

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ

**Е. Ф. Шайхутдинова<sup>1</sup>, А. Г. Ситдигов<sup>2</sup>, Р. Х. Храмченкова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Казанский национальный исследовательский технический университет  
им. А. Н. Туполева-КАИ, г. Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт археологии им. А. Х. Халикова Академии наук  
Республики Татарстан (ИИ АН РТ), г. Казань, Россия

В статье рассматривается метод химико-термической очистки предметов из железных сплавов от полимерных консервационных покрытий. Проведены сравнительные эксперименты с несколькими химическими реактивами при температурах 185, 200, 210 °С. Разработана технология очистки археологического железа от консервационного покрытия из полимеризованного клея БФ.

**Ключевые слова:** химико-термическая очистка, железный сплав, полимерный клей, консервация, коррозия

## PROCESS DEVELOPMENT OF THERMOCHEMICAL TREATMENT OF ARCHAEOLOGICAL OBJECTS OF IRON MATERIAL

**E. F. Shaykhutdinova<sup>1</sup>, A. G. Sitdikov<sup>2</sup>, R. H. Khrumchenkova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Kazan national research technical university  
named after A. N. Tupolev, Kazan, Russia

<sup>2</sup> Archeology Institute named after A. Kh. Khalikov  
of the Tatarstan Academy of Sciences, Kazan, Russia

This paper presents the method of thermochemical treatment objects from iron alloys from conservation polymer coatings. Comparative experiments with several chemical reagents at temperatures 185, 200, 210 °C. The technology for cleaning of archaeological iron a conservation coating of polymerized butvar-phenolic adhesive.

**Keywords:** thermochemical treatment, iron alloy, butvar-phenolic adhesive, conservation, corrosion

История Болгарской цивилизации насчитывает не одно столетие. В период с VII по XV вв. [1] Волжская Болгария активно развивала земледелие, ремесленное искусство, объекты которого дошли до наших дней и до сих пор находятся в процессе различных археологических раскопок в Болгарах, Биляре и т. д. Реставрация и консервация является единственным методом сохранения найденных памятников истории. Они позволяют не только сохранить, но восстановить визуальный облик объекта культурного назначения. Объекты реставрации представляют собой объекты из различных материалов, в том числе из металлов и сплавов. Область их

применения различна: предметы быта, ювелирные украшения, предметы религиозного назначения, оружие и т. д.

Особую сложность для реставраторов представляют собой объекты из черного металла, т. к. это самый сложный с точки зрения консервации материал.

Низкая коррозионная стойкость изделий из черных металлов приводят к полной или частичной утрате первоначального вида предмета. По влиянию факторов окружающей среды коррозию железа можно разделить на следующие виды [2]:

1. Атмосферная коррозия. Разрушение начинается с окисления железа, т. е. появле-

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ

ния гидроокиси железа. Гидроокись существует в виде альфа и гамма – модификаций, имеющих равную кристаллическую решётку. При избытке кислорода образуется альфа-модификация, при недостатке кислорода или во влажном воздухе гамма-модификация. Железо без примесей других элементов в чистом сухом воздухе хорошо сохраняется. Железная колонна, сооруженная в 310 году в Дели, до настоящего времени не корродирует. Объясняется это тем, что она сделана из очень чистого железа, например, содержание серы в нем всего 0,006 %, кроме того, окружающий воздух не содержит вредных веществ, а также низкая влажность. Особенно опасны для железа хлорсодержащие соли, образующие хлористое и хлорное железо, которые поглощают воду, образуя нестойкие, вымываемые соединения. Как правило, разрушение идет вглубь металла и имеет место точечная коррозия.

2. Почвенная коррозия железа. В почве образуются разнообразные продукты коррозии, которые отличаются по своим механическим свойствам от продуктов атмосферной коррозии. Наиболее часто встречаются следующие соединения: лимонит, сернокислая соль, фосфорнокислая соль, углекислое железо и др. Тот или иной вид и состав продуктов коррозии в большой степени зависит от влажности почвы и состава почвенной влаги. При высокой влажности доступ кислорода меньше, и железо меньше подвергается окислению. Объемные изменения при окислении настолько велики, что редко предмет сохраняется целиком.

