УДК 627.257; 628.147.22; 903; 1.2., 9.902.3.(34); 904 https://doi.org/10.52967/3007-6528.2024.2.331.337
МРНТИ 13.51.09

Защита и укрепление реставрируемых железных изделий

© 2024 г. Ахметкалиев Р.Б., Алтынбеков К., Досаева Д.К.
Key words: *rusting, iron, restoration, protective compound*
Түйін сөздер: *тоттану, темір, қалпына келтіру, қорғаныс құрамы*
Ключевые слова: *ржавление, железо, реставрация, защитный состав*

R. Akhmetkaliev[1], K. Altynbekov[1] and D. Dossayeva[2]*
[1]Scientific and restoration laboratory "Ostrov Krym", Almaty, Kazakhstan
[2]National Museum of the Republic of Kazakhstan, Astana, Kazakhstan
**Corresponding author*

Protection and strengthening of restorable iron products

In this study, the issues of iron corrosion, the influence of various external factors, and impurities in iron on the development of corrosion were examined. The causes leading to corrosion, such as humidity, temperature, environmental composition, and contact with aggressive substances that promote corrosion, were analyzed. The work provides a detailed description of the mechanisms underlying the formation of corrosion, starting from the surface of the object to changes in its structure, which lead to distortion of shape and the formation of new growths that give a false impression of the object's original form. The methods of protecting and reinforcing iron artifacts subject to conservation and restoration were explored. Experiments were conducted with corrosion inhibitors and their effects on various forms of rust, revealing interactions between them that influence the final outcome of iron object protection. Based on the obtained data, the authors developed a protective compound, which was successfully tested on trial objects and later on historical artifacts. Particular attention was paid to the practical aspects of protecting and reinforcing iron objects susceptible to corrosion. The application of the compound allowed for the stabilization of degraded iron and the halting of corrosion processes.
Citation: Akhmetkaliev, R., Altynbekov, K., Dossayeva, D. 2024. Protection and strengthening of restorable iron products. *Margulan readings–2024.* In 2 vol. Vol. 2. Pp. 331–337 (in Russian).

Р.Б. Ахметқалиев[1], Қ. Алтынбеков[1], Д.Қ. Досаева[2]*
[1]»Остров Крым» ғылыми-қалпына келтіру зертханасы, Алматы қ., Казақстан
[2]Қазақстан Республикасының Ұлттық музейі, Астана қ., Казақстан
**корреспондент авторы*

Қалпына келтірілетін темір бұйымдарды қорғау және нығайту

Бұл мақалада темірдің тоттану мәселелері, темірдегі әртүрлі сыртқы факторлар мен қоспалардың коррозияның дамуына тигізетін әсері зерттелген. Ылғалдылық, температура, қоршаған ортаның құрамы және агрессивті заттармен жанасу сияқты коррозияға әкелетін себептер анықталған. Коррозияның пайда болу тетіктері жан-жақты сипатталып, объектінің бетінен бастап оның құрылымдық өзгерістеріне дейінгі процестер қарастырылған. Бұл өзгерістер зат пішінінің бұрмалануына және жалған әсер беретін жаңа қақтың пайда болуына себеп болады. Консервация мен реставрацияға жататын темір бұйымдарды қорғау және нығайту әдістері қарастырылды. Коррозияны тежегіштерді қолдану және олардың тоттанудың әртүрлі формаларына тигізетін әсерін байқау тәжірибелері жүргізіліп, темір объектілерді қорғаудың түпкілікті нәтижесіне әсер ететін өзара әрекеттесулері анықталды. Алынған мәліметтер негізінде авторлар қорғаныс құрамын жасап, оны тәжірибелік объектілерде сәтті сынақтан өткізіп, кейін тарихи артефактілерге қолданған. Коррозияға ұшыраған темір бұйымдарды қорғау мен нығайту ісінің тәжірибелік аспектілеріне баса назар аударылды. Қорғаныс құрамын қолдану деградацияланған темірді нығайтып, коррозиялық процестерді тоқтатуға мүмкіндік берді.

