

Čiščenje in konserviranje kovinastih predmetov iz NOB

Konservacija kovinastih predmetov zahteva poseben študij. Kovine spre-mene obliko in izgube lastnosti zaradi korozije in zaradi tvorbe mineralnih inkrustov. Te spremembe povzročata vrsta kemičnih in elektrokemičnih reakcij. Hitrost razkroja predmeta je odvisna od narave kovine in od pogojev, v katerih je bila. Korozijo moremo ustaviti. Zato moramo odkriti in odstraniti njene povzročitelje. Povzročitelj je lahko vlaga, često pa so prisotni aktivni elementi, kakor klor, ki vstopa v kemično reakcijo s kovino.

Kakor je hitrost razkroja odvisna od narave kovine, tako je tudi način obdelave odvisen od narave kovine in od stanja predmeta. Enako je odvisna od teh dveh faktorjev stopnja nadaljnje obstojnosti.

Za določitev postopka, po katerem bomo predmet obravnavali v labo-ratoriju, je najvažnejša fizikalna preiskava. Pomagamo si z lečo, če je potrebno tudi z iglo, pri železnih predmetih naredimo magnetno preiskavo. Ocenimo debelino in razvrstitev plasti inkrustov, ugotovimo prisotnost napisov in okra-skov. Kadar je kovinasti predmet zelo korodiran, preiskujemo z rentgenskimi žarki ali z izotopi. Včasih pa ravno mineralni sloji čuvajo kovinaste predmete pred nadaljnji korozijskimi spremembami. Toda to ni vedno zanesljivo.

Korozijo delno pospešuje kislost zemlje, ki vsebuje topne soli. Soli v pri-sotnosti vlage prevajajo elektriko. Kovinska korozija je elektrokemičen pojav. Moč električnega toka, ki ga prevaja rjasta kovina, lahko merimo in po njej sklepamo na količino korozije.

Kovine, ki so bile zakopane v zemlji, in so že rjaste, imajo porozno površino, ki zelo lahko zadržuje soli. Sloje teh soli imenujemo inkrusti, predmetu dajejo posebno patino. Če je predmet še nadalje izpostavljen vlagi in kisiku, začne te soli na novo reagirati. Poškodba se širi, posledica je preluknjanje površine in predmet je resno izmaličen. Tvorijo se novi in novi minerali. Včasih rastejo minerali na račun kovinske skorje, včasih se njihova rast ustavi in ustvarijo enotno in obstojno plast, ki zaščiti kovino pred nadaljnjo spremembo. Na muzejskih predmetih moramo to plast, ki ima posebno patino, očuvati, ker nam patina izdaja starost predmeta in ima tudi estetsko vrednost. Patine imajo neprecenljivo vrednost za zbiratelja. Ne moremo jih pa vedno obdržati, ker so nevarne za ponovno korozijo. Ponovno začete korozije pa ne moremo zaustaviti, ne da bi predmet izgubil star površinski videz.

Ni pa rečeno, da se predmeti kvarijo samo tedaj, kadar so zakopani v zemlji. Že vlaga in kisik zadostujeta, da kovinski predmeti, ki so v hiši, po-temne. Na površini se je ustvarila plast kovinskega oksida. V industrijski atmosferi kovinski predmeti reagirajo s svojo površino z žveplenimi plini in tvorijo kovinske sulfide, poznane po svoji motnosti. Zmaličenje zaradi oksidov in sulfidov pa je samo površinsko in obdelava takih predmetov ni težka.

Kovinska korozija je elektrokemični pojav. Elektrokemični pojav nastane, kadar prevodna raztopina soli spravi v stik dve neenaki kovini.

Ti elementi so pravzaprav bistvo enostavne galvanske celice. V teh pogojih prvenstveno korodira manj žlahtna kovina, in sicer tako dolgo, dokler je v električnem kontaktu z žlahtnejšo kovino; žlahtnejša kovina vedno preživi manj žlahtno. Preživi jo zaradi tako imenovane katodne zaščite. Ravno zaradi pojavov pri različnih parih kovin so prišli do zaključka, da so kovine razvrščene po svoji žlahtnosti v vrsto od zlata navzdol preko srebra, bakra, svinca, cinka ter železa. Kovina, ki je nižja v vrsti, je vedno žrtev višje kovine, če ju elektrolit spravlja v stik. Elektrokemični redukciji je podvržena tudi zlitina. Bron (zlitina bakra z nekaterimi drugimi kovinami) hitreje razpada, kakor pa baker sam. V muzejski praksi je nešteto primerov, da je žlahtna kovina ostala, nežlahtna pa je popolnoma razpadla.

