого слоя зависит его цвет, цвета сменяют друг друга по мере роста плёнки (жёлтый, бурый, вишнёвый, фиолетовый, синий, серый). Существуют следующие виды воронения: щелочное – воронение в щелочных растворах с окислителями при температуре 135–150 °С; кислотное – воронение в кислых растворах химическим или электрохимическим способами; термическое — окисление стали при высоких температурах: в парах аммиачно-спиртовой смеси при 520–880 °С, в расплавленных солях при 400–600 °С, а также в воздушной атмосфере при 310–450 °С с предварительным покрытием поверхности детали тонким слоем асфальтового или масляного лака.
Восстановитель	Атом, ион или молекула, отдающие электроны. Типичные металлы проявляют восстановительные свойства. К восстановителям относится также водород. Отдавая электроны, восстановители окисляются. Происходит процесс окисления.
Восстановление	Химический процесс, в результате которого частица (атом, ион или молекула) принимает один или несколько электронов, что приводит к понижению степени окисления какого-либо атома в данной частице.
Вторичная кристаллизация	Кристаллы, которые выделяются из уже сформировавшихся кристаллов при перенасыщении α -фазы. В отличие от процесса первичной кристаллизации, выделение вторичных кристаллов происходит из твердой фазы.
Вторичная минеральная корка	Образуется на археологических предметах, чаще всего поверх пленки первичного окисления (на оригинальной поверхности), состоит в основном из вторичных продуктов коррозии (солей соответствующего металла), но могут присутствовать и оксиды. В своем составе содержит примеси грунта, деградировавшей и минерализованной органики, и прочие инородные включения. Часто искажает оригинальную форму предмета.
Вторичные коррозионные образования	Коррозионные минералы, образовавшиеся вследствие миграции катионов металла за границы предмета и их окисления. Формируют рыхлые продукты коррозии на поверхности металла и вторичные минеральные корки на археологических предметах.
Выколотка (дифовка)	Прием холодной обработки листового металла, производимый непосредственными ударами молотка, под которыми он тянется, изгибается, садится и в результате приобретает необходимую форму. От кузнечнойковки дифовка отличается тем, что она производится в холодном состоянии, а при кузнечных работах металл нагревают докрасна.

Выносливость металла	Свойство металла противостоять усталости. Предел выносливости – это максимальное напряжение, которое может выдержать металл без разрушения заданное число циклов нагружения.
Вязкое состояние металла	Такое состояние, при котором разрушение наступает после значительной пластической деформации, путем среза, и проходит через зерна.
Вязкость металла	Способность металла оказывать сопротивление ударным нагрузкам. Любой металл может быть в хрупком или вязком состоянии. Хрупкое состояние металла – это такое состояние, при котором металл разрушается без предварительной пластической деформации, разрушение происходит путем отрыва по границам зерен. Вязкое состояние металла – это такое состояние, при котором разрушение наступает после значительной пластической деформации, путем среза, и проходит через зерна.
Гибка металла	Слесарная операция, с помощью которой заготовка из металла при деформации принимает требуемую пространственную форму.
Графит	Мягкая и хрупкая составляющая чугуна, состоящая из разновидностей углерода. Встречается в серых и ковких чугунах.
Двойникование	Симметричная переориентация областей кристаллической решетки. Решетка внутри двойниковой прослойки является зеркальным отображением решетки в остальной части кристалла. Обычно деформация двойникованием протекает в тех случаях, когда деформация скольжением, т.е. путем движения дислокации, затруднена.
Дендрит	В металлургии – это характерная древовидная структура кристаллов, растущих по мере затвердевания расплавленного металла, форма, получаемая более быстрым ростом по энергетически благоприятным кристаллографическим направлениям.
Дендритная ликвация	Неоднородность химического состава дендритных кристаллитов, которая возникает вследствие дендритной кристаллизации сплавов. Ранее выделившиеся кристаллы более богаты тугоплавким компонентом, чем образовавшиеся позднее при более низкой температуре.
Депассивация металла	Переход пассивного металла в активное состояние при изменении внешних условий.
Деполяризатор	Вещество, уменьшающее поляризацию, окислитель при коррозии.
Деполяризация	Явления, способствующие увеличению скорости коррозионных процессов.

Деполяризация водородная	Катодная реакция восстановления ионов водорода.
Деполяризация кислородная	Катодная реакция восстановления (ионизации) кислорода.
Дефекты кристаллической решетки	Нарушение симметрии и идеальной периодичности в строении кристалла, а также отклонения строения от совершенной структуры. По числу измерений, в которых размеры дефекта существенно превышают межатомное расстояние, дефекты делят а нульмерные (точечные), одномерные (линейные), двумерные (плоские) и трёхмерные (объёмные) дефекты.
Дефекты объёмные	Несовершенства, которые имеют размеры в трех измерениях (макродефекты): поры, газовые пузыри, неметаллические включения, микротрещины и т. д. Эти дефекты снижают прочность металла.
Дефекты поверхностные (двухмерные)	Нарушения в кристаллической решетке, которые обладают большой протяженностью в двух измерениях и протяженностью лишь в нескольких межатомных расстояниях в третьем измерении.
Дефекты точечные	Дефекты кристаллической решетки, соизмеримые с размерами атомов, характеризуются малыми размерами во всех трех измерениях.
Деформация	Изменение размеров и формы тела под действием приложенных к нему сил. Деформацию вызывают внешние силы (нагрузки, приложенные к телу), а также физико-механические процессы, происходящие в самом теле, например неоднородное расширение (сжатие) тела при нагреве (охлаждении) в связи с наличием температурного градиента, изменение объема при фазовых превращениях и др.
Деформация пластическая	Деформация, которая не устраняется после снятия нагрузки и вызывает необратимое изменение структуры и свойств металла.
Деформация упругая	Деформация, которая устраняется после снятия нагрузки и не вызывает остаточных изменений структуры и свойств металла.
Диаграмма состояния сплава	Представляет собой графическое изображение состояния фаз, образующихся в результате взаимодействия компонентов сплава в условиях термодинамического равновесия при различных температурах. Фазы характеризуются в зависимости от температуры и состава определенными агрегатными состояниями, строением и свойствами.

Дислокации	Линии, вдоль и вблизи которых нарушено правильное периодическое расположение атомных плоскостей кристалла.
Дислокации винтовые	Дефекты кристаллической решетки, которые возникают при сдвиге одной части кристалла относительно другой параллельно вектору сдвига.
Дислокации краевые (линейные)	Локализованные искажения кристаллической решетки, вызванные наличием в них лишней атомной полуплоскости (экстраплоскости).
Дислокации линия	Линия, отделяющая дефектную область кристалла от бездефектной.
Дислокаций скольжение	Трансляция одной части кристалла по отношению к другой без изменения объёма. Трансляция происходит по определенной плоскости (плоскость скольжения) и в определенном кристаллографическом направлении (направление скольжения).
Дифовка	См. Выколотка
Жидкотекучесть металла	Способность металлов легко растекаться и заполнять полностью литейную форму.
Закалка металла	Вид термической обработки металлов, заключающийся в их нагреве выше критической точки (температуры полиморфного превращения), с последующим быстрым охлаждением. Чаще всего охлаждение осуществляется в воде или масле, но существуют и другие способы охлаждения: струей сжатого воздуха, водяным туманом, в жидкую полимерную закалочную среду и т. д. Материал, подвергшийся закалке, приобретает большую твердость, но становится хрупким, менее пластичным и менее вязким, если сделать большее количество повторов нагревание-охлаждение. Для снижения хрупкости и увеличения пластичности и вязкости после закалки с полиморфным превращением применяют отпуск. После закалки без полиморфного превращения применяют старение. При отпуске имеет место некоторое снижение твердости и прочности материала.
Зерна (кристаллиты) металла	Отдельные кристаллы поликристаллического конгломерата, разделенные между собой смежными поверхностями, называемыми границами зерен. Зерна могут быть равноосными и неравноосными.