Сілтеме: Ахметқалиев Р.Б., Алтынбеков Қ., Досаева Д.Қ. 2024. Қалпына келтірілетін темір бұйымдарды қорғау және нығайту. *Марғұлан оқулары–2024.* 2 том. 2-т. 331–337-бб. (Орысша).

Р.Б. Ахметкалиев*[1], *К. Алтынбеков*[1], *Д.К. Досаева*[2]
[1]Научно-реставрационная лаборатория «Остров Крым», г. Алматы, Казахстан
[2]Национальный музей Республики Казахстан, г. Астана, Казахстан
**автор-корреспондент*

Защита и укрепление реставрируемых железных изделий

В работе изучены вопросы ржавления железа, влияние различных внешних факторов и примесей в железе на развитие коррозии; причины, приводящие к коррозии, такие как влажность, температура, состав окружающей среды и контакт с агрессивными веществами, которые способствуют развитию коррозии. В работе подробно описаны механизмы, лежащие в основе образования коррозии, начиная с поверхности объекта и до изменения его структуры, что вызывает искажение формы, новые наросты, которые дают ложное представление о форме предмета. Рассмотрены пути защиты и укрепления железных изделий, подлежащих консервации и реставрации. Проведены эксперименты с ингибиторами коррозии и их влиянием на различные формы ржавления, выявлены взаимодействия между ними, влияющие на конечный результат защиты железных объектов. Авторами на основании полученных данных создан защитный состав, успешно апробированный на пробных объектах, затем и на исторических артефактах. Особое внимание уделено практическим аспектам защиты и укрепления железных изделий, подверженных коррозии. Применение состава позволило укрепить деградированное железо и остановить коррозионные процессы.
Цитирование: Ахметқалиев Р.Б., Алтынбеков К., Досаева Д.К. 2024. Защита и укрепление реставрируемых железных изделий. *Маргулановские чтения–2024.* В 2-х т. Т. 2. С. 331–337.

Введение

Грунт окружающий археологический объект, за долгий период накапливает в себе различные вещества, минералы, хлориды, продукты перегноя, включая талые воды и т.п. Все это способствует возникновению коррозии и её прогрессированию под воздействием разных факторов. Ржавление на железном изделии представляет собой образование красновато-коричневого налёта на поверхности под воздействием влаги в течение длительного периода времени, кислорода, и различных соединений, содержащихся в грунте, образует шелушащееся и рыхлое вещество. Как отмечено в классических исследованиях [Прикладная электрохимия 1975: 552] взаимодействие железа с влагой и кислородом приводит к образованию незащищённых оксидных слоёв, что требует применения дополнительных мер защиты. Дополнительное исследование по адсорбционным процессам в дисперсных системах показало, что адсорбция играет решающую роль в стабилизации поверхностных слоёв ржавчины, что положительно влияет на эффективность защитных покрытий [Akhmetkaliev 2017: 10–12].

На поверхности железа ржавчина является чешуйчатой и рыхлой, не обеспечивает пассивной защиты основного железа, в отличие от образования патины на медных поверхностях, так коррозия представляет собой переход атомов из кристаллической решетки металла в соединение с какими-либо компонентами среды. При этом уменьшается масса металла, и изменяются (обычно ухудшаются) многие из его свойств, например его прочностные характеристики, происходит разрушение металла [Антропов 1975: 485]. Для того, чтобы защитить дальнейшее разрушение предмета, необходимо принять ряд мер, одной из которых является укрепление с последующей стабилизацией.

