

Коллектив авторов

**Очерки по методике
технологического
исследования реставрации и
консервации древних
металлических изделий**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
К60

К60 **Коллектив авторов**
Очерки по методике технологического исследования реставрации и консервации древних металлических изделий / Коллектив авторов – М.: Книга по Требованию, 2013. – 119 с.

ISBN 978-5-458-50605-2

ISBN 978-5-458-50605-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

крайности, в других — сохранять их по возможности в близком к естественному виде.

Вторая и, безусловно, самая актуальная и важная сторона дела — это научно-правильная постановка и обоснование техники реставрации и консервации. Вопросами этого рода наука стала заниматься лишь совсем недавно и достигла пока очень немногого. Причиной этому то, что археологическая наука и музейное дело находились до сих пор почти исключительно в руках людей, прошедших школу гуманитарных наук и недостаточно знакомых с методикой естественных наук и лабораторной техникой, а, следовательно, и далеких от всего, что касалось материальной сущности охраняемых и изучаемых предметов. К счастью, в настоящее время правильный путь к изучению именно этой их стороны уже найден. Исследование материалов археологических объектов, процессов, происходящих в них под влиянием различных условий их существования, и вторичных образований позднейшего происхождения сделались объектом научных изысканий на основе сочетания методов естественноисторических наук, в частности технологии, с одной стороны, и, с другой, методов науки исторической. Но работы в области реставрации, носящие преимущественно практический характер, велись до сих пор довольно не систематично, сводки их по отдельным областям пока почти что отсутствуют и лишь в немногих случаях могут быть использованы музееведом и археологом, несмотря на то, что как тому, так и другому теперь уже совершенно необходимо знакомство с состоянием этой молодой, но много обещающей отрасли знания. Учитывая это, Государственная Академия истории материальной культуры им. Н. Я. Марра и выпускает настоящие очерки по методике реставрации и консервации археологических памятников из металлов.

Эти очерки являются переработкой с необходимыми дополнениями и изменениями «Инструкций», выпущенных Академией в период с 1924 по 1927 год и уже давно разошедшихся. Эта переработка, особенно в 1-й главе — «Изделия из железа», такова, что представляет собой по существу соответствующие вопросы заново проработанными с привлечением нового материала, результатов экспериментальной и практической работы Института исторической технологии Академии за последние годы, и освещение некоторых теоретических вопросов. В главе «Изделия из железа» эта работа проведена С. А. Зайцевым и Н. П. Тихоновым. Главы 2-я «Изделия из бронзы, меди и медных сплавов» и 4-я «Изделия из золота, серебра и свинца», составленные по работам Н. Н. Курнакова и В. А. Унковской из прежних «Инструкций», а также глава 3-я «Изделия из олова и оловянная чума», составленная в свое время для тех же «Инструкций» И. А. Гальнбеком, дополнены и заново проредактированы В. П. Данилевским, В. Н. Тихоновым и М. В. Фармаковским.

С этими же целями только что выпущены Государственной Академией истории материальной культуры перевод работы

А. Скотта «Очистка и реставрация музейных экспонатов» и «Очерки по истории техники живописи и технологии красок в древней Руси» В. А. Щавинского.

В этом же плане имеется в виду выпустить еще ряд работ ИИТ по другим областям реставрационного и консервационного дела (ткани, растворители для олиф и т. п.).

Необходимо, однако, оговориться, что при всем этом отнюдь не имеется в виду дать в руки людям, мало подготовленным к точной лабораторной работе, сборники рецептов, безоговорочно применимых на практике. Такое пользование публикуемыми материалами могло бы привести лишь к печальным результатам. Археологические объекты слишком разнообразны, чтобы можно было ожидать даже в будущем выработки каких бы то ни было общих шаблонных схем обращения с ними. Поэтому, кроме общего знакомства со свойствами данного материала, в каждом отдельном случае необходимо еще внимательное изучение индивидуальных особенностей каждого предмета, доступное лишь основательно теоретически и практически подготовленным лабораторным работникам.

Вместе с тем необходимо все же подчеркнуть, что выпускаемые сборники могут и должны сослужить большую службу при разрешении общей задачи необходимости поднятия на новую, высшую ступень — на научных основах — постановки дела реставрации и консервации колоссальных музейных ценностей СССР в интересах лучшей охраны советской музейной социалистической собственности и лучшего изучения их, как памятников материальной культуры, для воссоздания исторического прошлого в общих интересах строительства социализма.