Зональная ликвация	Неоднородность химического состава в отдельных порциях отливки, то есть несоответствие химической структуры в разных ее точках, которое возникает в результате избирательной кристаллизации или процессов перестановки ликвирующих частиц вместе с жидкой фазой из одной области отливки в другую в период затвердевания.
Инвазивные методы исследования	Методы исследования, связанные с проникновением в структуру исследуемого объекта или с изъятием проб.
Ингибирование	Замедление течения, или полное прекращение течения какой-либо химической реакции, или процесса в определенном направлении.
Инструментальный метод исследования	Определение причин и степени повреждений при помощи ручного инструмента - скальпеля, зонда, стека, иглы, магнита и пр. Метод включает отбор проб, микрорасчистки, зондаж.
Катион	Положительно заряженный ион. Положительный заряд обусловлен нехваткой электронов по сравнению с количеством протонов. В электрическом поле катионы притягиваются к отрицательному электроду – катоду.
Катод	В электрохимии – электрод, на котором происходит процесс восстановления. В гальванике – электрод, на котором осаждается чистый металл из раствора. В электротехнике – электрод, который является источником свободных электронов.
катодная реакция (катодный процесс)	См. Анодные и катодные реакции
Клепка	Процесс выполнения неразъемного соединения листов металла с использованием заклепок.
Ковка	Как правило, высокотемпературная обработка давлением различных металлов, нагретых до ковочной температуры. Существует также т.н. "холодная ковка", которая осуществляется без нагрева деформируемого металла. Изделия и полуфабрикаты, получаемые ковкой, называют «поковка».
Ковкость	Способность металлов подвергаться обработке давлением. Это свойство металлов связано с их пластической деформацией, особенно при нагревании. Ковкость определяет возможность применения таких видов обработки как прокатка, прессование, волочение, ковка и штамповка.

Компонент сплава	Элемент или химическое соединение, входящее в состав сплава (элементы или химические соединения, образующие сплав). Компонент, преобладающий в сплаве количественно, называется основным. Компоненты, вводимые в сплав для придания ему нужных свойств, называются легирующими.
Компьютерная томография	Представляет собой неразрушающий метод исследования внутренней структуры объекта путем его многократного просвечивания рентгеновским излучением в различных направлениях с последующей компьютерной обработкой проекционных данных на основе математических методов и алгоритмов. Применение метода томографии в материаловедении основано на построении трехмерного распределения степени ослабления падающего излучения в исследуемом объекте.
Конкреция	Шаровидный (иногда как бы сплюснутый, неправильно округленный) минеральный агрегат, образующийся вокруг какого-то центра, который послужил затравкой для начала её роста. Образование конкреций вокруг металлических предметов характерно для морской коррозии.
Корродировать	Испытывать разрушительное действие коррозии.
Коррозионная стойкость	Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию среды.
Коррозионное растрескивание	Один из видов коррозионных разрушений, при котором в металле зарождается и развивается множество трещин. Возникает при одновременном воздействии на металл агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений.
Коррозия	Самопроизвольно протекающий необратимый процесс разрушения металлов, превращения их в химические соединения вследствие химического воздействия внешней среды, сопровождающийся изменением их физико-химических свойств.
Коррозия избирательная (селективная)	Вид коррозионного разрушения, которому подвергаются сплавы, состоящие из двух или более фаз, сильно отличающихся по своим свойствам, вследствие чего одна из них подвергается преимущественному растворению, тогда как другие растворяются с гораздо более низкими скоростями.
Коррозия контактная	Электрохимическая коррозия, которая возникает при контакте двух и более разнородных металлов в коррозионной среде.
Коррозия межкристаллитная	Один из видов местной коррозии металла, который приводит к избирательному разрушению границ зерна.

Коррозия местная	Коррозия, которая распространяется лишь на некоторых участках поверхности металла. Основные формы местной коррозии: пятнами, язвенная, питтинг, подповерхностная, избирательная (селективная), межкристаллитная, щелевая, контактная, коррозионное растрескивание.
Коррозия питтинговая (питтинг)	Коррозия на участках малой площади, достигающая значительной глубины.
Коррозия подповерхностная	Местная коррозия, начинающаяся с поверхности, но преимущественно распространяющаяся под поверхностью металла таким образом, что разрушение и продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых областях внутри металла.
Коррозия пятнами	Проявляется в виде отдельных пятен, диаметр которых больше глубины прокорродировавшего слоя металла.
Коррозия сплошная (общая)	Коррозия, охватывающая всю поверхность металла, которая находится под воздействием коррозионной среды. Может быть равномерной – протекающей с одинаковой скоростью по всей поверхности, и неравномерной – протекающей с неодинаковой скоростью на различных участках.
Коррозия щелевая	Один из видов местной электрохимической коррозии металла, подразумевает усиленное коррозионное разрушение в щелях, трещинах, зазорах.
Коррозия язвенная	Ускоренное местное разрушение поверхности металла в виде неглубоких и широких язв.
Крацевание	Механическая обработка металлических изделий при помощи металлических щеток. Крацевание может производиться вручную металлическими щетками различной жесткости, либо с использованием механизмов (электроинструмент или станки с металлическими щетками).
Кристаллическая решетка	Воображаемая пространственная сетка, в узлах которой располагаются ионы или молекулы вещества.
Кристаллическая ячейка	Наименьший фрагмент кристаллической решетки, дающий представление о строении вещества во всем объеме.
Критическая влажность	Значение относительной влажности, выше которой наступает быстрое увеличение скорости атмосферной коррозии металла.

Легирование

Добавление в состав материалов примесей для изменения (улучшения) физических и/или химических свойств основного материала. Легирование является обобщающим понятием ряда технологических процедур, различают объёмное (металлургическое) и поверхностное (ионное, диффузное и др.) Легирование. В металлургии легирование производится в основном введением в расплав или шихту дополнительных веществ (например, в сталь – хрома, никеля, молибдена), улучшающих механические, физические и химические свойства сплава. Для изменения различных свойств (повышения твёрдости, износостойкости, коррозионной стойкости и т. д.) Приповерхностного слоя металлов и сплавов применяются также и разные виды поверхностного легирования. Легирование проводится на различных этапах получения металлического материала с целями повышения качества металлургической продукции и металлических изделий.

Ледебурит

Эвтектическая смесь аустенита и цементита, образующаяся при 1130°C и содержании углерода 4,3 %. Структура неустойчивая: при охлаждении аустенит, входящий в состав ледебурита, распадается на вторичный цементит и перлит. Ледебурит очень тверд (НВ 700) и хрупок.

Ликвидуса линия

Линия на диаграмме состояния сплава, определяющая границу фаз, показывает самую низкую температуру, при которой система остается полностью в жидком состоянии.

Магнитные свойства металлов

Отношение металлов к магнитным полям. Ферромагнитные металлы способны намагничиваться при действии слабых магнитных полей и оставаться намагниченными после устранения внешнего магнитного поля (например, железо, никель, кобальт). Парамагнитные металлы проявляют слабую способность к намагничиванию (алюминий, хром, титан). Диамагнитные металлы не притягиваются к магниту и даже слегка отталкиваются от него (олово, медь).

Мартенсит

Микроструктура игольчатого (пластинчатого), а также реечного (пакетного) вида, наблюдаемая в закалённых металлических сплавах и в некоторых чистых металлах, которым свойственен полиморфизм. Мартенсит – основная структурная составляющая закалённой стали; представляет собой упорядоченный пересыщенный твёрдый раствор углерода в α -железе такой же концентрации, как у исходного аустенита. С превращением мартенсита при нагреве и охлаждении связан эффект памяти металлов и сплавов. При нагреве сталей с мартенситной структурой происходит диффузионное перераспределение атомов углерода. В стали возникают две фазы – феррит, содержащий очень мало углерода (до 0,02 вес.%) и цементит (6,67 вес.% углерода).