Материалы и методы

Методика исследования

Ржавление железа и стали является наиболее распространённым примером коррозии металлов. Совместное воздействие воздуха и воды и просто влаги в воздухе на железо вызывает его ржавление. Ржавчина состоит из гидратированного оксида железа, поэтому химическая формула ржавчины – **Fe2O3.xH2O**. Вообще состав продуктов ржавления не всегда одинаков и зависит от условий, в которых происходит коррозия [Мухин 2004: 30]. Следующая реакция может примерно охарактеризовать его образование: ***4Fe + 3O2 + 2xH2O → 2Fe2O3.xH2.***

Коррозия начинается чаще всего на поверхности металлических изделий и постепенно проникает внутрь [Цыбульская и др. 2012: 23]. Ржавчина состоит из гидратированного оксида железа (III) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ и гидроксида железа FeO(OH), $Fe(OH)_3$. Поверхность железа сначала ржавеет в присутствии влажного воздуха, и на поверхности осаждается слой гидратированного оксида железа (ржавчина). Этот слой тонкий и пористый и, если он станет слишком толстым, то может отпасть. Самые нижние слои железа подвергаются воздействию окружающей среды, вызывая их ржавление. Железо со временем теряет свою прочность по мере продолжения процесса.

Общий термин «ржавчина» применяется для определения оксидов железа, больше относится к красным оксидам, образующимся в процессе реакции железа с кислородом в присутствии воды или влажного воздуха. Другой формой ржавчины является продукт, образующийся в ходе реакции железа с хлором при отсутствии кислорода, и называется зелёной ржавчиной.

Ржавлению железа способствуют многие факторы, в т. ч. количество влаги в воздухе и кислотность pH окружающей среды. Наличие воды в окружающей среде при отсутствии воздуха ограничивает коррозию железа. Более распространённой причиной ржавления является воздействие дождя. Как указывается в фундаментальных трудах [Розенфельд, Жигалова 1966: 347], структурные дефекты на поверхности железных изделий создают условия для локализованного воздействия окружающей среды, что способствует ускорению коррозии.

Описание материала

Присутствие в воде различных солей ускоряет ржавление железа. Многие ионы в солёной воде ускоряют процесс разрушения железа посредством химических реакций. Это хорошо видно при сравнении железных изделий, находившихся в грунте и на открытом воздухе. Наличие примесей различных металлов в железе ускоряет его ржавление, поэтому чистое железо ржавеет медленнее. В любой железной руде имеются примеси других металлов. В древности не существовало достаточно совершенных технологий подготовки руды к процессу плавления и быстрое ржавление древнего железа является вполне допустимым. Размеры железного предмета также влияют на скорость его разрушения, особенно наличие дефектов из-за процесса плавки и формования изделия. Наличие дефектов на железном изделии создают основу для воздействия окружающей среды на металл. Образование их при формовании железного изделия также имело место в древних технологиях. Процесс литья и формования железных изделий под давлением появился гораздо позднее.

Чтобы уберечь железные вещи от коррозии, используются различные методы. Для защиты от попадания воздуха и воды в большинстве случаев требуется чем-либо накрыть железную деталь. Покрытие поверхности железа краской предотвращает попадание воздуха и влаги на предмет, предотвращая образование коррозии. Покрытие поверхности железа слоем смазки или масла создает защитный слой, при котором воздух и влага не соприкасаются с ним, также предотвращая коррозию. Ржавление железа можно предотвратить путём легирования, добавлением в железный сплав легирующих добавок. При этом образуется нержавеющая сталь, которая невосприимчива

к ржавчине, но она слишком дорогая, чтобы её можно было использовать в больших количествах. Используется также лужение – это покрытие железа оловом.

Олово нетоксично, и его реакционная способность ниже, чем у железа. В результате, нанесение тонкого гальванического покрытия из металлического олова на изделия из железа послужило защитой от коррозии – лужение предотвращает ржавление.