I. Введение

Добытые при раскопках металлические предметы древности от продолжительного лежания в земле всегда бывают покрыты более или менее толстым слоем окисей, различными солями, приставшей к поверхности их земель и пр. Хранить эти предметы в музейных коллекциях в том виде и состоянии, в каком они добыты из раскопок, не рационально по следующим причинам: 1) вторичные образования на поверхности предметов часто значительно изменяют их форму; 2) процессы, происходящие в объекте и разрушающие металл, при хранении в музеях часто не прекращаются, а иногда даже усиливаются и могут привести к полной гибели предмета. Поэтому до включения в музейные коллекции металлические предметы должны подвергнуться специальным операциям очистки и предохранения от дальнейшей порчи. В предохранительных же мерах иногда нуждаются и предметы, не лежавшие в земле или давно из нее извлеченные, в тех случаях, если условия их хранения вредно отозвались на их состоянии.

Процессы окислительные и солеобразовательные обуславливаются одновременным действием влажности и кислорода воздуха при содействии некоторых тел, играющих роль посредников. Окислительное действие сухого воздуха, возможное при высоких температурах, происходит при обыкновенной температуре настолько медленно, что им можно практически пренебречь.¹

Способов очистки металлических предметов предложено много. По методам действия на предметы эти способы разделяются на 1) механические, 2) химические, 3) электрохимические и 4) термические. В большинстве случаев механическая очистка самостоятельно не производится, сопровождая лишь другие способы очистки.

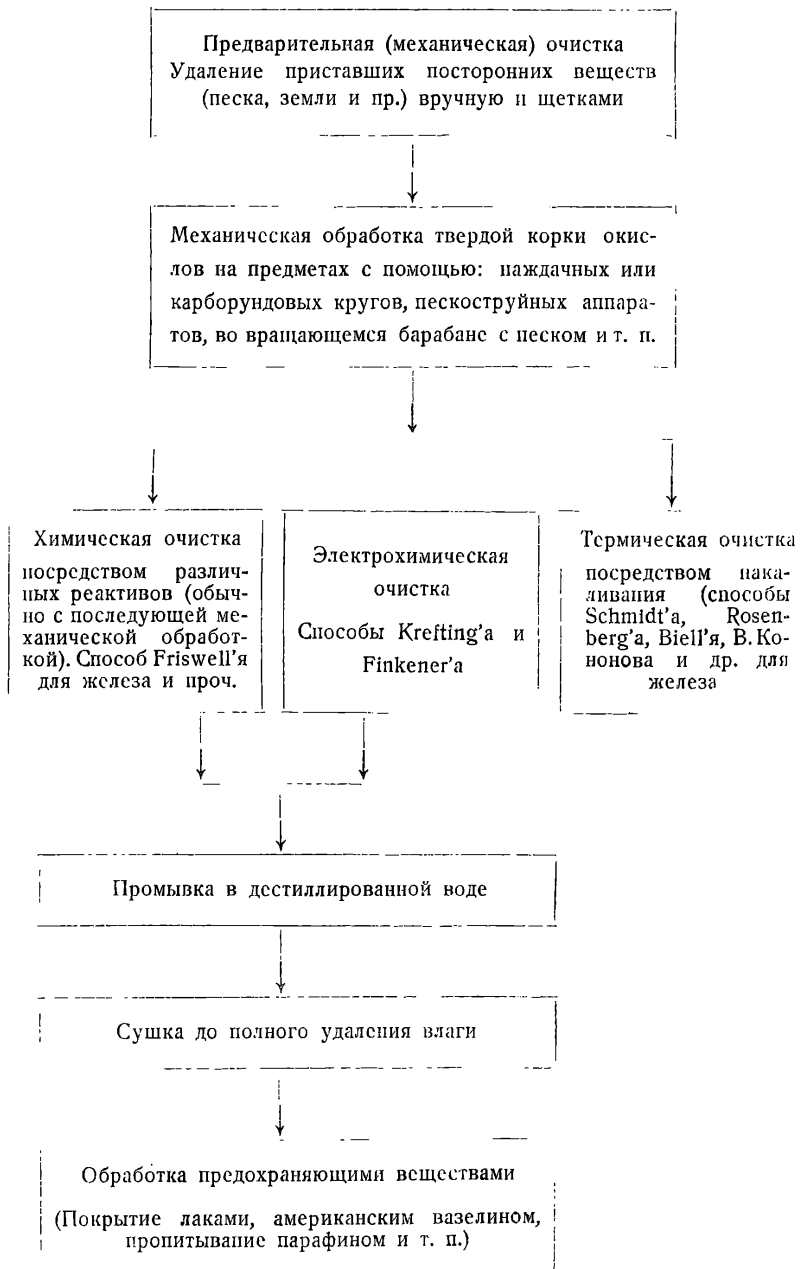
Ход операций по очистке и консервации металлических предметов древности может быть изображен следующей схемой.