Iz tega sledi, da imajo kovine različne električne napetosti. Tudi na površini iste kovine z različno površinsko poroznostjo in koncentracijo soli, to je elektrolitov, lahko teče električni tok. Tudi to vodi k elektrolitični obliki razpada. Tako razlagajo najbolj katastrofalne oblike korozije železa in drugih kovin v slani vodi.

Kovinski cink je najnižja kovina v elektronapetostni vrsti. Zato lahko cink uporabljamo v posebni obliki v laboratoriju za obdelavo kovinskih predmetov, ki so izmaličeni zaradi korozije. Ta metoda se imenuje elektrokemična redukcija.

Redukcijske metode

1. Elektrokemična redukcija

Pri standardni metodi uporabljajo cink in kavstično sodo. Pri procesu, ki se vrši v železni ali emajlirani posodi, je bistveno važna toplota. Toplota pospešuje kemično reakcijo in tako precej hitro dosežemo zadovoljive rezultate. Kovinski cink uporabljamo v obliki zrn, prahu ali cinkove volne, ki jo ovijemo okoli predmeta. Kavstično sodo raztopimo v vodi. Raztopino uporabljamo kot elektrolit. Koncentracija raztopine ne sme biti manjša kot 10%. Kadar je raztopina že izrabljena in proces še ni končan, dodamo še sode do 20% raztopine. Bolje pa je, da izrabljeno raztopino izmenjamo in uporabljamo 10%.

Metoda postopka

Kovinasti predmet zakopljemo v cinkov prah ali zavijemo v cinkovo volno, položimo v železno korito in prelijemo s kavstično sodo. Tekočina vre eno uro. Medtem dolivamo destilirano vodo, da obdržimo primerno raztopino. Bolje je, da grejemo na parni kopeli. Med postopkom se obloga inkrustov na kovini zmehta in zrahlja, da jo s krtačenjem lahko odstranimo. Če kovinska površina ni popolnoma čista, ponovimo redukcijo s svežim cinkom in svežo kavstično sodo. Ne smemo pustiti niti sledi umazanije, kajti prej ali pozneje neizogibno ponovno izbruhne korozija.

Priporočljivo je, da tako obdelani predmet damo še v elektrolitsko redukcijo, kar olajša odstranitev zadnje sledi soli in skrajša tudi čas izpiranja.

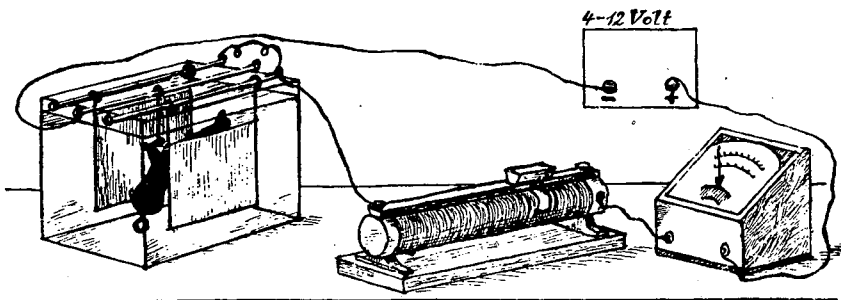
Elektrokemična redukcija dovoljuje več postopkov:

Ako je predmet obložen z apnom ali kredo skupno s kovinskimi oksidi, bomo uporabljali 10% žvepleno kislino namesto kavstične sode. Reakcija bo tako napredovala hitreje in pravilneje. Kjer je potrebna samo lokalna obdelava, namažemo rjasta mesta s cinkovo pasto in žvepleno kislino.

2. Elektrolitična redukcija

Elektrolitično redukcijo opravljamo z električnim tokom. Negativna elektroda je rjast kovinasti predmet, pozitivna elektroda je plošča nerjavečega jekla, elektrolit pa kavstična soda. Metodo imenujemo kratko elektroliza.