Металлографический анализ	Исследование структуры металлов и сплавов на специально подготовленных шлифах, при помощи оптической микроскопии.
Металлография	Наука о структуре металлов и сплавов; раздел металловедения. Изучает кристаллическое строение металлических объектов, их макро- и микроструктуру; закономерности структурообразования; взаимосвязи между структурой и физическими свойствами.
Метастабильное состояние	Состояние квазиустойчивого равновесия физической системы, в котором система может находиться длительное время. Состояние, допускающее переход в еще более стабильное (устойчивое) состояние под действием внешних возбуждений или спонтанно.
Метастативная коррозия	На музейном металле – процесс медленного преобразования коррозионных минералов в составе коррозионных наслоений при нормальных условиях окружающей среды. Как правило, изменения коррозионных минералов происходят медленно под действием кислорода, влажности и агрессивных газов. К метастативной коррозии можно отнести формирование и утолщение оксидных пленок на поверхности металлов в атмосферных условиях, а также образование устойчивых продуктов коррозии на поверхности предметов.
Микрорентгено-спектральный анализ (SEM)	Методика, позволяющая с помощью электронного микроскопа или специального электронно-зондового микроанализатора ("микрозонд") получить информацию о химическом составе образца в произвольно выбранном участке микроскопических размеров.
Микрохимический анализ	Совокупность методов и приемов химического анализа, используемых при исследовании микроскопических объемов вещества. В микрохимическом анализе применяют наиболее чувствительные методы, позволяющие определять в образце не только основные компоненты, но и элементы-примеси.
Минерализация металла	Медленное коррозионное разрушение металла в погребенных условиях, при котором происходит образование коррозионных минералов, постепенно замещающих металлическую матрицу (ядро). Сам металлический артефакт постепенно превращается в коррозионный минерал, часто сохраняющий первоначальную форму предмета.
Морская коррозия	Одна из разновидностей коррозии металлов в естественных коррозионных средах. Один из видов электрохимической коррозии.

Наклеп (нагартовка)	Упрочнение металлов и сплавов вследствие изменения их структуры и фазового состава в процессе пластической деформации при температуре ниже температуры рекристаллизации. Наклёп сопровождается выходом на поверхность образца дефектов кристаллической решётки, увеличением прочности и твёрдости и снижением пластичности, ударной вязкости, сопротивления металлов деформации противоположного знака (эффект Баушингера).
Неинвазивные методы исследования	Методы исследования, не требующие прямого физического контакта с объектом и не связанные с изъятием проб.
Нестабильное состояние	Состояние, стабильность которого нарушается при сколь угодно малых возмущениях.
Обработка давлением горячая	Пластическое деформирование металла, осуществляемое выше температуры кристаллизации, при котором упрочнение и наклеп металла немедленно снимается.
Обработка давлением холодная	Пластическое деформирование металла, осуществляемое ниже температуры рекристаллизации и приводящее к наклепу.
Обратимость	Свойство какого-либо процесса, выражающееся в существовании другого процесса, симметричного исходному относительно времени. В реставрации понятие используется в основном для характеристики полимерных материалов: обратимость – возможность удаления полимера из материала экспоната с помощью соответствующих растворителей.
Окисление	Химический процесс, сопровождающийся увеличением степени окисления атома окисляемого вещества посредством передачи электронов от атома восстановителя (донора электронов) к атому окислителя (акцептору электронов).
Окислитель	Вещество, в состав которого входят атомы, присоединяющие к себе во время химической реакции электроны. Иными словами, окислитель – это акцептор электронов.
Окисная пленка	Тончайший минеральный слой на поверхности металла, образующаяся при определённых условиях в воздухе или слегка окислительной среде и состоящая из оксидов, гидроксидов и солей данного металла. Толщина окисных плёнок может варьироваться от нескольких диаметров молекул до нескольких микрон.

Оксидирование металла	Технология химико-термической обработки металла, заключающаяся в использовании окислительно-восстановительной реакции с целью формирования поверхностной защитной или декоративной оксидной пленки.
Оксидная пленка	Тончайший минеральный слой на поверхности металлического изделия, состоящий только из оксидов металла. Чаще всего является результатом естественного окисления металла, но может быть сформирована и искусственно.
Опиливание (опиловка)	Операция по обработке металлов и других материалов снятием небольшого слоя металла напильниками вручную или на станках. С помощью напильника деталям придают нужную форму и размеры, производят пригонку деталей друг к другу, подготавливают кромки деталей под сварку и выполняют другие работы.
Органолептический метод исследования	Определение причин и степени повреждений при помощи органов чувств – зрительных, осязательных, обонятельных, а иногда и слуховых.
Оригинальная поверхность	Поверхность археологических предметов, зафиксированная в процессе минерализации пленкой первичного окисления, сформированной атмосферной коррозией до попадания предмета в погребенные условия. Служит своего рода границей между первичной и вторичной минеральными корками.
Отжиг	Вид термической обработки, заключающийся в нагреве до определенной температуры, выдержке в течение определенного времени при этой температуре и последующем, обычно медленном, охлаждении до комнатной температуры. При отжиге осуществляются процессы возврата (отдыха металлов), рекристаллизации и гомогенизации. Цели отжига – снижение твердости для облегчения механической обработки, улучшение микроструктуры и достижение большей однородности металла, снятие внутренних напряжений. Отжиг вызывает разупрочнение металлов и сплавов, сопровождающееся повышением пластичности и снятием остаточных напряжений.
Отжиг гомогенизирующий (диффузионный)	Вид термической обработки, при котором главным процессом является устранение последствий дендритной ликвации. Его применяют для устранения неоднородности структуры слитков и отливок, в которых в реальных условиях кристаллизации сформировалась химически неоднородная структура, включая дендритную ликвацию.
Отжиг дорекристаллизационный	Термическая обработка деформированного металла или сплава, при которой главным процессом является возврат. Обычно применяют после холодной обработки давлением.

Отжиг рекристаллизационный	Термическая обработка деформированного металла или сплава, при которой главным процессом является рекристаллизация. Обычно применяют после холодной обработки давлением.
Отпуск металла	Один из видов термической обработки, при которой сохраняется его фазовое состояние, но при этом корректируется ряд закалочных характеристик. В первую очередь при отпуске резко уменьшается напряжение внутренней структуры, которое возникает в результате деформаций кристаллической решетки при закалке, снижается жесткость и хрупкость. Отпуск после закалки чаще всего применяют для стальных изделий. Стальные изделия отпускают путем их нагрева до заданного значения с последующим медленным охлаждением на открытом воздухе или в специальной среде. От температуры разогрева напрямую зависит фазовое состояние и структура металла, образующиеся после отпуска, а следовательно, и его физические характеристики.
Пайка	Технологическая операция, применяемая для получения неразъемного соединения деталей из различных материалов путём введения между этими деталями расплавленного металла (припоя), имеющего более низкую температуру плавления, чем материал соединяемых деталей.
Пассивация металлов	Переход поверхности металла в неактивное, пассивное состояние, связанное с образованием тонких поверхностных слоёв соединений, препятствующих коррозии. В технике пассивацией называют технологический процесс защиты металлов от коррозии с помощью специальных растворов или процессов, приводящих к созданию оксидной плёнки на поверхности металла.
Пatina	Тончайший и твердый слой минеральных образований различных цветовых оттенков, образующаяся на поверхности металлических изделий в результате окисления металла под воздействием естественной среды (обычно атмосферы и влажной почвы) либо в результате специальной обработки окислителями (патинирования).
Первичная минеральная корка	Образуется на археологических металлических предметах под пленкой первичного окисления (оригинальной поверхностью) в результате замещения металла продуктами его окисления, чаще всего оксидами, но может состоять и из вторичных коррозионных образований.
Первичные коррозионные образования	Коррозионные минералы, чаще всего оксиды, образовавшиеся непосредственно в результате окисления катионов металла, не участвующих в процессе миграции. Формируют окисные пленки на поверхности металла и составляют основу первичных минеральных корок на археологических предметах.