3. Морская коррозия. Особенности морской коррозии железных предметов является обрастание кораллами, которое начинается сразу же после попадания предмета в морскую воду. Слой кораллов затрудняет доступ кислорода к поверхности металла, тем самым создавая анаэробные условия, при которых развивается коррозия под действием сульфуроостанавливающих бактерий. Коррозия имеет электрохимический характер.

Разрушение чугуна происходит по типу «графитизации», анодом является структурная составляющая перлит, катодом – графит. С хлором образуются двух- и трехвалентные соединения железа.

Железо особенно чувствительно к изменению внешних условий. После извлечения из почвы состояние предмета резко меняется. Прежде всего, меняется влажность и доступ кислорода к разрушенному металлу, это приводит к резкому увеличению скорости

коррозии. При высыхании металла изменяется состав продуктов коррозии и их плотность, что способствует появлению микро- и макротрещин. Продукты коррозии представляют собой гидроокись железа, в решетку которой включены ионы хлора.

При хранении железных археологических находок на воздухе, относительная влажность которого выше 40 %, хлорид двухвалентного железа вступает в реакцию с водой и кислородом воздуха, окисляется до трехвалентного с образованием соляной кислоты. В результате этого в реакцию вступает сохранившийся металл, одновременно увеличивается растворимость продуктов коррозии. Растворение продуктов коррозии приводит к развитию трещин и ослаблению предмета. Активное разрушение происходит на локальных участках, в которых имеется повышенная концентрация гигроскопичного хлорида. Если первоначальное содержание хлоридов незначительно, то все они могут оказаться связанными с гидроксильными соединениями прежде, чем начнется коррозионный процесс на воздухе. Это приводит к псевдостабильному состоянию. Коррозия в этой случае также развивается, но медленно за счет окисления, например, углекислых и сернистых соединений. При наличии в продуктах коррозии гигроскопичных хлористых соединений разрушение может происходить уже при 20 % относительной влажности [2].

В зависимости от сохранности железные археологические предметы могут быть классифицированы следующим образом [2]:

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

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

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

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

Реставрация объектов из железных сплавов это сложный химический процесс. Особую сложность представляют археологические предметы из железа, законсервированные в полевых условиях до начала 90-х гг. XX в. Технология консервации заключалась в том, что неочищенные от хлоридов и окислов железные предметы покрывались клеем БФ-2, БФ-4, БФ-6 [3].

Клеи БФ представляют собой фенол-формальдегидную смолу и поливинилацеталь или поливинилбутираль, растворённые в этиловом спирте, ацетоне или хлороформе. Это термореактивный однокомпонентный полимеризующийся клей. После горячей полимеризации создаёт малоэластичный шов с термостойкостью до 180 °С. Клей представляет собой густую прозрачную жидкость жёлтого, красного или буро-коричневого цвета. Клей БФ не подвержен гниению и коррозионным воздействиям, стоек к действию атмосферы, воды, масла и бензина.

Клеевые соединения на клеях БФ имеют ограниченную теплостойкость. При 60 °С наблюдается значительное снижение прочности клеевых соединений при испытании на сдвиг и на равномерный отрыв (рисунок 1). Дополнительное нагревание клеевых соединений приводит к повышению их прочности. Так, разрушающее напряжение при сдвиге (при 20 °С) образцов, предварительно

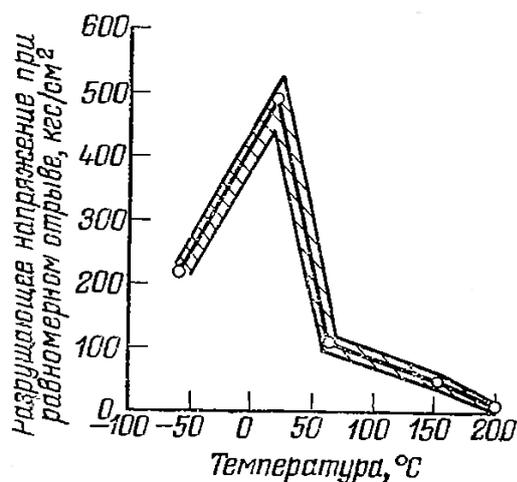


Рисунок 1 – Зависимость прочности при равномерном отрыве клеевых соединений дуралюмина на клее БФ-2 от температурных испытаний