Električni tok lahko dovajamo iz akumulatorja ali iz električnega omrežja. Električno napetost zmanjšamo na 12 voltov, ali kolikor je potrebno, in tok usmerimo. Jakost toka se med procesom spreminja glede na to, kako se zmanjšuje sloj na predmetu. Za elektrolizo uporabljamo okoli 10 % kavstično sodo kot elektrolit in 2 anodi iz nerjavečega jekla. Anodi sta v razdalji nekaj centimetrov obešeni vsaka na eni strani katode. Sprva je upor inkrustov velik, po eni uri ali več pa nam večja jakost toka pove, da je upor sloja padel. Jakost toka izravnamo s povečanjem zunanjšega upora. Jakost toka mora biti približno 10 amperov na dm^2 površine predmeta, ki ga čistimo.



Prpriava za elektrolitično redukcijo

Metoda postopka

Stekleno posodo napolnimo do primerne višine s 5 % kavstično sodo. Preko posode so položene medeninaste palice, na katerih vise bakrene žice z elektrodami. Predmet, ki ga čistimo, je obešen na negativni pol, železni anodi sta zvezani med seboj in priključeni preko ampermetra in premikajočega se upora na pozitivni pol.

Čas redukcije rjastega predmeta je odvisen od narave sloja. Skrajšamo ga s tem, da predmet med procesom večkrat vzamemo ven, ga skrtačimo in brusimo. Medtem ko jemljemo predmet iz posode, mora tok teči. Nikakor pa ne smemo predmeta pustiti v posodi, ko tok teče, ker lahko kovinska nečistoča, ki je v elektrolitu, obloži predmet. Elektrolit mora biti vedno čist, da se ta kovinska nečistoča med procesom ne izloči na predmetu, ki ga čistimo. Zelo nevaren je svinec. Svinec v elektrolitu odkrijemo z žvepleno kislino. Majhno količino elektrolita vlijemo v epruveto in dodamo razredčeno žvepleno kislino. Ako dobimo belo oborino svinčevega sulfata, pomeni, da je elektrolit zamazan s svincem. Svinec moramo odstraniti ali pa naliti svež elektrolit.

Kemična metoda

Za čiščenje železa in jekla so zelo primerne kemične metode. Kemikalije izpremene v vodi netopne sloje v topne in jih potem lahko odstranimo. Za kemikalije uporabljamo razne kisline ne prevelike koncentracije. Kislinam dodamo inhibitorje, to je snovi, ki zaščitijo zdravo kovino pred napadom kislin. Kislina deluje le na rjo.

Izpiranje

Po očiščevalnih postopkih, ko so odstranjeni inkrusti, ostane na površini kovin blato kovinskih oksidov in kovinskega praha. Kovinski prah vsebuje tudi kloride, ki so zelo nevarni. Blato odstranimo s predmeta s krtačenjem v tekoči vodi. Očiščena kovinska površina je mikroporozna, obnaša se kakor masa mikrokapilarnih cevi. Te kapilarne cevi zadržujejo ostanke kloridov. Kloride moramo vse odstraniti. Ako predmete dobro ne izperemo, ostanejo kloridi v porah v zadostni količini, da povzročijo v poznejšem času nov izbruh korozije.

Metodo izpiranja je raziskal R. M. Organ. Priporoča, da izpiramo menjaje z vročo in mrzlo destilirano vodo. Gretje povzroča, da se plin in tekočina v kapilarah razširita in delno zapustita kovino. Hlajenje pa povzroča, da kapilare vsrkajo, čisto destilirano vodo.

Standardno analizo glede kloridov naredimo s srebrovim nitratom (AgNO_3). Izpiralno vodo, ki jo preiskujemo, pustimo nekaj časa v dotiku s predmetom. Nato izvedemo analizo pod naslednjimi standardnimi pogoji: Vzamemo 10 ml izpiralne vode, jo izlijemo v visok, ozek cilindar in dodamo nekaj kapljic razredčene solitrne kisline (HNO_3), valj zamašimo in dobro premešamo. Tekočina je čista. Nato pa dodamo nekaj kapljic srebrovega nitrata (17 g raztopljenega v litru destilirane vode) in premešamo. Čez nekaj časa opazimo, da tekočina opalescira. Nastal je srebrov klorid (AgCl). To je dokaz, da so prisotni kloridi. Na ta način lahko odkrijemo 1 del klorida na milijon delov raztopine.

