

KOLEKCJONER WALCZY Z KOROZJĄ

Część II

W jednym z poprzednich numerów naszego miesięcznika omówiliśmy sprawy związane z konserwacją wyrobów stalowych i miedzianych. Teraz omówimy walkę z korozją atakującą inne pospolite metale.

Zaczynamy od srebra

Metaliczne srebro ma dwóch groźnych wrogów. Są nimi związki siarki i chloru. Pierwsze z nich działają z reguły w powietrzu zaś drugie – w wodzie i ziemi. Nieustanny rozkład substancji białkowych dostarcza stale atmosfery siarkowodoru, H_2S . Również ludzka działalność, jak spalanie gazu, jazda samochodem, nie mówiąc już o czynnych zakładach chemicznych, wzbogacają atmosferę w H_2S . O tym, jak srebro jest wrażliwe na działanie siarki, możemy się łatwo przekonać, kładąc kawałek gumy na świeżo oczyszczonej powierzchni srebra. Już po paru godzinach na srebrze pojawiają się ciemne plamy.

Po paru latach srebrne przedmioty pokrywają się ciemnymi nalotami siarczanu srebra Ag_2S . Z kolei takie same przedmioty leżące długo w ziemi stykają się z roztworami chlorków i na srebrze tworzy się gruba, rogowata, szaro-brunatna warstwa chlorku srebra $AgCl$. Zczerniały puchar, taca czy lichtarz dadzą się łatwo oczyścić, a przy tym produkty korozji nie zmieniają ich kształtu czy rysunku, natomiast korozja chlorkowa zaciera kontury wyrobu, czyni nieczytelnym rysunek, zniekształca szczegóły faktur.

Usunięcie produktów korozji chlorkowej bez naruszania podłoża jest bardzo trudne i żmudne. Stosuje się tu moczenie i szcztokowanie. Do rozmiękczenia i częściowego rozpuszczenia chlorku srebra stosuje się 15% wodny roztwór tiosiarczanu amonu lub tiomocznika. Moczenie i okresowe szcztokowanie prowadzimy tak długo, aż odsłonięte zostanie metaliczne podłoże. W przypadku przedmiotów srebrnych zczerniałych, pokrytych siarczkami, trzeba postępować bardzo ostrożnie, aby nie zniszczyć efektów dekoracyjnych. Pamiętajmy bowiem, że czarna patyna chroni doskonale srebro

przed dalszymi atakami korozji, a ponadto bywa ona i wytwarzana celowo. Czerni w zagłębieniach, reliefach czy na ażurach czyni je bardziej plastycznymi, wydobywa niejako i eksponuje samą formę. Konieczne jest więc zastanowienie się, czy i w jakim miejscu, czarna patyna musi pozostać.

Oczyszczanie srebra z produktów korozji siarkowej prowadzimy metodą chemiczną, elektrochemiczną lub mechaniczną.

Z metod chemicznych możemy polecić kąpiel w 5% wodnym roztworze amoniaku lub w 20% roztworze tiomocznika z dodatkiem amoniaku.

Gdy srebrny przedmiot pokrywa bardzo gruba, ciemna warstewka, a jednocześnie wyrób jest silnie profilowany lub ażurowy, co uniemożliwia stosowanie metody mechanicznej, zalecana jest metoda elektrochemiczna. W tym celu oczyszczony i odtuszczonego przedmiot łączymy drutem z blachą aluminiową i całość zanurzamy do roztworu zawierającego w jednym litrze wody:

30 g wodorotlenku sodu $NaOH$,

30 g węglanu sodu Na_2CO_3 .

Wskutek zachodzących reakcji elektrochemicznych czarne naloty ulegają rozpuszczeniu. Kąpiel przedmiotu połączanego z blachą aluminiową trwa tak długo, aż zginą ostatnie ciemne plamy. Oczyszczony przedmiot płucze się dokładnie wodą, suszy i zakonserwowuje.

Do mechanicznego czyszczenia zczerniałego srebra godna polecenia jest papka otrzymana przez zarobienie amoniakiem mialkiej, przesianej kredy. Do papki tej do-

Srebrna moneta sprzed II wojny światowej. Połowa monety oczyszczona chemicznie z produktów korozji.





