

KOLEKCJONER WALCZY Z KOROZJĄ

Przedmioty stalowe

Skorodowane okazy dzielimy na trzy grupy:

Do pierwszej należą stalowe wyroby już praktycznie nieistniejące, reprezentowane jedynie przez zmineralizowaną mieszaninę produktów korozji (głównie wodorotlenków żelaza), piasku, ziemi czy iłu. O tym, czy okaz taki zawiera jeszcze jakieś szczątki rdzenia stalowego, informuje najlepiej zdjęcie rentgenowskie. W amatorskich warunkach dużą pomocą może być zwykły magnes bądź linijka i waga. Magnes informuje, czy przyciąga go rdzeń stalowy, czy też nie przyciąga, ponieważ już nie istnieje. Natomiast po zważeniu i zmierzeniu przedmiotu możemy w przybliżeniu obliczyć jego ciężar właściwy, który dla stali wynosi $7,8 \text{ g/cm}^3$, zaś dla produktów korozji od $2,4$ do $4,9 \text{ g/cm}^3$. Jeżeli więc z obliczeń wypadnie nam, iż ciężar właściwy grotu oszczepu czy sierpa wynosi $3-4 \text{ g/cm}^3$, możemy być pewni, że mamy do czynienia już tylko z produktami korozji bez

Mosiężny samowar oczyszczony i wypolerowany do polysku, nie spasywowany i nie zakonserwowany, już po 6 miesiącach przechowywania pokrywa się nalotami



śladu stalowego rdzenia. W takim przypadku przedmiot oczyszczamy, ale bardzo ostrożnie z nadmiaru piasku i ziemi, przemycamy wodą z kranu, następnie destylowaną, po czym, w celu przerwania ataków korozji, dokładnie suszymy w temperaturze $60-70^\circ\text{C}$. Po wysuszeniu przedmiot należy zakonserwować i utrwalić przez zaimpregnowanie benzynowym roztworem wosku, chloroformowym roztworem metakrylanu metylu lub alkoholowym roztworem szelaku.

Drugą grupę stanowią przedmioty silnie skorodowane, lecz zawierające jeszcze zdrowy rdzeń. W tym przypadku musimy usunąć możliwie jak najdokładniej warstwę produktów korozji, aby móc uratować i zabezpieczyć rdzeń. Ale pamiętajmy, że o jakichkolwiek brutalnych mechanicznych metodach usuwania rdzy nie może być mowy.

W warunkach amatorskich pokusić się możemy o rozpułchnienie i usunięcie produktów korozji metodą fizykochemiczną przez kąpiel w roztworach redukujących.

W tym celu do szklanego lub kamionkowego naczynia wsypujemy drobne wiórki lub aluminiowe opiłki. Na takiej warstwie kładziemy przeznaczony do konserwacji skorodowany przedmiot, np. tasak, po czym naczynie napełniamy roztworem o składzie:

80 g chlorku sodu, NaCl ,
80 ml 10% octu spożywczego,
woda do objętości 1 litra.

Kąpiel trwa 2-6 dni. W tym czasie część produktów korozji ulegnie rozpuszczeniu, reszta zaś spluczni się i rozluźni tak, że można będzie zastosować szczotkowanie. Po usunięciu szczotką resztek produktów korozji, przedmiot płuczemy dokładnie wodą, dwukrotnie gotujemy po 30 minut w wodzie destylowanej, suszymy i konserwujemy roztworem wosku, olejem lub parafiną.

Trzecią grupę stanowią stalowe wyroby pokryte jedynie cienkimi warstewkami bądź nalotami produktów korozji. Przykładem może tu być stara kłodka, żelazko do prasowania, czy klucz leżący latami w piwnicy, na strychu lub w jakimś budynku gospodarskim. Zastosować możemy trzy różne metody usuwania rdzy: metodę chemiczną, elektrochemiczną lub elektrolityczną.

Najprostsza jest chemiczna metoda czyli rozpuszczanie produktów korozji. Do tego

celu stosuje się 10–15% roztwór kwasu solnego HCl, lub siarkowego H_2SO_4 .