Sušenje

Imamo več načinov sušenja. Najbolj preprost način je gretje v peči pri 105°C . Predmeti pa lahko dobe v peči zopet oksidni film. Temu se izognemo, da sušimo v vakuumskem sušilniku. Porozen material moramo neprimerno dalje sušiti nego material z gladko površino.

Sušenje lahko pospešimo s tem, da potegnemo predmet skozi kopel acetona in ga položimo v vakuumski sušilnik, iz katerega smo izsesali zrak. V vakuumskem sušilniku shranjujemo predmete do tedaj, ko jih zaščitimo z zaščitnim sredstvom pred ponovno korozijo.

Pri čiščenju rjastih predmetov ne pridejo v poštev samo kemijske metode, ampak prav tako mehanične, katerih namen je, olajšati akcijo kemikalijam. Najbolj pomembne mehanične metode so brušenje, krtačenje in peskanje.

Muzej narodne osvoboditve hrani ogromno orožja iz narodnoosvobodilne borbe, zato je zanj najvažnejše vprašanje, kako konservirati železo in jeklo. Konservacija železa in jekla dela konservatorjem velike preglavice zaradi različnih in kompliciranih oksidativnih produktov. Železo korodira zelo hitro, korozijski produkti so grdi, obstaja nevarnost, da se predmeti zmaličijo in nabreknejo.

Kisik v prisotnosti vlage reagira z železom in ustvari rjo. Ime izhaja iz karakteristične oranžne in rdeče barve, ki je prvi produkt rje. Rja obstaja najprej kot fero in ferihidroksid, pri nadaljnji oksidaciji pa nastane trdovratni železov oksid (Fe_3O_4), ki sestoji iz fero in ferioksida ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4$). Ta železov oksid imenujejo magnetit in je zelo obstojen in trdovraten pri čiščenju.

V prisotnosti soli, ki delujejo kot elektroliti, se rjasto železo obnaša kot številni majhni galvanski členi. V prisotnosti kuhinjske soli (NaCl) se anodni del raztopi, tvoreč železov klorid (FeCl_2), medtem ko katodni del celice postaja

alkaličen, tvoreč NaOH. Na katodi se nabira vodik (H_2), ki ovira prehod električnemu toku in s tem se korozija ustavlja. Vodik ustvarja film (plinasto plast) okoli katode. V prisotnosti kisika (O_2) pa se film vodika zmanjšuje, ker se vodik in kisik vežeta v vodo, ali v vodikov peroksid. Elektrolitska reakcija se neprestano nadaljuje zaradi medsebojne reakcije železovega klorida in natrijevega luga v kuhinjsko sol ($NaCl$), ki se tako vedno obnavlja.

Ne razbija pa samo kisik filma katodnega vodika, ki zaustavlja elektrokemično reakcijo. Ako je železni predmet zakopan v glinasti zemlji, ki vsebuje sulfate, rjavi zaradi delovanja posebnih bakterij. Te bakterije delujejo na dva načina: 1. reducirajo sulfate v sulfide. Sulfidi reagirajo z železom v železov sulfid; 2. bakterije razbijajo vodikov film, omogočajo s tem nadaljevanje elektrokemične reakcije in korozija napreduje. V obeh primerih je železo pokrito s črno skorjo železovega sulfida. Ako tako poškodovane predmete obdelujemo s kislinami, se osvobaja vodikov žveplec (H_2S), ki ima značilen duh po pokvarjenih jajcih.

Po daljših preiskavah in poskusih smo se v muzeju odločili, da so za čiščenje in konservacijo orožja in ostalih železnih predmetov iz narodno-osvobodilne borbe, ki so bili dalj časa zakopani v zemlji, najprimernejši naslednji postopki: kemične metode čiščenja, elektrolitska metoda, povezana z mehaničnim obdelovanjem. Za zaščitno sredstvo smo izbrali čebelji vosek.