Srebrna cukiernica i popielniczka w 6 miesięcy po oczyszczeniu. Cukiernica nie była pasywowana, popielniczka – pasywowana

daje się parę kropli detergentu, np. płynu Ludwik. Tak uzyskaną papką za pomocą flaneli czyści się wyroby srebrne. Metoda ta jest prosta i skuteczna, a ponadto srebro ulega jeszcze mechanicznemu wypolerowaniu.

Oczyszczone srebrne wyroby, w celu ich zabezpieczenia przed czernieniem, poddaje się zabiegowi pasywacji. Polega ona na wytworzeniu bardzo cienkiej, niewidocznej, lecz chemicznie bardzo odpornej, pasywnej warstewki chromianowej. Czyste i odłuszczone acetonem srebrne wyroby zanurza się na 10–15 sekund do wodnego roztworu o składzie:

a) 5 g dwuchromianu sodu lub potasu w 1 litrze wody, lub

b) 0,5 g trójtlenku chromu (bezwodnik kwasu chromowego) w 1 litrze wody.

Następnie przedmiot płucze się dokładnie wodą i suszy.

Parę słów o ołowiu

Przez wiele wieków ołów służył do wyrobu kul i śrutu myśliwskiego, a również do produkcji różnych artykułów technicznych. Z ołowiu więc odlewane były ciężarki, obciążniki, zaś z blachy ołowianej zwijano rury. W zwykłych warunkach atmosferycznych ołów pokrywa się szarym nalotem tlen-

ku. Gdy wilgotność powietrza jest duża, na powierzchni ołowiu tworzy się zwarta warstewka węglanów. Oba typy produktów korozji chronią metal przed dalszym zniszczeniem. Skoro jednak ołów znajduje się w atmosferze miejskiej czy przemysłowej, bogatej w produkty kwaśne, wówczas powstaje szkodliwy, biały, proszkowaty, zasadowy węglan ołowiu, nie chroniący już metalu podłoża. Tak zaatakowane wyroby ołowiane trzeba koniecznie oczyścić, aby powstrzymać dalsze żniwo korozji.

W tym celu, po wstępnym umyciu przedmiotów ołowianych gorącą wodą, szczoteczką i mydłem, zanurzamy je w 6% roztworze kwasu solnego, HCl. Nastąpi wtedy dosyć gwałtowna reakcja rozpuszczania się zasadowego węglanu ołowianego, czemu towarzyszy obfite wydzielanie się dwutlenku węgla, CO_2 . Po ustaniu burzliwej reakcji przedmiot trzymamy w roztworze kwasu solnego jeszcze 15 minut, po czym dokładnie płuczemy, gotujemy w wodzie destylowanej i przenosimy na 2 godziny do 10% wodnego roztworu octanu amonu. Roztwór ten ma za zadanie usunięcie z powierzchni ołowiu nierozpuszczonego w kwasie solnym dwutlenku ołowiu.

Po 2-godzinnej kąpieli przedmiot dokładnie płuczemy wodą, suszymy i poddajemy konserwacji.

O cynie i zarazie cynowej

Chociaż cyna jest jednym z najdawniej znanych metali, a od wieków wykonywano z niej naczynia i różne ozdoby, to jednak do naszych czasów przechowały się zaledwie nieliczne eksponaty wykonane z cyny. Wrogiem, który na przestrzeni wieków zniszczył na świecie większość wyrobów cynowych, jest tzw. zaraza cynowa. Gdy zjawia się, wyrób cynowy poczyna nagle przemieniać się w kupkę szarego proszku. Co gorsza – gdy proces ten już się rozpocznie, praktycznie biorąc, jesteśmy zupełnie bezradni, gdyż ani zwalczać, ani zahamować go jeszcze nie potrafimy. Natomiast zdrowy przedmiot cynowy można łatwo zarazić, pocierając go owym szarym proszkiem.