Нанесение эмали, эмалирование – это высокотемпературная процедура, которая включает вплавление стеклянной крошки в металлическую основу. Эмалирование предотвращает ржавление железа [Мухин 2004: 56]. Гальванизация или цинкование защищает от коррозии изделия, подверженные воздействию чрезмерной влажности. Цинкование – это метод нанесения тонкого слоя цинка на сталь и железо для предотвращения образования ржавчины. Оцинкованное железо – это железо, покрытое цинком. Цинк более реакционноспособен, чем железо, поэтому в присутствии влаги он взаимодействует с кислородом, образуя невидимый слой оксида цинка, который защищает от дальнейшей коррозии. Если цинковое покрытие на изделиях из оцинкованного железа нарушено, они остаются свободными от ржавчины. Поскольку цинк более реакционноспособен, чем железо. Нанесение гальванических покрытий – это ещё один метод защиты изделий от коррозии. В ходе этой процедуры на железо наносятся металлы, не подверженные коррозии, включая олово, никель и хром.

Ржавление является вредным процессом для различных изделий, изготовленных из железа, поскольку оно делает их слабыми и сокращает срок службы. По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию [Федорченко 2009: 7]. Применительно к археологическим находкам ржавление железа приводит к утрате первоначального вида изделия, изменяется масса и объём, иногда происходит полное разрушение предмета. Для сохранения и реставрации железных археологических находок [Алтынбеков и др. 2020] необходимо точно оценить степень деградации материала. Далее надо остановить дальнейшее ржавление железа и приступать к его реставрации.

Результаты

Коррозионный процесс часто оказывается типичным электрохимическим процессом. Например, наиболее распространенная атмосферная коррозия, протекает в тонких пленках электролитов, которые возникают на поверхности металлов в результате адсорбции [Ахметкалиев 2019], конденсации или прямого попадания воды и растворения в ней коррозионно-активных газов и солей (03, SO3, NO, NaCl и др.) [Дамаскин, Петрий 1978]. На изделии, подвергнутом деформации, ускоряется окисление в его начальной стадии, а растягивающие напряжения увеличивают возможность протекания местной, в частности межкристаллитной коррозии. Так же большей возможности окисления защитных пленок подвержены неровные поверхности, а также увеличение микрогетерогенности окисной пленки на этих поверхностях, что ухудшает её защитные свойства [Жук 1976: 140].

Нами разработан состав для защиты и укрепления археологического железа на основе кремния, полимеров и ингибиторов коррозии, и технология его применения с использованием физических методов воздействия.

Для защиты от попадания воздуха и воды необходимо герметично изолировать изделие от действия окружающей среды. Применяемое для этой цели покрытие должно иметь прочное сцепление с железной поверхностью, и компоненты покрытия также должны иметь прочное сцепление между собой. Для прекращения начавшейся реакции коррозии в составе покрытия должен быть ингибитор коррозии. Используемое покрытие должно иметь также достаточную

механическую прочность. В некоторых случаях удаление ржавчины не представляется возможным и для сохранения формы и размеров изделия возникает необходимость укреплять изделие вместе с ржавчиной. Разработанная нами технология позволяет укрепить поверхностную ржавчину, преобразовать её в единую структуру, прочно связанную между собой и с основой железного изделия. Ингибитор коррозии в составе покрытия обеспечивает прекращение дальнейшего ржавления железа.

Указанные требования к покрытию могут быть реализованы применением физических методов обработки после нанесения покрытия на поверхность железа с соблюдением требуемых условий обработки.

Обсуждение

Путём ультразвуковой обработки можно значительно увеличить прочность сцепления покрытия с основой. При данном методе происходит частичное микродробление частиц покрытия и частиц поверхности, куда нанесено покрытие. Далее происходит их смешение и образуется состав, содержащий элементы покрытия и поверхности в обоих слоях. Это будет способствовать увеличению сцепления покрытия с поверхностью, изоляции железа от внешних воздействий и лучшему его сохранению. Осуществить можно инфракрасной обработкой (ИК-обработка) покрытия, где электромагнитное излучение (длина волны) равна 3–10 микрометров, образуется невидимое излучение. При работе с инфракрасным излучением следует соблюдать технику безопасности: следить, чтобы лучи не попадали на человека, использовать защитные очки, т. к. лучи отрицательно влияют на зрение. Хорошо использовать кабинки, в которые можно без труда поместить предмет и источник ИК излучения, изолировав от человека на период воздействия.