Перегрев металла	Дефект металлов и металлических сплавов, появляющийся в результате их нагрева до высоких температур (для стали 1000–1300 °С), особенно при чрезмерной длительности нагрева; перегретый металл после охлаждения характеризуется крупнозернистой структурой с резкими прямолинейными границами между структурными составляющими, пониженной ударной вязкостью. Перегрев металла во многих случаях может быть устранён повторным нагревом обычно на 20–30 °С выше температуры перекристаллизации, в результате чего происходит измельчение зёрен. Для некоторых металлов (сплавы цветных металлов, стали аустенитного и ферритного классов), не подверженных перекристаллизации, перегрев металла не устраняется повторной термической обработкой.
Пережог металла	Нагрев металла до температуры, значительно превышающей верхнюю границу выше температуры перегрева. При пережоге металла происходит интенсивное окисление металла как с поверхности, так и по границам зерен с частичным их оплавлением, при этом связь между зёрнами нарушается и металл при деформации разрушается.
Перитектическое превращение	Один из видов кристаллизации, когда жидкость реагирует с ранее выпавшими кристаллами и образует новый вид кристаллов.
Перлит	Одна из структурных составляющих железоуглеродистых сплавов – сталей и чугунов: представляет собой эвтектоидную смесь двух фаз – феррита и цементита (в легированных сталях – карбидов). Перлит – продукт эвтектоидного распада (перлитного превращения) аустенита при сравнительно медленном охлаждении железоуглеродистых сплавов ниже 727 °С. При этом γ -железо переходит в α -железо, растворимость углерода в котором составляет от 0,006 до 0,025 %; избыточный углерод выделяется в форме цементита или карбидов. При перлитной структуре облегчается механическая обработка стали.
Плавокость металла	Характеризуется температурой плавления, при которой металл переходит из твердого состояния в жидкое. В зависимости от этого металлы бывают легкоплавкие, где температура плавления не превышает 600°С (цинк, олово, свинец), и тугоплавкие, с температурой плавления свыше 600°С (железо, медь, серебро, золото, алюминий). При введении в металл добавок температура плавления, как правило, понижается.
Пластичность	Способность вещества получать большие остаточные деформации без разрушения.
Пластичность металла	Свойство металла деформироваться без разрушения при приложении внешних сил.

Плотность металла	Характеризуется массой, заключенной в единице объема. По плотности металлы делят на легкие с плотностью не более 5 г/см^3 (магний, алюминий, титан и др.), тяжелые с плотностью от 5 г/см^3 до 10 г/см^3 (железо, никель, медь, цинк, олово и др.), и очень тяжелые с плотностью свыше 10 г/см^3 (золото, свинец и др.).
Поляризация	Процессы, приводящие к уменьшению скорости коррозии за счет изменения потенциалов, а, следовательно, и снижению коррозионного тока.
Порог рекристаллизации	Минимальная температура рекристаллизации, при достижении которой твердость металла резко падает и достигает исходного значения твердости до наклепа.
Почвенная (подземная) коррозия	Разрушение металла под воздействием агрессивной почвенной среды. Один из видов электрохимической коррозии.
Правка металла	Выправление металла действием давления на какую-либо его часть независимо от того, производится это давление прессом или ударами молотка (рихтовка).
Примеси	Элементы или химические соединения, попадающие в сплав из руды, легирующих добавок, топлива, атмосферы и пр. Примеси могут быть вредные, снижающие полезные свойства сплава, и нейтральные, не оказывающие существенного влияния.
Примесный атом внедрения	Точечный дефект кристаллической решетки: атом примеси располагается в междоузлии кристаллической решетки.
Примесный атом замещения	Точечный дефект кристаллической решетки: замена атома одного типа атомом другого типа в узле кристаллической решетки.
Пробивка	Способов обработки металлических листов, в результате которого в металле создаются сквозные отверстия заданных форм и размеров.
Проглаживание	Устранение неровности поверхности заготовки последовательным местным деформированием. Эту операцию производят для придания поковке гладкой поверхности и доведения размеров до пределов, установленных допусками.
Продукты коррозии	Химические соединения, образующиеся в результате взаимодействия металла и коррозионной среды.

Протяжка	Операция обработки металлов давлением, заключающаяся в удлинении заготовки или её части за счёт уменьшения площади поперечного сечения.
Прочность металла	Способность металла сопротивляться разрушению под действием прилагаемых внешних сил. Непрочные металлы – это олово и свинец. Прочные – алюминий, медь, железо, титан и некоторые другие. Существуют также высокопрочные металлы, такие как молибден, вольфрам и ниобий. Прочность металла имеет обратную связь с вязкостью и пластичностью – при понижении прочностных свойств изделия повышаются его пластичность и вязкость.
Прошивка	Получение несквозной полости в заготовке за счет свободного вытеснения металла.
Рамановская спектроскопия	Вид спектроскопии, в основе которой лежит способность исследуемых систем (молекул) к неупругому (рамановскому, или комбинационному) рассеянию монохроматического света. Суть метода заключается в том, что через образец исследуемого вещества пропускают луч с определённой длиной волны, который при контакте с образцом рассеивается. Полученные лучи с помощью линзы собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, отделяющий слабые (0,001 % интенсивности) рамановские лучи от более интенсивных (99,999 %) рэлеевских. «чистые» рамановские лучи усиливаются и направляются на детектор, который фиксирует их частоту.
Резка	Способ обработки листовых, литых и сортовых заготовок, который заключается в их разделении на части при помощи специальных инструментов.
Рекристаллизация	Процесс образования и роста (или только роста) одних кристаллических зёрен (кристаллитов) поликристалла за счёт других. Скорость рекристаллизации резко (экспоненциально) возрастает с повышением температуры. Рекристаллизация протекает особенно интенсивно в пластически деформированных материалах. В металлургии часто используют простое правило для определения температуры рекристаллизации сплава: в качестве её значения берут 0,4 от температуры плавления.
Рентгенография	Исследование внутренней структуры объектов, которые проецируются при помощи рентгеновских лучей на специальную плёнку или бумагу.

Рентгенофлюоресцентный анализ (РФА, XRF)	Один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава, то есть его элементного анализа. С помощью него могут быть найдены различные элементы от бериллия (Be) до урана (U).
Рентгенструктурный анализ (РСА, XRD)	Метод исследования структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения, один из дифракционных методов исследования структуры вещества.
Рихтовка	См. Правка металла
Свариваемость металла	Способность металлов давать прочные неразъемные соединения изготовленных из них деталей.
Сварка	Процесс получения неразъемных соединений посредством установления межатомных связей между свариваемыми частями при их местном или общем нагреве, пластическом деформировании или совместном действии того и другого.
Сварка ковкой (кузнечная сварка)	Вид сварки давлением. Посредством её образуют неразъемное соединение в результате действия кузнечного ударного инструмента на металл, находящийся в пластическом состоянии. Кузнечной сваркой в основном выполняют неразъемные соединения из низкоуглеродистых конструкционных сталей с содержанием углерода до 0,3 %, так как при большем содержании углерода свариваемость стали резко ухудшается.
Синение стали	См. Воронение стали
Система	Множество элементов, находящихся в отношениях и связях друг с другом, которое образует определённую целостность, единство. В металловедении – совокупность фаз, находящихся в равновесии при определенных внешних условиях (давлении, температуре).
Скорость коррозии	Коррозионные потери единицы поверхности металла в единицу времени.
Скручивание (закручивание, кручение, торсирование)	Поворот одной части заготовки вокруг общей оси по отношению к другой ее части под определенным углом. Данная технология обработки металла может предусматривать, что часть заготовки поворачивается на угол до 180 градусов, обычно с одновременным изгибом по дуге или под углом. Либо выполняется многократное скручивание до 360 градусов для придания изделию из металла витого характера.