Z kolei wolniej działające, ale za to mniej brutalne są dostępne w handlu odrdzewiacze fosforanowe, np. Fosol lub Focyt. Podstawowym składnikiem odrdzewiaczy jest kwas fosforowy, którego zadaniem jest rozpuszczenie tlenków i wodorotlenków żelaza bez naruszania samego metalu podłoża. W skład odrdzewiaczy wchodzi jeszcze aktywatory. Rola ich polega na wytwarzaniu na powierzchni stali warstewki fosforanowej, którą tworzą mieszane fosforany żelazowo-cynkowe lub żelazowo-manganowe. Najprostszym aktywatorem jest np. biel cynkowa czyli tlenek cynku ZnO , który rozpuszcza się w kwasie fosforowym. Następnym składnikiem odrdzewiaczy, to środek obniżający napięcie powierzchniowe, a zarazem ułatwiający zwilżenie odrdzewianych powierzchni. Rolę tę najczęściej spełnia alkohol.

A oto przepis na łatwy do wykonania odrdzewiacz fosforanowy: w 500 cm^3 8–10% kwasu fosforowego, H_3PO_4 , rozpuszcza się 25 g tlenku cynkowego, ZnO . Po całkowitym rozpuszczeniu się tlenku cynkowego dodaje się 50 cm^3 denaturatu.

Przeznaczone do odrdzewienia przedmioty zanurza się w odrdzewiaczu lub zwilża nim ich powierzchnię.

Stosunkowo prosta, ale za to długotrwała jest elektrochemiczna metoda usuwania ze stali produktów korozji. Polega ona na wytworzeniu odpowiednich ogniw galwanicznych, w których czyszczony przedmiot stanowi anodę. Przez dobranie odpowiedniego elektrolitu możemy w takich warunkach rozpuścić produkty korozji bez naruszenia stali.

Najtrudniejszą ale zarazem najlepszą metodą usuwania produktów korozji, jest metoda elektrolityczna. Jej zalety to skuteczność, selektywność, a w specjalnych przypadkach nawet i podniesienie gładkości powierzchni dzięki efektowi elektropolowania.

Elektrolitem, w którym odbywa się odrdzewianie jest gorący stężony roztwór glukonianu sodu. Katodą są pałeczki węglowe, zaś anodą oczyszczany przedmiot. W roztworach glukonianu sodu rdza ulega rozpuszczeniu, a jednocześnie odsłonięta powierzchnia stali zostaje mikrowygładzona. Jest to szczególnie nadzwyczaj ważny, bo wszelkie tra-

wienia w kwasach powodują zszorstkowanie i rozwinięcie powierzchni stali. Tym samym, po usunięciu rdzy kwasami otrzymuje się powierzchnię chropowatą, bardzo silnie rozwiniętą czyli ogromnie wrażliwą na następne ataki korozji. Natomiast mikrowygładzenie zachodzące w glukonianach, daje powierzchnie zupełnie czyste, gładkie, a tym samym znacznie odporniejsze na korozję.

Zabezpieczenie

Po usunięciu którąkolwiek z omówionych metod produktów korozji z wyrobów stalowych, należy je bardzo dokładnie opłukać w wodzie, dwukrotnie wygotować w wodzie destylowanej, wysuszyć i zabezpieczyć czyli zakonserwować, stosując jeden z następujących preparatów:

- 30% benzynowy roztwór oleju parafinowego;
- 10% benzynowy roztwór parafiny;
- 10% spirytusowy roztwór bielonego szelaku;
- lakier Capon.

Ostrzegamy natomiast przed stosowaniem do konserwacji wyrobów stalowych pokostu oraz jakichkolwiek olejów schnących, jak

Kwarta mosiężna i miedziana ramka secesyjna, oczyszczone i spaśowywane chemicznie, nawet po 2 latach przechowywania zachowują piękny połysk



np. lnianego, mawkowego, słonecznikowego czy sojowego. Oleje te pod działaniem tlenu tworzą lepką, bardzo trudną do usunięcia błonkę, która silnie chłonie kurz i brud.