Z klasycznych postaci korozji cyny należy wspomnieć o tlenkach. W atmosferze wilgoci i przy dostępie tlenu, cyna powoli pokrywa się szarym nalotem tlenku cynowego SnO .

O ile szary nalot SnO jest nieszkodliwy, o tyle pojawienie się na naczyniu białych wykwitów SnO₂ sygnalizuje już poważne niebezpieczeństwo. Sprawa przedstawia się tu podobnie jak z trądem brązu. Raz powstałe białe wykwity tlenku cynowego stają się zarodnikami choroby, która stopniowo niszczy cały przedmiot.

Tak zaatakowane przedmioty cynowe trzeba koniecznie poddać czyszczeniu chemicznemu lub elektrolitycznemu. Procesy te prowadzą do rozpuszczenia i usunięcia tlenków bez naruszenia czystego metalu podłoża.

Zaatakowany białymi wykwitami przedmiot cynowy myjemy dokładnie ciepłą wodą, szczerką i mydłem, po czym zanurzamy na 2–3 godziny do wodnego 5% roztworu kwasu solnego, HCl. Kwas ten rozpuszcza tylko produkty korozji cyny.

Inny sposób usuwania białych produktów korozji, to elektroliza w 5% roztworze wodorotlenku sodu, NaOH. Czyszczony przedmiot cynowy zawieszamy jako katodę, zaś anodę stanowi stalowa blaszka otaczająca, lecz nie dotykająca przedmiotu. Stosuje się gęstość prądu 0,3–0,5 A/dm² i czas elektrolizy 2–4 godziny. Czyszczone z produktów korozji przedmioty cynowe płucze się bar-

dzo dokładnie wodą, suszy i poddaje konserwacji.

A teraz ważne uwagi o przechowywaniu eksponatów

Sam sposób przechowywania i ekspozycji zbiorów metalowych ma również duży wpływ na procesy korozyjne. Przykładowo – przedmiotów srebrnych nie wolno stawiać, kłaść, bądź opierać na gumie, ebonicie oraz twardym i miękkim polichloroku winylu. Nie wolno też pakować ich w folie z PCW. Folia z polichloroku winylu, oprócz chlorku zawiera różne plastyfikatory i napełniacze, które reagują ze srebrem. Dlatego też zaspawać eksponaty srebrne można jedynie w worzechki z całkowicie obojętnego chemicznie polietylenu.

Nie każdy jednak eksponat da się tak zaspawać i nie każdemu sposób taki odpowiada. Dlatego też srebrne wyroby po oczyszczeniu i wysuszeniu należy zakonserwować, jednakże do tego celu nie można używać lakierów nitrocelulozowych, olejnych czy żywicznych, gdyż nadają one srebru brzydkie, żółtawy odcień. Warto natomiast wytworzyć na srebrze bardzo odporną pasywną warstwę chromianową.

Z kolei przedmioty miedziane, cynowe, ołowiane i stalowe należy okresowo przegłądać i konserwować. Podstawowym jednak warunkiem zachowania zbiorów w dobrym stanie jest suchość pomieszczenia. Najlepsze nawet środki nie pomogą, jeżeli nasze zbiory umieścimy w kuchni, nieogrzewanej szopie czy pralni. Stała wysoka wilgotność powietrza pobudzi korozję do aktywności. To samo dotyczy przygotowania przedmiotu do konserwacji. Warunek podstawowy – przedmiot musi być doskonale wypłukany i całkowicie wysuszony. Wtedy można go zakonserwować. Ze środków konserwacyjnych polecić należy: benzynowe roztwory oleju parafinowego, benzynowe roztwory parafiny, benzynowe roztwory mikrowosków syntetycznych, spirytusowe roztwory białego szelaku i roztwory lakieru nitrocelulozowego. Oprócz właściwości ochronnych, podane środki odznaczają się jedną ważną wspólną cechą: są rozpuszczalne, a więc otrzymana z nich błonka daje się w każdej chwili łatwo usunąć.

Stefan Sękowski

XVIII-wieczny dzban cynowy, pokryty produktami korozji, na froncie pas świeżo oczyszczony