Солидуса линия	Линия на диаграмме состояния сплава, определяющая границу фаз, отмечает самую высокую температуру, при которой сплав целиком переходит в твердое состояние.
Сорбит	Одна из структурных составляющих сталей и чугунов; представляет собой высокодисперсную разновидность перлита. Твёрдость, прочность и ударная вязкость сорбита выше, чем перлита.
Сохранность археологическая	Полное или частичное изменение физической целостности, химического состава и свойств материала, из которого изготовлен предмет, вызванное длительным нахождением предмета в погребенных условиях. Для металла подобные изменения проявляются в частичной или полной минерализации металла, наличии выбо- рочной или селективной коррозии, возможном наличии активной коррозии.
Сохранность музейного предмета	Под сохранностью музейного предмета понимается мера его физической целостности, невредимости и химической стабильности. При описании музейного предмета используется устойчивое сло- восочетание "состояние сохранности".
Сохранность этнографическая	Частичное изменение физической целостности, химического со- става и свойств материала, из которого изготовлен предмет, вы- званное длительным воздействием окружающей среды в атмо- сферных условиях. Для металла подобные изменения проявляют- ся в наличии любых видов коррозии, за исключением морской и почвенной, наличии любых форм коррозии, возможном наличии активной коррозии.
Сплав	Макроскопически однородный металлический материал, состоя- щий из смеси двух или большего числа химических элементов с преобладанием металлических компонентов. Сплавы состоят из основы (одного или нескольких металлов), малых добавок, спе- циально вводимых в сплав легирующих и модифицирующих элементов, а также из не удалённых примесей (природных, тех- нологических и случайных).
Сплав типа механической смеси	Образуются из веществ, не растворяющихся и не вступающих в химическое взаимодействие между собой в твердом состоянии с образованием соединений. Такие сплавы состоят из смеси кри- сталлитов веществ, сохраняющих свои кристаллические решетки. Как правило, эти кристаллиты хорошо выявляемы на микро- структуре.

**Сплав типа
твердого раствора**

Фазы переменного состава, в которых атомы различных элементов расположены в общей кристаллической решётке. Твердый раствор является однофазным, состоит из одного вида кристаллов, имеет одну кристаллическую решетку; в отличие от химического соединения, твердый раствор существует не при строго определенном соотношении компонентов, а в интервале концентраций. Сплавы типа твердых растворов бывают двух видов: твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. Твердые растворы замещения могут быть ограниченными и неограниченными. При неограниченной растворимости любое количество атомов одного элемента может быть заменено атомами другого элемента. Для образования неограниченных твердых растворов необходимо два условия: а) наличие у обоих компонентов одинаковых кристаллических решеток; б) достаточно малое различие в атомных размерах компонентов.

**Сплав типа
твердого раствора
внедрения**

Образуется, когда атомы растворенного элемента внедряются в решетку растворителя в промежутках между его атомами. Как правило, твердые растворы внедрения образуются с неметаллами, причем параметры кристаллической решетки всегда увеличиваются. Твердые растворы внедрения всегда ограниченные.

**Сплав типа
твердого раствора
замещения**

Образуются в тех случаях, когда атомы растворяемого вещества замещают в кристаллической решетке атомы растворителя. Это возможно, если компоненты имеют одинаковую решетку, размеры их атомов мало отличаются друг от друга (не более 15%). Атомы растворяемого вещества могут занимать в кристаллической решетке растворителя строго определенное положение (упорядоченные твердые растворы) или располагаться в произвольном порядке (неупорядоченные твердые растворы).

**Сплав типа
химического
соединения**

Образуются при взаимодействии компонентов, входящих в состав сплава, причем содержание компонентов должно быть строго определенным, не может быть ни избытка, ни недостатка в атомах какого-либо из элементов, образующих такое химическое соединение. Они имеют решетку, отличную от кристаллических решеток компонентов, поэтому обладают и другими механическими, физическими и химическими свойствами.

Сплошность

Характеристика защитных свойств окисных и оксидных пленок, способность окисла или оксида покрывать всю поверхность металла сплошным слоем. Условие сплошности - молекулярный объем оксидной пленки должен быть больше атомного объема металла.

Стабилизация	Приведение предмета в устойчивое состояние, остановка и предотвращение физических разрушений и химической деградации памятника.
Стабилизация активной коррозии	Комплекс реставрационных процедур, направленных на уменьшение скорости коррозии металла путем нейтрализации или понижения уровня концентрации активатора коррозии в структуре музейного предмета из металла.
Стабильное состояние	Обычно, механическое равновесие; Неизменное (верное) функционирование системы в течение необходимого, длительного, существенного срока, в: желаемых, заданных, суровых, неблагоприятных, неопределённых, непредсказуемых, (и т.д.) условиях.
Старение	Медленное самопроизвольное необратимое изменение свойств материала. Старение происходит под действием теплового движения молекул и атомов, светового и иного излучения, механических воздействий, гравитационных и магнитных полей и других факторов. В результате материал переходит в более равновесное состояние. Механическое старение металлов в основном связано с диффузией атомов металла.
Старение стали	Изменение свойств материала (стали), протекающее во времени без заметного изменения микроструктуры. Такие процессы происходят главным образом в низкоуглеродистых сталях (менее 0,25 % углерода). При старении за счёт скопления атомов углерода на дислокациях повышаются прочность, порог хладноломкости, но снижается сопротивление хрупкому разрушению. Старение бывает термическое, происходящее при ускоренном охлаждении низкоуглеродистой стали с 650–700 °С, и механическое (деформационное) старение – процесс, протекающий после пластической деформации, если она происходит ниже температуры рекристаллизации; такое старение развивается в течение 15–16 суток при комнатной температуре и в течение нескольких минут при 200-350°С.
Стативная коррозия	В лингвистике "стативный" - относящийся к состоянию и свойству чего-либо, обладающий длительностью и значительной устойчивостью во времени. Термин можно применить для характеристики коррозионного процесса музейного металла: отсутствие видимых коррозионных разрушений на предмете в течение длительного (несколько десятков лет) периода; при стативной коррозии формирующиеся продукты коррозии находятся в стабильном (устойчивом) состоянии в большом диапазоне условий окружающей среды.

Степень переохлаждения	<p>Переохлаждение – охлаждение жидкости ниже равновесной температуры кристаллизации. Реальная же кристаллизация начнется только тогда, когда этот процесс будет термодинамически выгоден системе, для чего необходимо некоторое переохлаждение. Температура, при которой практически идет кристаллизация, называется реальной температурой кристаллизации. Разность между теоретической и реальной температурами кристаллизации называется степенью переохлаждения. Чем больше степень переохлаждения, тем интенсивнее будет идти кристаллизация.</p>
Структура	<p>В металловедении под структурой понимают особенности строения металлов и сплавов, характеризующих природу (состав), морфологию и расположение разных фаз, а также их количественные характеристики. Различают макро-, микро- и субмикроструктуру. Макроструктура – строение металла, видимое невооруженным глазом или при небольших увеличениях. Изучение макроструктуры составляет предмет макроанализа. Микроструктура – строение металла, выявляемое с помощью световых и электронных микроскопов. Изучение микроструктур составляет предмет микроанализа. Субмикроструктура металла – строение зерен, выявленное методами электронной микроскопии. Элементами субмикроструктуры обычно считают детали структуры металла, линейные размеры которых меньше разрешающей способности световых микроскопов.</p>
Структура неравновесная	<p>Микроструктура сплава, состоящая из неравновесных (метастабильных) фаз. Неравновесные структуры можно получить только в том случае, когда в сплавах имеются превращения в твердом состоянии. Для получения неравновесной структуры сплав нагревают выше температуры фазового превращения в твердом состоянии. Затем его быстро охлаждают, чтобы предотвратить равновесное превращение при снижении температуры. Неравновесные структуры образуются при закалке сталей. Отпуск и старение металлов – термическая обработка, в результате которой в предварительно закаленных сплавах происходят фазовые превращения, приближающие их структуру к равновесной.</p>
Структура равновесная	<p>Микроструктура сплава, состоящая из равновесных (стабильных) фаз, все фазовые превращения полностью завершены. В равновесное состояние или близкое к равновесному приходят металлы и сплавы в результате медленного охлаждения после отжига.</p>
Твердость металла	<p>Способность металла противостоять проникновению в него другого более твердого тела. Чаще всего твердость металла определяют по методу Бриннеля.</p>