Kłopoty z miedzią i brązem

Należy pamiętać, że istnieją przypadki, w których wytworzone na przedmiocie produkty korozji stanowią nierozdzielalną część przedmiotu i dlatego zdejmowanie i usuwanie tych produktów jest niedopuszczalne. Przykładem takiej właśnie sytuacji są przedmioty z miedzi i jej stopów, głównie z brązu. Przedmiotów takich, pokrytych szlachetną patyną, nie wolno czyścić aż do odsłonięcia metalu. Istnieją wprawdzie sytuacje, gdy i wyroby miedziane bądź brązowe trzeba czyścić całkowicie z wszelkich produktów korozji. Dlaczego jednak miedź i jej stopy przysparzają aż tyle problemów?

Mechanizmy korozji miedzi i jej stopów, głównie brązów, w porównaniu z korozją stali są bardziej skomplikowane i różnorodnie. Zupełnie niegroźnym objawem korozji miedzi i jej stopów jest tworzenie się malachitowej barwy nalotów zwanych patyną szlachetną. Patynę szlachetną tworzą dobrze związane z podłożem wiązki – zasadowy węglan i siarczan miedzi. Patyna szlachetna jest produktem pożądanym. Warszewka taka jest dla podłoża nieszkodliwa, a nawet chroni go przed dalszą korozją. Dlatego też patyny szlachetnej nie usuwamy nigdy, raczej wręcz przeciwnie – wytwarzamy ją czasem sztucznie na nowych wyrobach.

Drugą grupę produktów korozji miedzi stanowią tlenki. Tworzą one naloty, zależnie od składu – barwy ceglastej, czerwonej lub czarnej. Tlenki miedzi nie byłyby w zasadzie szkodliwe, gdyby nie ich skłonność do życia z symbiodzie z tzw. trądem brązu, stanowiącym najgroźniejszą z odmian korozji miedzi. Co gorsze, tlenki miedzi są niejako pożywką dla tego rodzaju korozji.

Trzecią grupę stanowią wiązki chloru z miedzią. Z nich to właśnie wywodzi swój rodowód trąd brązu. Początkowo w obecności jonów chloru powstaje chlorek miedziawy CuCl o barwie szaro-brunatnej. Pod wpływem wilgoci i tlenu, który może pochodzić z powietrza, jak też i tlenku miedziowego, powstają dwa chlorki – miedziowy CuCl_2

oraz zasadowy chlorek miedziowy $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$

Chlorek zasadowy o barwie zielonej nie jest specjalnie groźny. Natomiast chlorek obojętny dobrze rozpuszczalny w wodzie, rozkłada się na tlenek miedziowy CuO oraz kwas solny HCl . Kwas solny z kolei atakuje metaliczną miedź, powstaje CuCl i cały cykl się powtarza. W rezultacie niewielka ilość chlorków wywołuje groźną w następstwach, gdyż podlegającą autokatalizie korozję zwaną trądem brązu.

Podstawowym zadaniem jest stwierdzenie, czy dany przedmiot zawiera, czy też nie zawiera korozji chlorkowej. W tym celu przedmiot zamykamy w szczelnym naczyniu razem z otwartym pojemnikiem napełnionym wodą. Chodzi mianowicie o wytworzenie w całym naczyniu atmosfery nasyconej parą wodną. Jeżeli po 24 godzinach na przedmiocie nie powstaną zielone plamki bądź naloty, charakterystyczne dla zasadowego chlorku miedziowego, możemy uznać, iż produktami korozji jest tylko patyna szlachetna, a więc nie zawierająca chlorku.

Gdy stwierdzimy brak chlorków, przedmiot pokryty patyną szlachetną dokładnie suszymy w temperaturze $80\text{--}90^\circ\text{C}$, po czym pokrywamy go warstewką ochronną lakieru lub roztworu wosku.