Rjasto kovino potopimo v leseno korito, prevlečeno s polivinilom, v kopel 10 % žveplene kisline (H_2SO_4). Že po kratkem času nastopi reakcija, kar spoznamo po izhajanju mehurčkov. Žveplena kislina deluje na železov oksid in izloča se železov sulfat. Železov sulfat je bel prah in se useda na dno. Zaradi razpada železovega sulfida se izloča tudi vodikov žveplec. Imamo več raztopin žveplene kisline. Prva raztopina kisline je brez inhibitorja, da bolj energično načne rjasto kovino. V tej raztopini pustimo predmet nekaj ur. Nato pa ga položimo v 10 % žvepleno kislino z inhibitorjem. Inhibitor je tiiosečnina ($CS[NH_2]_2$). Tiiosečnine dodamo 3 g na liter žveplene kisline. Inhibitor čuva zdravo kovino pred napadom žveplene kisline. V tej drugi raztopini ostane predmet po več dni. Imeli smo primere, da so močno zarjaveli predmeti bili izpostavljeni delovanju žveplene kisline po 14 pa tudi že 16 dni. Na kovini se nabira črno blato oksidov in ostalih spojin, ki jih moramo vsak dan odstraniti z izpiranjem v tekoči vodi. Ako se po čiščenju pokaže najmanjši rjast madež, vrnemo predmet ponovno v kopel. Šele ko je zares popolnoma očiščen rje, ga temeljito izperemo, prekuhamo v 2 % raztopini luga in zopet izperemo v tekoči vodi. Razpad kovine bi se lahko nadaljeval, če bi ostale v majhnih kapilarah le sledi rje. Zato po tem kemičnem procesu izvršimo še elektrolitsko redukcijo. Uporabljamo že prej opisan način in opremo. Temu procesu sledi zopet temeljito izpiranje s tekočo vodo in nazadnje še z destilirano vodo.

Ako je tako očiščeno kovino sušili in pripravljali za dokončno obdelavo, bi med sušenjem zopet nastal film železovega oksida. Zato damo po izpiranju še mokro kovino v 3 % fosforno kislino (H_3PO_4). Tu jo pustimo dan ali dva. Fosforna kislina reagira v zadostni meri z železom, če je segreta na okoli 25° C. Na površini železa nastane neaktiven film ferifosfata. Ta film preprečuje, da bi ponovno nastal železov oksid. Predmet lahko sedaj brez skrbi sušimo. Tako obdelan kovinasti predmet pa ni dovolj zaščiteno pred nadaljnjo korozijo. Prevleči ga moramo z elastično zaščitno snovjo. Zaradi sestave železnih predmetov, ki jih hrani Muzej narodne osvoboditve in zaradi atmosfere, v kateri so ti predmeti, je primernejši čebelji vosek. Kovino potopimo v vroč raztopljen

vosek v pločevinastem koritu. Ako je predmet majhen, ga že predhodno razgrejemo, vročega vtaknemo v vosek in nato v vosku ohladimo. Ako je pa predmet velik, da ga ni mogoče prej segreti, ga dalj časa kuhamo v vosku, da se temeljito preparira. Tudi tega pustimo, da se v vosku ohladi. Pri ohlajevanju kapilare vsrkajo vosek. Na ta način so vsi delci zaščiteni in škodljivi reagenti ne morejo nikjer napasti. Preparirani predmet zdrgnemo z laneno krpo in odstranimo odvečni vosek. S tem je konservatorjevo delo končano in predmet vzame v svojo oskrbo muzejski kustos.

Prve poskuse konservacije kovinskih predmetov smo naredili novembra 1956. Predmeti so bili obdelani na prej opisani način, očiščeni so bili kemično in zaščiteni z voskom. Nato so bili ti predmeti izpostavljeni dežju in prekomerni vlagi v zaprtem prostoru skoraj eno leto. Kljub neugodnim klimatskim pogojem rja ni ponovno napadla kovine. Zato smo začeli s tem načinom konservacije. Prve predmete smo konservirali v jeseni l. 1957. Konservirani predmeti so razstavljeni v prostorih, kjer so klimatski pogoji slabi (prekomerna vlaga), kljub temu rja ne izbruhne vnovič.

Literatura:

M. V. Farmakovski: Konserviranje in restavriranje muzejskih zbirk, ciklostiran prevod, Zagreb 1949.

B. V. Nekrasov: Anorganska kemija, Beograd 1947.

Rudolf Berce: *Archaeologia Austriaca*, zvezek 18, 1955.

H. J. Plenderleith: *The Conservation of Antiquities and works of Art*, London 1956.