При ИК обработке происходит увеличение прочности сцепления покрытия с основой, которое связано со следующими процессами: световое давление, хоть и слабое, но имеет значение;

1 давление газов испарения растворителя и спиртовая декомпрессия при герметичной упаковке;
2 градиент температуры в этом же направлении;
3 градиент концентрации покрытия в этом же направлении;
4 действие растворителя из покрытия как поверхностно-активное вещество.

ИК-обработка как вынужденное колебание проникающих веществ в сочетании с пунктами 1–5 будут способствовать проникновению покрытия в основу и их прочной связи.

Выводы

В работе экспериментально изучены вопросы, связанные с ржавлением железа, рассмотрено влияние различных внешних факторов на этот процесс и возможные пути защиты и укрепления реставрируемых железных изделий. Результатом исследований стало создание уникального защитного состава, который был первоначально протестирован на пробных неценных объектах, а затем успешно применён на артефактах.

Нами разработан и предлагается для применения защитный состав, который позволяет укрепить деградированное железное изделие, остановить дальнейшее его разрушение. Данный состав продемонстрировал высокую эффективность в укреплении деградированных железных изделий. Работа вносит значительный вклад в область консервации и реставрации железных объектов, предлагая новые подходы к их сохранению и обеспечению долговечности.

ЛИТЕРАТУРА

1 *Алтынбеков К., Ахметкалиев Р., Чарлина Л.* Научно-реставрационная лаборатория «Остров Крым»: опыт сотрудничества с археологами // Мәдени мұра. 2020. № 1 (22). С. 90–96.

2 *Антропов Л.И*. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.

3 *Ахметкалиев Р.Б.* Образование композитного материала при пропитке пористых археологических изделий // Высшая школа Казахстана. 2019. № 2 (1). С. 159–163.

4 *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А*. Основы теоретической электрохимии. М.: Высшая школа, 1978. 240 с.

5 *Жук Н.П*. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

6 *Мухин В.А* Коррозия и защита металлов. Учеб.-метод. пособие. Омск: Омский гос. ун-т, 2004. 112 с.

7 Прикладная электрохимия (учебник) / Р.И. Агладзе, Н.Т. Гофман, Н.Т. Кудрявцев, Л.Л. Кузьмин, А.П. Томилов; под общ. ред. Н.Т. Кудрявцева. М.: Химия, 1975. 552 с.

8 *Розенфельд И.Л., Жигалова К.Л.* Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1966. 347 с.

9 *Федорченко В.И.* Коррозия металлов: учеб. пособие. Оренбург: Оренбургский гос. ун-т, 2009. 127 с.

10 *Цыбульская О.Н., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А., Чириков А.Ю., Никитин Ю.Г.* Коррозионные разрушения археологического железа и методы его стабилизации // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. С. 23–31.

11 *Akhmetkaliev R.* Adsorption processes in disperse systems // European Research: Innovation in Science, Education and Technology. 2017. No. 8 (31). Pp. 10–12.

REFERENCES

1 Altynbekov, K., Akhmetkaliev, R., Charlina L. 2020. In *Madeni mura (Cultural heritage)* 1 (22), 90–96 (in Russian).

2 Antropov, L. I. 1975. *Teoreticheskaya elektrokhimiya (Theoretical electrochemistry).* Moscow: “Vysshaya Shkola” Publ. (in Russian).

3 Akhmetkaliev, R. B. 2019. In *Vysshaya shkola Kazahstana. (Higher School of Kazakhstan)* 2 (1), 159–163 (in Russian).

4 Damaskin, B. B., Petriy, O. A. 1978. Osnovy teoreticheskoy elektrokhimii (Fundamentals of theoretical electrochemistry). Moscow: “Vysshaya Shkola” Publ. (in Russian).