При попытке снятия покрытия из отвержденного клея БФ механическим способом металлическими щетками на полировальном станке фирмы Sotec, покрытие меняло свои физические свойства: из твердого состояние переходило в вязкое. Поэтому очистить объекты только механически не представлялось возможным.

Для того чтобы снизить вязкость клея БФ, понизить прочность и повысить его хрупкость, было принято решение применить химические растворители с нагреванием при температу-

выдержанных в течение 8 суток при различных температурах, возрастает (вследствие дополнительного отверждения клея) при нагревании до 175 °С и лишь при температурах выше 200 °С прочность оказывается ниже исходной (рисунок 2) [4].

В 2012 г. в Лабораторию реставрации по металлу при Музее археологии Института археологии им. А. Х. Халикова АН РТ поступила партия железных предметов из фондов Болгарского государственного историко-архитектурного заповедника, покрытых клеем БФ. Часть объектов сохранилось вполне хорошо, но имелись сколы защитного покрытия клея БФ, т. к. под поверхностью покрытия протекали коррозионные процессы и само покрытие со временем потеряло свою эластичность (рисунок 3). Другие предметы были сильно корродированы, частично разрушены и минерализованы, форма предметов сохранялась только за счет покрытия (рисунок 4).

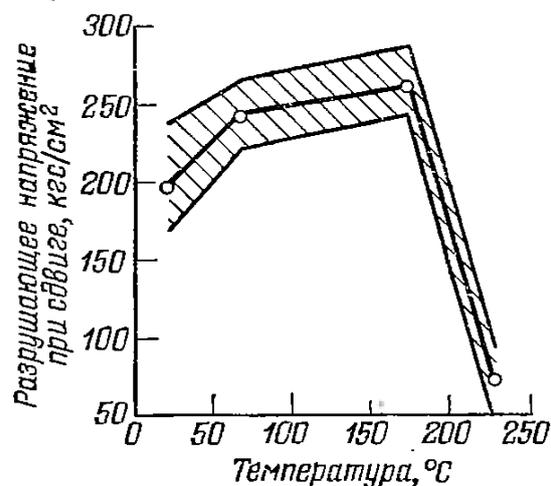


Рисунок 2 – Прочность при сдвиге клеевых соединений дуралюмина на клее БФ-2 (при 20°) после нагревания при различных температурах в течение 192 ч

рах ниже химических превращений продуктов коррозии. Длительное нагревание предмета при высоких температурах без металлического ядра повышает вероятность его разрушения. Следовательно, такая термообработка с целью разрушения пленки из полимеризовавшегося клея БФ, также не актуальна.

Проведено несколько экспериментов с различными растворителями и режимами нагрева. Было применено три растворителя: изопропиловый спирт, технический ацетон и этилацетат.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ  
АРХЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕДМЕТОВ ИЗ ЖЕЛЕЗНЫХ СПЛАВОВ



Рисунок 3 – Мотыга с частичным покрытием полимеризованного клея БФ до реставрации



Рисунок 4 – Пряжка с сохраненным покрытием полимеризованного клея БФ до реставрации

Предметы вымачивались в растворе, затем помещались на 1 сутки в нагревательную печь при температурах 185, 200, 210 °С, или

кипятились в растворителях на водяной бане до полного растворения пленки полимеризованного клея БФ (от нескольких часов, до не-

скольких суток). Предельная температура выбиралась с учетом оптимальности режимов обработки, кроме того учитывалось термическое расширение материала предмета, которое могло привести к его разрушению.