¹ Таманн так определяет время, необходимое для получения заметной пленки окислов под действием чистого сухого воздуха при обыкновенной температуре:

для свинца — 90 лет
для меди — 6×10^8 лет
для олова — 36×10^8 лет
для железа — 25×10^{12} лет

(Journal of the Oil and Colour Chemists Association, № 42, December 1923 г., vol. VI. Статья С. R. Evans, «The Corrosion of Metals».)

Очистка и консервация металлических предметов древности



II. Свойства некоторых соединений железа

Ржавление железа — процесс довольно сложный, до сих пор еще не вполне изученный. Сложность эта становится понятною, если принять во внимание многообразие образующихся при этом соединений, а также тел, играющих роль посредников.

С кислородом железо дает три типа соединений: *закись железа* FeO — порошок черного цвета, водным соединением которого является белый гидрат закиси железа Fe(OH)_2 , быстро окисляющийся на воздухе и переходящий в гидрат окиси железа Fe(OH)_3 красновато-бурого цвета, так называемую ржавчину.

Окись железа Fe_2O_3 — красный порошок; водное соединение его — гидрат окиси Fe(OH)_3 .

Закись-окись железа $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, или магнитная окись железа, черного цвета, не изменяющаяся от влаги и воздуха. Получается она от накаливания железа при действии воздуха, водяного пара или угольной кислоты.

Образованием на железных изделиях тонкого слоя типа магнитных окисей в технике пользуются при воронении ружейных стволов, изготовлении кровельного железа по так называемому уральскому способу и пр. с целью предохранить железо от ржавления.

С хлором железо дает два типа соединений: *хлористое железо* FeCl_2 — весьма гигроскопично, расплывается на воздухе, легко растворяется в воде и спирте; *хлорное железо* FeCl_3 — обладает способностью возгоняться. При нагревании на воздухе FeCl_3 частично распадается на окись железа и хлор, во влажном воздухе расплывается, в воде растворяется.

Присутствие обеих форм соединения железа с хлором весьма пагубно отзывается на сохранности железных предметов, способствуя быстрому образованию и распространению процессов ржавления, причем посредствующую роль играют, вероятно, и более сложные соединения — хлорокиси железа.

Как сказано, полученные при раскопках предметы покрыты обычно толстым слоем изменившегося металла, носящим обычно название «патины», а у химика «продуктов коррозии». Таким образом, ржавление железа представляет частный случай коррозии. Под «коррозией» следует понимать группу электрохимических и химических процессов, переводящих металлы и их сплавы в менее стойкие соединения с кислородом, хлором, углекислым газом и т. п. В результате деятельности коррозии металлический предмет не только изменяет свой внешний вид, но и может окончательно погибнуть, превратившись в порошок. Вопрос о природе коррозии настолько важен, что на нем необходимо остановиться подробнее.

III. Внешние проявления коррозии

Почти все металлы, с которыми приходится иметь дело историко-материальной культуры, за исключением золота, подвержены про-

цессу коррозии. Рассмотрим вкратце основные явления, происходящие в них.

На современных вещах, по Эвансу,¹ можно различить два состояния коррозии:

1. Тускнение, или образование на металле прочно держащейся пленки, которая уничтожает прежний блеск и большей частью сопровождается изменением цвета и уменьшением удельного веса; при увеличении толщины пленки она растрескивается, отстает и обнажает металл.

2. Коррозия, или разъедание металла, при котором образующийся на нем продукт держится некрепко. Если этот «продукт коррозии» удалить, то оказывается, что предмет уменьшился в весе.

На древних объектах эти оба процесса протекают совместно, и коррозионная губчатая масса часто наблюдается или в виде плотной, хорошо сопротивляющейся действию атмосферы поверхности, или она оказывается пронизанной новообразованиями в виде мелких кристаллов, проникающих под слой патины и ее уничтожающих.