Тепловое расширение	Способность металлов увеличиваться в размерах при нагревании и уменьшаться при охлаждении. Тепловое расширение характеризуется коэффициентом линейного расширения α . Коэффициент объемного расширения равен 3α .
Теплоемкость	Способность металла при нагревании поглощать определенное количество тепла.
Теплопроводность металла	Перенос тепла от более горячих частиц к более холодным. Серебро, медь, алюминий обладают большой теплопроводностью. Железо имеет теплопроводность примерно в три раза меньше, чем алюминий, и в пять раз меньше, чем медь.
Термодинамическая устойчивость	Свойство состояния термодинамического равновесия физической системы, обеспечивающее самопроизвольный возврат системы в указанное состояние при малых изменениях её термодинамических параметров (объёма, давления, температуры и др.).
Тестирование активной коррозии	Провоцирование ускоренного развития коррозии в герметично закрытой камере при относительной влажности 90–95%. Время тестирования обычно составляет от 1 до 3-х суток.
Торсирование	См. Скручивание
Транскристаллизация	Кристаллизация, приводящая к стыку зон столбчатых кристаллов при застывании сплава в слитках.
Троостит	Структурная составляющая железоуглеродистых сплавов (чугуна, стали). Троостит является высокодисперсным перлитом. Троостит образуется в результате распада аустенита при температурах ниже 600°C.
Упругость металла	Свойство металла восстанавливать свою форму после прекращения действия приложенных внешних сил.
Усадочная пористость	Представляет собой мелкие полости, расположенные между дендритами сплава по всему объёму отливки или в ее центральных частях.
Усадочные раковины	Открытые или закрытые полости в теле отливки, имеющие шероховатую глубокую кристаллическую поверхность со следами дендритов. Усадочные раковины обычно образуются в утолщенных местах отливки, которые затвердевают в последнюю очередь. Как правило, за счет ликвации при затвердевании отливки металл в усадочной раковине имеет повышенное содержание серы и фосфора.

Фаза	Однородная часть сплава, характеризующаяся определенным составом, свойствами, типом кристаллической решетки и отделенная от других частей сплава поверхностью раздела, при переходе через которую химический состав, структура, а, следовательно, свойства меняются скачкообразно.
Фазовый переход (превращение)	В термодинамике – переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. Значение температуры, давления или какой-либо другой физической величины, при котором происходят фазовые переходы в однокомпонентной системе, называют точкой перехода. Далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния. Но любая смена агрегатного состояния есть фазовый переход.
Факторы коррозии внешние	Факторы, влияющие на скорость, вид и распределение коррозии, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии.
Факторы коррозии внутренние	Факторы, влияющие на скорость, вид и распределение коррозии, связанные с природой металла.
Феррит	Фазовая составляющая сплавов железа, представляющая собой твёрдый раствор углерода и легирующих элементов в α -железе (α -феррит). Имеет объёмноцентрированную кубическую кристаллическую решётку. Является фазовой составляющей других структур, например, перлита, состоящего из феррита и цементита. При температурах выше 1401 °С в железоуглеродистых сплавах образуется твёрдый раствор углерода в δ -железе (δ -феррит), который можно рассматривать как высокотемпературный феррит. Растворимость углерода в α -железе 0,02–0,03 % по массе при 723°С. Растворимость легирующих элементов может быть весьма значительной или неограниченной. Легирование феррита в большинстве случаев приводит к его упрочнению. Нелегированный феррит относительно мягок, пластичен, сильно ферромагнитен до 768–770°С.
Формы коррозии	Виды коррозии по характеру разрушений: сплошная, пятнами, язвенная, питтинг, подповерхностная, избирательная, межкристаллитная и пр.
Хемосорбция	Разновидность адсорбции, которая включает в себя химическую реакцию между поверхностью и адсорбатом. На поверхности адсорбента образуются новые химические связи.

Химическая коррозия	Взаимодействие металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают в одном акте.
Хрупкое состояние металла	Такое состояние, при котором металл разрушается без предварительной пластической деформации, разрушение происходит путем отрыва по границам зерен.
Цвет металла	Способность металлов отражать световое излучение с определенной длиной волны.
Цементит	Цементит – карбид железа, химическое соединение с формулой Fe_3C . Концентрация углерода в цементите – 6,67% по массе – предельная для железоуглеродистых сплавов. Процесс образования цементита возможен только при высокой температуре. Цементит – метастабильная фаза; образование стабильной фазы – графита во многих случаях затруднено. Цементит имеет орторомбическую кристаллическую решётку, очень твёрд и хрупок, слабо магнитен до 210°C.
Центр кристаллизации	Зародыш твердой фазы в расплаве, из которого вырастает зерно металла (кристаллит).
Чеканка	Технологический процесс изготовления рисунка, надписи, изображения, заключающийся в выбивании на пластине определённого рельефа.
Чернение стали	См. Воронение стали
Чернь (ниелло)	Смесь сульфидов серебра, свинца и меди, с помощью которой украшают изделия из металлов, главным образом из серебра.
Штамповка (штампование)	Процесс пластической деформации материала с изменением формы и размеров тела. Чаще всего штамповке подвергаются металлы или пластмассы. Существуют два основных вида штамповки – листовая и объёмная.

Щелочноземельные металлы	Химические элементы 2-й группы периодической таблицы элементов: бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra). Все щелочноземельные металлы серые, твёрдые при комнатной температуре вещества. В отличие от щелочных металлов, они существенно более твёрдые, и ножом преимущественно не режутся (исключение — стронций). Химическая активность щелочноземельных металлов растёт с ростом порядкового номера. Бериллий в компактном виде не реагирует ни с кислородом, ни с галогенами даже при температуре красного каления. Магний защищён оксидной плёнкой при комнатной температуре и более высоких (до 650 °С) температурах и не окисляется дальше. Кальций медленно окисляется и при комнатной температуре вглубь (в присутствии водяных паров), и сгорает при небольшом нагревании в кислороде, но устойчив в сухом воздухе при комнатной температуре. Стронций, барий и радий быстро окисляются на воздухе, давая смесь оксидов и нитридов, поэтому их, подобно щелочным металлам и кальцию, хранят под слоем керосина.
Щелочные металлы	Элементы 1-й группы периодической таблицы химических элементов: литий Li, натрий Na, калий K, рубидий Rb, цезий Cs, франций Fr. При растворении щелочных металлов в воде образуются растворимые гидроксиды, называемые щелочами. Все металлы этой подгруппы имеют серебристо-белый цвет (кроме серебристо-жёлтого цезия), они очень мягкие, их можно резать скальпелем. Литий, натрий и калий легче воды и плавают на её поверхности, реагируя с ней.
Эвтектика	Механическая смесь двух или более видов кристаллов, одновременно кристаллизовавшихся из жидкости. Эвтектика соответствует строго определенному соотношению компонентов. Эвтектические сплавы затвердевают сразу из жидкого состояния, минуя стадию выпадения из жидкости одиночных кристаллов одного компонента, когда из сплава сначала выпадают кристаллы какого-то одного металла.
Эвтектическое превращение	Кристаллизация жидкости с образованием двух твердых фаз.
Экспериментальное исследование	1. Исследование поведения образцов в искусственно смоделированных условиях с последовательной фиксацией и анализом получаемых результатов. 2. Отработка новых методов реставрации на образцах.
Электропроводность металлов	Способность проводить через себя определенное количество отрицательно заряженных частиц. В результате воздействия электромагнитного поля на проводниковый металл, электроны настолько ускоряют свое движение, что теряют связь с атомом.