В процессе отработки методик выявились следующие результаты:

1. Изопропиловый спирт проявил себя как слабый растворитель полимеризованного клея БФ. Для того, чтобы разрушить химические связи клея необходимо выдерживать предметы в спирте в течение нескольких суток, что в свою очередь не гарантировало равномерное охрупчивание пленки клея БФ при выше перечисленных температурах, поэтому обработку одного и того же приходилось повторять не менее 2–3 раз. Кипячение в спирте также не привело к равномерному растворению пленки клея.

2. После вымачивания предмета в ацетоне в течение 3 суток и термообработке при выше перечисленных температурах полимеризованная пленка клея БФ охрупчивалась и счищалась металлическими щетками с предмета на полировальном станке, однако разрушение пленки происходило неравномерно. Кипячение в ацетоне показало удовлетворительный результат. Пленка клея растворилась равномерно по всей поверхности предмета через 2–3 часа.

3. Этилацетат сразу же вступал в реакцию с полимеризованной пленкой и позволял счистить ее. Однако, реакция происходила только с поверхностными слоями и приходилось проводить неоднократную химико-механическую обработку каждого предмета. Вымачивание в этилацетате показало хороший результат, пленка клея растворялась в течение 5–10 часов в зависимости от толщины пленки. Однако этилацетат является взрывоопасным веществом и ядом: пары этилацетата раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, при действии на кожу вызывают дерматиты и экземы, предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны 200 мг/м<sup>3</sup>; температура вспышки – 2 °С, температура самовоспламенения – 400 °С, концентрационные пределы взрыва паров в воздухе 2,1–16,8 % (по объему) [5, 6].

4. Кипячение в растворителях экономически не целесообразно, поскольку в процессе происходит его сильное испарение.

Таким образом, наиболее эффективным растворителем полимеризованного клея БФ показал себя этилацетат.

Однако с учетом, его токсичности и взрывоопасности, а также стоимости, возникла необходимость создания растворяющей смеси на основе этилацетата для снижения стоимости реставрационных и опасности работ.

Разработка состава растворителя велась с учетом оптимальности режима работы и качества растворяющего состава. В результате серии опытов состав растворяющей жидкости принял следующий вид: 40 % этилацетата, 30 % ацетона технического, 30 % изопропилового спирта. Предметы вымачивались в данном составе в течение суток, затем в течение суток выдерживались в нагревательной печи при температуре 210 °С. После такой обработки хрупкость пленки полимеризованного клея позволила провести механическую очистку предмета.

Разработанная методика химико-термической очистки археологического железа от консервационного покрытия из полимеризованного клея БФ позволила значительно уменьшить сроки реставрации предметов и сохранить наследие Болгарской цивилизации для дальнейшего изучения и экспонирования.

#### Список литературы

1. Фехнер, М. В. Великие Булгары. Казань. Свияжск [Текст] / М. В. Фехнер. – М.: Искусство, 1978. – 279 с.
2. Шемаханская, М. С. Реставрация металла [Текст]: методич. рекомендации / М. С. Шемаханская. – М.: ВНИИР, 1989. – 108 с.
3. Кирьянов, А. В. Реставрация археологических предметов [Текст] / А. В. Кирьянов. – М.: Академия наук СССР, 1960. – 97 с.
4. Карандашов, Д. А. Синтетические клеи [Текст] / Д. А. Карандашов. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1976. – 504 с.
5. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей [Текст] / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд // Пер. с англ. под ред. Б. И. Соколова. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592с.
6. ГН 2.1.6.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.

**Шайхутдинова Евгения Флюровна**<sup>1</sup> – к.т.н., научный сотрудник; e-mail: eugeh@mail.ru  
**Ситдигов Айрат Габитович**<sup>2</sup> – д.и.н., доцент, директор

**Храмченкова Резида Хавиловна**<sup>2</sup> – к. ф.-м. н., заведующий отделом

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева-КАИ», г. Казань, Россия

<sup>2</sup> Институт археологии им. А. Х. Халикова Академии наук Республики Татарстан, г. Казань, Россия