Gdy badania na zawartość chlorków dadzą wynik pozytywny, a proces nie zaszedł zbyt daleko, przedmiot jest jeszcze do uratowania. Kuracja polega na elektrochemicznym lub chemicznym wymyciu i związaniu jonów chloru, zawartych w produktach korozji miedzi. W tym celu prowadzimy długotrwałą elektrolizę w czystej wodzie. Przedmiot stanowi katodę, zaś anodą jest blaszka ołowiana. Nalewamy czystą wodę i włączamy prąd stały regulując go tak, aby napięcie pomiędzy elektrodami wynosiło $2\text{--}3\text{ V}$. Pod wpływem elektrolizy aniony Cl^- opuszczają czyszczony przedmiot, przechodzą do ołowianej anody i tam zostają związane w bardzo trudno rozpuszczalny chlorek ołowiu. Elektrolityczna kuracja wyrobów z brązu trwa $3\text{--}4$ doby.

Z kolei metoda chemiczna polega na umieszczeniu na $8\text{--}10$ dni przedmiotu w naczyniu napełnionym 5% roztworem kwaśnego węglanu sodu NaHCO_3 , czyli sody oczyszczonej.

Po każdym z takich zabiegów przedmiot



Typowa amatorska kolekcja wyrobów metalowych. Większość z nich wymaga zabiegów konserwatorskich

dokładnie się płucze, gotuje w wodzie destylowanej, suszy i poddaje konserwacji.

Opisane dotychczas metody walki z chlorokami dotyczyły przypadków prostych, łagodnych. Gdy przedmiot badany w atmosferze nasyconej pary wodnej cały pokryje się zielonymi nalotami, mamy do czynienia z ciężkim stanem, trzeba więc zastosować środki mocniejsze – reduktory: cyna, cynk, aluminium.

Tym razem wstępnie oczyszczony z brudu przedmiot pokrywamy gorącym wodnym 10% roztworem żelatyny. Gdy po około godzinie roztwór stężeje i utworzy na przedmiocie skrzepłą warstwę, cały przedmiot owijamy folią cynową. Następnie przedmiot okładamy z obu stron blaszkami cynkowymi lub aluminium, całość owijamy ściśle żyłką styłową i umieszczamy w naczyniu o dużej wilgotności. Pod wpływem działania wilgoci tworzą się dziesiątki tysięcy mikroogniw lokalnych. W wyniku ich działania na przedmiocie zachodzą procesy redukcji.

Niezależnie od metody jaką usunęliśmy chlorki, uratowany przedmiot gotujemy dwukrotnie w wodzie destylowanej, dokładnie suszymy i konserwujemy.

Jeżeli staniemy się posiadaczami miedzianego garnka, to możemy a nawet powinniśmy, oczyścić go do metalicznego połysku. W tym przypadku decyduje charakter przedmiotu. Po prostu czyszcząc garnek

przywracamy mu dawny, właściwy wygląd. Wszelkie naloty korozyjne możemy usunąć z miedzi przez szcietkowanie. Radzimy stosować miękkie szczotki mosiężne, najlepiej okrągłe osadzone na wałku silnika elektrycznego. Gdy przedmiot miedziany jest mały i delikatny, np. broszka czy zapinka, wówczas należy stosować metody chemiczne, czyli trawienie.

Oto roztwory do trawienia eksponatów miedzianych:

- 1) 10% wodny roztwór kwasu mrówkowego lub cytrynowego,
- 2) 10% roztwór winianu sodowo-potasowego z dodatkiem 3 cm³ 5% wody utlenionej na 100 cm³ roztworu,
- 3) 10% wodny roztwór sześciometafosforanu sodu.

Pierwszy roztwór jest najaktywniejszy, więc najszybciej rozpuszcza wszelkie produkty korozji miedzi.

Drugi – winian potasowo-sodowy z dodatkiem wody utlenionej, jest szczególnie polecany do wyrobów ażurowych, jak też wyrobów o drobnej, subtelnej ornamentacji i rozwiniętej strukturze powierzchni. Ostatni zaś, działa najłagodniej, można go więc stosować do wyrobów szczególnie cennych i delikatnych.

Metody konserwacji pozostałych popularnych metali omówimy oddzielnie.

Stefan Sękowski