Люкас для железа и бронзы устанавливает на древних объектах четыре состояния: тусклость, легкую коррозию, сильную коррозию и полное отсутствие металла, в зависимости от чего и выбирают способы их обработки.

Rosenberg² разделяет найденные железные предметы древности по степени их сохранности на следующие группы:

А. Найденные в земле предметы, не подвергшиеся действию огня:

а) с металлической сердцевиной, покрытые толстым слоем ржавчины, поверхности которой не вполне точно сохраняют первоначальную форму предмета;

б) без металлической сердцевины, часто полые.

Б. Найденные в земле предметы, подвергшиеся действию огня:

а) покрытые неповрежденным слоем закали-о-киси, которая сохраняет форму предмета и имеет гладкую поверхность красновато-серо-черного цвета, при хорошо сохранившемся металле;

б) со слоем закали-о-киси, который местами нарушен; предмет частично или вполне деформирован; металл не вполне превращен в окислы;

в) со слоем закали-о-киси, который местами нарушен; предмет частично или вполне деформирован, без металлической сердцевины.

В. Предметы, найденные в жидкой почве (болото), имеющей кислую реакцию:

а) железные предметы с пористым черно-бурым или черным слоем гидрата окиси железа, частично с гладкой поверхностью, которая передает первоначальную форму предмета;

¹ Эванс, Коррозия металлов, 1932 г.

² G. Rosenberg, *Antiquités en fer et en bronze*, Копенгаген, 1917 г., стр. 11.

б) с металлическим блеском, поверхность которых более или менее подверглась изменению (разъедена).

Г. Предметы, найденные в пресной воде или сточных водах:

а) с металлической сердцевинной, покрытые слоем ржавчины от бурого до коричневого цвета;

б) без металлической сердцевины.

IV. Данные из истории изучения коррозии

Мы укажем вкратце на старые попытки объяснения коррозии. В. Аустин ¹ в 1788 г. указал, что вода при процессе коррозии становится щелочной, ошибочно относя эту щелочность к аммиаку, что повторил и Шевалье ² в 1828 г.

Халь ³ в 1819 г. отмечает, что железо не ржавеет в воде, без свободного кислорода, но Деви ⁴ (1824 г.) доказал, что морская вода и без наличия свободного кислорода действует на медь. Оба они считали, что двуокись углерода имеет большое влияние на ржавление железа.

Анонимный автор ⁵ (1819 г., предполагают, что это был Тенар) высказывает предположение об электрохимическом процессе ржавления. Малле ⁶ и Фарадей ⁷ развили эту теорию. Основная гипотеза коррозии металлов, как окислительного процесса, постепенно стала изучаться детально, что привело к ряду отдельных мнений, часто противоречащих друг другу. Отметим основные из них, как их излагает Эванс («Коррозия металлов»). ⁸

1. Кислотная теория коррозии.—В 1871 г. Кальвер ⁹ высказал гипотезу, по которой двуокись углерода является основным фактором ржавления железа. Крум Браун ¹⁰ отметил, что в присутствии извести железо не ржавеет, так как она связывает углекислоту. Браун предполагает, что реакция идет по схеме: углекислота, вступая в реакцию с железом, дает растворимый феррокарбонат, который затем окисляется в нерастворимый гидрат окиси железа, угольная кислота освобождается и снова вступает в соединение с новым материалом, и процесс идет таким образом до полного окисления материала.

Мунди ¹¹ и Фрейнд ¹² считали, что и другие кислоты (как сернистая) действуют аналогично двуокиси углерода.

¹ J. W. Austin, Philos. Transactions, 78 (1788), стр. 379.

² A. Chévalier, Poggendorf Ann. f. Phys. u. Chem., 14 (1828), стр. 147.

³ M. Hall, Journal. R. Institute (1819), стр. 55.

⁴ H. Davy, Philos. Transactions, 7 (1824), стр. 153.

⁵ Annals Chem.-Phys. (1819), стр. 40.

⁶ R. Mallet, Brit. Assoc. Rep., 11 (1838), стр. 253.

⁷ M. Faraday, Experimental Researchs in Electr., 7 (1838), стр. 253.

⁸ U. R. Evans, The corrosion of Metals, London, 2 edit., 1926 г., русский перевод 1932 г.

⁹ F. C. Calvert, Chem. News, 23 (1871), стр. 98.