5 Zhuk, N. P. 1976. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov (Course on the theory of corrosion and protection of metals). Moscow: “Metallurgy” (in Russian).

6 Mukhin, V. A. 2004. Korroziya i zashchita metallov (Corrosion and protection of metals). Omsk: Omsk State University (in Russian).

7 Kudryavtseva, N. T. (ed.). 1975. Prikladnaya elektrokhimiya (Applied electrochemistry) / Agladze, R. I., Goffman, N. T., Kudryavtsev, N. T., Kuzmin, L. L., Tomilov, A. P. Moscow: “Chemistry” Publ. (in Russian).

8 Rosenfeld, I. L., Zhigalova, K. L. 1966. *Uskorennyye metody korrozionnykh ispytaniy metallov (Accelerated methods of corrosion testing of metals)*. Moscow: “Metallurgy” Publ. (in Russian).

9 Fedorchenko, V. I. 2009. *Korroziya metallov (Corrosion of metals).* Orenburg: Orenburg State University (in Russian).

10 Tsybulskaya, O. N., Buravlev, I. Y., Yudakov, A. A., Chirikov, A. Y., Nikitin, Y. 2012. In Vestnik DVO RAN (Vestnik of the Far East branch of the RAS) 5, 23–31 (in Russian).

11 Akhmetkaliev, R. B. 2017. In *European Research: Innovation in Science, Education and Technology* 8 (31), 10–12 (in English).

About the Authors

Akhmetkaliev Ryskali – Candidate of Chemical Sciences, Chemical technologist, Scientific and restoration laboratory “Ostrov Krym”, Almaty, Kazakhstan.
ORCID: 0000-0002-4787-937X E-mail: arb-1977@mail.ru

Altynbekov Kyrym – director, Scientific and restoration laboratory “Ostrov Krym”, Almaty, Kazakhstan.
ORCID: 0000-0002-9697-8681 E-mail: tengri05@mail.ru

Dossayeva Dana – Head of the Conservation and Restoration Service, National Museum of the Republic of Kazakhstan, Astana, Kazakhstan.
ORCID: 0000-0002-0383-935X E-mail: danatengri@gmail.com

Авторлар туралы мәліметтер

Ахметқалиев Рысқали Бақтыкерейұлы – химия ғылымдарының кандидаты, химик-технолог, "Остров Крым" ғылыми-қалпына келтіру зертханасы, Алматы қ., Қазақстан

Алтынбеков Қырым – директор, "Остров Крым" ғылыми-қалпына келтіру зертханасы, Алматы қ., Қазақстан

Досаева Дана Қырымқызы – консервациялау және реставрациялау қызметінің басшысы, Қазақстан Республикасы Ұлттық музейі, Астана қ., Қазақстан

Сведения об авторах

Ахметкалиев Рыскали Бактыгереевич – кандидат химических наук, химик-технолог, Научно-реставрационная лаборатория «Остров Крым», г. Алматы, Казахстан

Алтынбеков Крым – директор, Научно-реставрационная лаборатория «Остров Крым», г. Алматы, Казахстан

Досаева Дана Кырымовна – руководитель службы консервации и реставрации, Национальный музей Республики Казахстан, г. Астана, Казахстан

Мүдделер қақтығысы туралы ақпаратты ашу. Авторлар мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді. /
Раскрытие информации о конфликте интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. /
Disclosure of conflict of interest information. The authors claim no conflict of interest.
Мақала туралы ақпарат / Информация о статье / Information about the article.
Редакцияға түсті / Поступила в редакцию / Entered the editorial office: 18.03.2024.
Жариялауға қабылданды / Принята к публикации / Accepted for publication: 18.04.2024.
Авторлар жұмысқа бірдей үлес қосты. / Авторы внесли равноценный вклад в работу. /
The authors have made an equal contribution to the work.