Электрохимическая коррозия	Взаимодействие металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте и их скорости зависят от электродного потенциала.
Электрохимический ряд активности металлов (ряд напряжений, ряд стандартных электродных потенциалов)	Ряд металлов, включающий в себя водород, которые расположены в порядке возрастания положительного значения стандартного электродного потенциала. Чем положительнее стандартный потенциал металла, тем менее активным восстановителем он является в водной среде и более активным окислителем является его катион.
Электрохимия	Область химии, которая устанавливает закономерности взаимодействия и взаимосвязи химических и электрических явлений.
Энергия Гиббса	Или изобарно-изотермический потенциал, или термодинамический потенциал в узком смысле – это величина, изменение которой в ходе химической реакции равно изменению внутренней энергии системы. Энергия Гиббса показывает, какая часть от полной внутренней энергии системы может быть использована для химических превращений или получена в их результате в заданных условиях и позволяет установить принципиальную возможность протекания химической реакции в заданных условиях. Энергию Гиббса можно понимать как полную потенциальную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т. д.). Понятие энергии Гиббса широко используется в термодинамике и химии.

ЛИТЕРАТУРА

Бобров Ю.Г. Теория реставрации памятников искусства: закономерности и противоречия / Ю.Г. Бобров. – М.: Эдсмит, 2004. – 303 с., ил.

Буршнева С.Г. Активная коррозия музейных предметов из металла и методы ее диагностирования / С.Г. Буршнева, О.Ю. Сенаторова // Археология евразийских степей. – 2021. – №6. – С. 242–253.

Буршнева С.Г. К вопросу о сохранности археологических находок из железа (из опыта полевых и реставрационных работ) / С.Г. Буршнева // Археологический сборник Государственного Эрмитажа. – 2013. – Вып. 39. – С. 226–237.

Буршнева С.Г. Некоторые аспекты сохранности археологических находок из медных сплавов/ С.Г. Буршнева // Вестник Музея Археологии и Этнографии Пермского Предуралья: научный журнал. – 2016. – № 6. – С. 39–45.

Буршнева С.Г. Реставрация археологических и этнографических предметов из железа: учеб.-метод. пособие / С.Г. Буршнева. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2019. – 88 с.

Буршнева С.Г. Реставрация археологического металла в Государственном Эрмитаже / О.Ю. Сенаторова, С.Г. Буршнева // Горный журнал, цветные металлы, черные металлы. Специальный выпуск посвящен Государственному Эрмитажу. – 2004. – С. 80–82.

Буршнева С.Г. Стабилизация железных археологических предметов в Государственном Эрмитаже / С.Г. Буршнева // Проблемы сохранения, консервации и реставрации музейных памятников: тезисы III междунар. науч.-практич. конф. – Киев, 2001. – С. 12–15.

Вальков Ф.А. Неорганическая химия. Под ред. проф. А.В. Лапицкого / Ф.А. Вальков. – М: Учпедгиз, 1963. – 484 с.

Воропай Л.М. Физико-химический анализ метода интенсивной промывки археологических экспонатов, выполненных из железа / Л.М. Воропай, Н.В. Смирнова // Проблемы реставрации памятников культуры и искусства в музеях Урала. Материалы II региональной науч.–практической конф., посвященной 10-летию Эрмитажной школы реставрации. – Екатеринбург, 2007. – С. 154–158.

ГОСТ 5272–68 Коррозия металлов. Термины. – Утвержден Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР 23.06.1963 г., дата введения установлена 01.01.1969

Гуляев А. П. Металловедение: Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.

Единые правила организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций. – Утверждены приказом МК РФ от 23.07.2020 № 827.

Калиш М.К. Естественные защитные плёнки на медных сплавах / Калиш М.К. – М.: Металлургия, 1971. – 200с.

Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. Пер. с нем. / Г. Кеше. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с., ил.

Кирьянов А.В. Реставрация археологических предметов / А.В. Кирьянов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 96 с.

Колесникова Н.Н. Биологическая коррозия металлических конструкций и защита от нее. / Н.Н. Колесникова, Луканина Ю.К., А.В. Хватов, А.Н. Лихачев, А.А. Попов, Г.Е. Заиков, Х.С. Абзальдинов // Вестник Казанского технологического университета, Т. 16, № 1. – 2013. – С. 170–174.

Коррозия: Справ.изд. Под ред. Л.Л. Шрайера., Пер. с англ. под ред. д.т.н. В.В. Синявского. /Л.Л. Шрайдер. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.

Кофанова Н.К. Коррозия и защита металлов: Учебное пособие для студентов технических специальностей / Н.К. Кофанова. – Алчевск, 2003. – 181 с.

Малахов А.И. Коррозия и основы гальваностегии. 2-е изд., перераб. и доп. / А.И. Малахов, К.М. Тютина, Т.Е. Цупак. – М: Химия, 1987. – 208 с.

Малахов А.И., Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии: Учебник для машиностроительных техникумов / А.И. Малахов, А.П. Жуков. – М.: Высшая школа, 1978. – 192 с., ил.

Минасян Р.С. Металлообработка в древности и средневековье / Р.С. Минасян. – СПб.: Изд-во Государственного Эрмитажа, 2014 – 472 с.: ил.

Минжулин А.И. Введение в реставрацию металла: Учеб.-метод. пособие / А.И. Минжулин. – Киев, 1992. – 100с.

Нацкий М.В. Изучение причин самопроизвольного растрескивания музейных экспонатов, полученных обработкой давлением из латунных листов / М.В. Нацкий, И.Г. Равич // Культурологический журнал. Электронное периодическое рецензируемое научное издание. – 2021/4(46). – URL: http://cr-journal.ru/rus/journals/558.html&j_id=49 (дата обращения 10.01.2022)

Никитин М.К. Химия в реставрации: Справочник по применению химических материалов для реставрации / М.К. Никитин, Е.П. Мельникова – М.: Химия, 1990. – 304 с.

Очерки по методике технологического исследования, реставрации и консервации древних металлических изделий. Под ред. зав. каф. реставрации и консервации М.В. Фармаковского / М.В. Фармаковский // Известия государственной Академии истории материальной культуры имени Н.Я. Марра, Вып. 130. – М.–Л.: ОГИЗ, 1935. – 121 с.

Плендерлис Г.Дж., Консервация древностей и произведений искусства. Пер. с англ. И.А. Токмаковой, И.П. Мокрецовою и М.Н. Иванова, под общ. ред. д.х.н. С.А. Зайцева / Г. Дж. Плендерлис // Сообщения ВЦНИИЛКР 10–11, Вып. 3. – М.: Советская Россия, 1964. – 176 с.

Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии: Под ред. И.В. Семеновою / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

Тугов И.И. Химия и физика полимеров: Учеб. пособие для вузов / И.И. Тугов, Г.И. Кострыкина. – М.: Химия, 1989. – 432 с.

Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. под ред. А. М. Сухотина / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви. – Л.: Химия, 1989. – Пер. изд., США, 1985. – 456 с.: ил.

Фармаковский М.В. Консервация и реставрация музейных коллекций / М.В. Фармаковский – М.: Красный печатник, 1947. – 144 с.

Федоров Г.Я. Звонкая песть металла: Кн. Для учащихся ст. классов / Г.Я. Федоров. – М.: Просвещение, 1990. – 208 с., ил.