¹⁰ A. Crum Brown, Journ. Iron & Steel Ins. (1888), II, стр. 129.

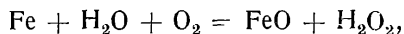
¹¹ G. T. Moondy, Transactions Chem. Soc., 89 (1906), стр. 720.

¹² J. A. Freind, Journal Iron and Steel Institute, 77 (1908), II, стр. 5.

В дальнейшем эта теория перешла в теорию коррозии окисленной водой.

2. Теория коррозии окисленной водой (пероксидная теория).—Траубе¹ показал, что перекись водорода образуется при медленном окислении металлов, особенно с цинком и свинцом.

Дунстан и его сотрудники² предполагали, что образование коррозии железа идет двумя этапами, сперва образуется закись железа и перекись водорода:



затем часть перекиси идет на преобразование закиси железа в окись, другая половина окисляет следующую порцию. Но, как показали работы Мунди,³ чистая нейтральная перекись водорода не окисляет железа.

3. Коллоидная теория.—Фрейнд⁴ в 1921 г. высказал предположение, что коррозия может возникнуть в присутствии гидрата коллоидального железа, действующего как катализатор, переводящий железо из окисного состояния в закисное. Полезно отметить, что им же доказано, что органические коллоиды, как желатина, сильно замедляют коррозию.⁵

4. Электрохимическая теория. — Исходя из электрохимической теории, ржавление железа объясняют образованием местных гальванических элементов на поверхности металла. Витней⁶ и Кэшмен⁷ вернулись к идее Тенара, Малле и Фарадея и применили теорию Нернста к этому случаю. Первоначально они предполагали, что железо обладает стремлением растворяться в чистой воде, получая эту возможность лишь при соприкосновении с другим металлом, имеющим меньшую упругость растворения; при концентрации водородных ионов, делающих раствор кислым, железо начинает ржаветь, а на другом металле начинает выделяться водород. Если же концентрация водородных ионов не доходит до этой степени, то коррозия замедляется. В то же время водород поляризует второй металл. При наличии же деполяризатора, как кислород, немедленно связывающегося с водородом, возможна коррозия почти в нейтральной воде. Установление факта, что наличие кислорода необходимо для непрерывного электрохимического действия воды на железо, было большим шагом вперед в понимании хода процесса. Техническое железо как современное, так и древнее, не является химически чистым, а должно рассматриваться как соединение Fe с различными

¹ M. Traube, *Berichte Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 15 (1882), стр. 244.

² W. R. Dunstan, *Engineering*, 69 (1900), стр. 724; W. R. Dunstan, Towett and E. Guiding, *Trans. Chem. Soc.*, 87 (1905), стр. 1548.

³ G. T. Moondy, *Trans. Chem. Soc.*, 89 (1906), стр. 729.

⁴ J. A. N. Freind, *Trans. Chem. Soc.*, 119 (1921), стр. 932.

⁵ J. A. N. Freind and R. H. Vallance, *Trans. Chem. Soc.*, 121 (1922), стр. 466.

⁶ W. R. Whitney, *Journal of the American Chemical Society*, 25 (1903), стр. 394.

⁷ A. S. Cushman, U. S. Dep. Agr. (Office of Public Roads), *Bullet.* 30 (1907)

примесями: углеродом, кремнием, марганцем, фосфором, серой и другими веществами, попадающими в него из железных руд. При соприкосновении железа с водой, в состав которой входит кислород, между элементами металла возникают местные электрические токи. Вода разлагается; в случае, когда железо является анодом, оно сильно разъедается, в то время как более благородные примеси в нем окажутся катодом, и на них будут возникать ионы водорода.

Железо, соединяясь с кислородом, дает ржавчину, которая вследствие своей пористой структуры сгущает газы воздуха и способствует дальнейшему процессу. Раз начавшийся процесс продолжается дальше до полного перехода металла в окисленное состояние.

В 1830 г. Марианини¹ наблюдал, что если погрузить два цинковых электрода в воду, а затем вытащить один из них на воздух, получается мгновенный электрический ток. Таким образом, и без наличия двух металлов возможно получить ток за счет неодинаковой концентрации кислорода в различных точках металла.

Варбург² и акад. Кистяковский³ установили, что при изменении концентрации кислорода возникает ток, могущий вызвать появление коррозии.