Шемаханская М.С. Металлы и вещи: история. свойства. разрушение. Реставрация / М.С. Шемаханская. – М.: «Индрик», 2015. – 288 с., ил.

Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов (теоретические основы и их практическое приложение): Пер. с англ. под ред. д-ра хим. Наук проф. И.Л. Розенфельда / Ю.Р. Эванс. – М.: Гос. Науч.–тех. Изд-во машиностроительной лит-ры, 1962. – 857 с.

Brinch Madsen H., Nils Hjelm–Hansen. A note on black spots on bronzes / H. Brinch Madsen, Nils Hjelm–Hansen // Science and technology in the service of conservation. Preprints of the contributions to the Washington Congress (3–9 sent. 1982). – Washington, 1982. – P. 125.

Turgoose S. Structure, Composition and Deterioration of Unearthed Iron Objects/ S. Turgoose // Current Problems in The Conservation of Metal Antiquities. – Tokyo, 1993. – P. 35–53.

Cronyn J.M. The Elements of Archaeological Conservation / J.M. Cronyn – L. and NY., 1990. – 326 p.

Horie V. Materials for Conservation. Organic consolidants, adhesives and coatings. Second edition / V. Horie – Oxford, 2010. – P. 489

Knight B. A Review of the Corrosion of Iron from Terrestrial Sites and the Problem of Post-Excavation Corrosion/ B. Knight // The Conservator, 14. – 1990. – P. 37–43.

Scott D.A. Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation / D.A. Scott. – Los Angeles: The J. Paul Getty Trust, 2002. – 515 p.

Scott D.A. Iron and Steel in Art: Corrosion, Colorants, Conservation / D.A. Scott, G. Eggert. – London: Archetype Publications, 2009. – 196 p.

Scott D.A. Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals / D.A. Scott. – Los Angeles: The J. Paul Getty Trust, 1991. – 156 p.

Torraca G., Solubility and solvents for conservation problems. Rome, 1990.

Tylecote R.F. A History of Metallurgy. Second edition / R.F. Tylecote. – L.: Maney, 1992. – 206 p.

Watkinson, D. Degree of Mineralization: Its Significance for the Stability and Treatment of Excavated Ironwork / D. Watkinson // Studies in Conservation 28. 1983. – P. 85–90.

ИНТЕРНЕТ–РЕСУРСЫ

Портал «Все о коррозии» <https://www.okorrozii.com/> (дата обращения 10.01.2022)

Образовательный портал «Якласс» <http://www.yaklass.ru/p/himija/8-9-klass/klassy-neorganicheskikh-veshchestv-14371> (дата обращения 10.01.2022)

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
РАЗДЕЛ I. СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	7
Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛОВ	8
1.1. Типы кристаллических решеток	8
1.2. Аллотропические превращения металлов	10
1.3. Кристаллизация металлов	12
1.4. Строение металлического слитка	13
1.5. Гомогенизирующий (диффузионный) отжиг	16
1.6. Дефекты кристаллов	17
1.7. Пластическое деформирование металла	20
1.8. Рекристаллизация	22
1.9. Рекристаллизационный отжиг	25
1.10. Закалка металла	27
1.11. Отпуск и старение металла	29
Глава 2. СПЛАВЫ МЕТАЛЛОВ	31
2.1. Типы сплавов	31
2.2. Диаграммы состояния сплавов	37
2.3. Кристаллизация сплавов в неравновесных условиях	43
2.4. Связь свойств сплавов с типом диаграмм состояния	46
Глава 3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	49
Глава 4. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	51
4.1. Взаимодействие металлов с простыми веществами-неметаллами	53
4.2. Взаимодействие с водой	55
4.3. Взаимодействие с растворами щелочей	57
4.4. Взаимодействие с кислотами	58
4.5. Взаимодействие с растворами солей	61

Глава 5. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	61
Глава 6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ	64
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	65
РАЗДЕЛ II. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	66
Глава 1. КОРРОЗИЯ, ПАССИВАЦИЯ, ФАКТОРЫ И СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ	68
1.1. Внутренние факторы коррозии	70
1.2. Внешние факторы коррозии	72
1.3. Скорость коррозии	74
1.4. Активная коррозия музейного металла	75
Глава 2. ТИПЫ И ВИДЫ КОРРОЗИИ	77
2.1. Химическая коррозия	78
2.2. Электрохимическая коррозия	81
2.3. Виды коррозии по условиям протекания	84
2.4. Виды коррозии по характеру разрушений (формы коррозии)	92
Глава 3. АРХЕОЛОГИЧЕСКАЯ СОХРАННОСТЬ МУЗЕЙНЫХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ МЕТАЛЛА	97
3.1. Процесс минерализации археологического металла	98
3.2. Активная коррозия археологического металла	100
Глава 4. ЭТНОГРАФИЧЕСКАЯ СОХРАННОСТЬ МУЗЕЙНОГО МЕТАЛЛА	106
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	108
РАЗДЕЛ III. ОБЩАЯ МЕТОДОЛОГИЯ РЕСТАВРАЦИИ МУЗЕЙНЫХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ МЕТАЛЛА	110
Глава 1. ОБЪЕКТЫ РЕСТАВРАЦИОННОГО ВМЕШАТЕЛЬСТВА	111
1.1. Механические повреждения	112
1.2. Загрязнения	114
1.3. Коррозионные образования	116
1.4. Ошибки музейфикации	118
Глава 2. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РЕСТАВРАЦИОННЫХ РАБОТ	122
2.1. Визуальное обследование	123
2.2. Лабораторные исследования	124

2.3. Заключение о состоянии сохранности	132
2.4. Проект реставрационного задания	133
2.5. Реставрационно-консервационные работы	135
2.6. Заполнение отчетно-реставрационной документации	138
2.7. Мониторинг состояния памятника после реставрации	141
Глава 3. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ РЕСТАВРАЦИИ МЕТАЛЛА	142
3.1. Стратегия выбора методов реставрации	143
3.2. Термомеханическая обработка	144
3.3. Механическая очистка и расчистка	145
3.4. Водно-механическая очистка	148
3.5. Химическая, электрохимическая и электролитическая очистка	149
3.6. Аппаратные методы очистки	153
3.7. Стабилизация	157
3.8. Превентивная консервация	160
3.9. Консервация	165
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	171
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	172
ПРИЛОЖЕНИЯ	174
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Периодическая таблица Д.И. Менделеева ...	175
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Таблица растворимости кислот, солей и оснований в воде	176
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Таблица взаимодействия металлов с водой, кислотами и щелочами	177
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Рекомендации реставраторам по работе с химическими реактивами	181
Рекомендации по использованию кислот в реставрации металла	182
Рекомендации по использованию щелочей в реставрации металла	182
Рекомендации по использованию лигандов и хелатов в реставрации металла	183
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Инструкции по технике безопасности	184

Инструкция по технике безопасности при работе с кислотами	184
Инструкция по технике безопасности при работе со щелочами	186
Инструкция по технике безопасности при работе с органическими растворителями	187
ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Выдержки из «Единых правил организации комплектования, учета, хранения и использования музейных предметов и музейных коллекций»	193
ГЛОССАРИЙ	205
ЛИТЕРАТУРА	233
ИНТЕРНЕТ–РЕСУРСЫ	236

*Электронное учебное издание
сетевого распространения*

Буршнева Светлана Георгиевна

РЕСТАВРАЦИЯ МУЗЕЙНОГО МЕТАЛЛА

Основы материаловедения и общая методология

Учебно-методическое пособие

Подписано к использованию 02.09.2022
Формат 60x84 1/16. Гарнитура «Times New Roman».
Усл. печ. л. 14.1. Заказ 19/7.

Издательство Казанского университета

420008, г. Казань, ул. Профессора Нужи́на, 1/37
тел. (843) 233-73-59, 233-73-28