В 1916 г. Астон⁴ указал, что влажная ржавчина ускоряет ржавление не только потому, что служит контактным катодным материалом, а также и благодаря тому, что она, играя роль пористой стенки, защищает глубже лежащие частицы металла от прямого доступа кислорода. Железо, покрытое ржавчиной, представляет положительный полюс, т. е. электрод для коррозии, которая и может поэтому появиться в местах, наиболее недоступных для кислорода. Электрические токи, возникающие между различными частями металлического предмета, находящегося во влажном месте, таким образом, возникают или за счет разницы напряжений при контакте между гетерогенными проводниками, или благодаря разнице концентрации кислорода.

5. Фильмовая теория коррозии. — По теории академика В. А. Кистяковского, поверхность металла на воздухе, содержащем влагу, приобретает пленку или фильм окислов. Для различных металлов строение этой пленки различно, начиная от тончайшего молекулярного адсорбционного слоя и кончая толстым слоем окислов для легко окисляющихся металлов. Ни одна поверхность, даже благородных металлов, не бывает вполне чистой металлической. При благородных металлах это — слой адсорбированного кислорода, на менее благородных — окисная пленка.

После образования такой пленки собственно и начинается ржавление. По В. А. Кистяковскому,⁵ образование «аморфной стекловид

¹ E. Marianini, *Annales de Chimie et de Physiques*, 45 (1830), стр. 40.

² E. Warburg, *Annales de Phys. Chemie*, 38 (1889), стр. 321.

³ W. Kistiakowsky, *Zeitschr. Elektrochem.*, 14 (1908), стр. 113.

⁴ J. Aston, *Trans. Amer. Electrochem. Society*, 29 (1916), стр. 449.

⁵ Цитируем по С. Погодину и Е. Дырмонт, *Ржавление и предохранение железа*, 1933 г., стр. 33.

ной пленки, покрывающей плотным слоем железо и проводящей гальванический ток, является предварительной стадией процесса ржавления. Затем только начинается собственно ржавление с разрушением этой пленки кристаллизацией с дальнейшим оголением металлического железа. В сухом воздухе процесс ржавления совершается крайне медленно, ибо он сводится к кристаллизации пленки, т. е. к распространению кристаллического состояния от центров кристаллизации и к появлению новых центров кристаллизации. Во влажном воздухе поверхность железа, покрываясь слоем электролита, находится качественно в тех же условиях, как и при погружении металла в электролит. В последнем случае к механическому разрушению пленки (за счет процесса ее кристаллизации) присоединяется работа местных токов, отчасти разрушающая пленку и создающая благоприятные условия для образования большого числа новых кристаллизационных центров, из которых опять-таки распространяется ржавление».

Мы не имеем возможности останавливаться на колоссальной литературе, посвященной научным и техническим исследованиям коррозии. На них тратятся большие средства и силы. Но сложность и запутанность вопроса до сих пор не позволяет еще прийти к окончательным выводам. Само собой разумеется, что все эти работы имеют научный или, вернее, специально технический интерес, главным образом с точки зрения сохранения современных металлов. Изучение музейного материала было недостаточно глубоким и эмпирическим. Данных об экспериментах, поставленных в большом масштабе об изучении условий хранения, в литературе не имеется.

Вполне понятно, что музейная техника не располагает такими средствами и силами, как промышленность, а кроме того до последнего времени музеи просто не ставили перед собой этих практических вопросов, связанных с методикой реставрации и консервации. Лишь очень недавно, в связи с работами Ратгена в Германии, Скотта в Британском музее, Лукаса в Каире, Финка, Эльриджа и Никольса в Америке над музейными объектами начался новый период изучения их на основе научно обоснованных данных.

Лаборатория реставрации и консервации Института исторической технологии Гос. Академии истории материальной культуры также начала систематическое изучение металла. Институту ведутся большие работы по анализам древних бронз, служащие основанием для дальнейших работ по борьбе с коррозиями на музейном материале. В этом отношении работа над исследованием коррозии, конечно, могла бы ограничиться рамками тех условий, в которых находится объект при музейном хранении. Но параллельно с этим в музеи поступают вещи из раскопок в сильно коррозированном виде или очищавшиеся чисто механическим или грубо химическим путем и снова быстро начинающие покрываться коррозией. Требуется точно знать, как протекал процесс коррозии; возникает необходимость в установлении химическим анализом состава продуктов коррозии. Во многих случаях образовавшийся налет или