



Слободан
БОГОЈЕВИЋ
конзерватор
дипл. инж. технологије
Народни музеј Чачак

УДК: 620.193/197:903/904
621.793/795:903/904

Метални археолошки предмети- активна корозија и методе стабилизације

Апстракт: Раг разматра проблем активне корозије са посебним освртом на њен појаву након ископавања, односно конзервације. Дати је приказ појединачних механизма и модела који праће процес активне корозије, укључујући и разматрања о утицају хлорида на археолошке предмете од гвожђа и леуре бакра, као и сирћетне киселине на предмете од олова. Важан семенити првенствено конзервације односи се на препознавање раних фаза деструктивне, активне корозије. Део рада садржи основне принципе, методе, идентификацију и оптимизацију параметара активне и пасивне процеса стабилизације. Особан део посвећен је екстракцији хлорида методом урањања предмета у раствор (одсољавање).

Кључне речи: метални археолошки предмети, активна корозија, хлориди, стабилизација металних археолошких предмета

Увод

Термин *активна корозија* упућује на висок степен присуства корозионог процеса код преосталог металног језгра предмета. Уколико је активна корозија присутна, брзина пропадања предмета је рапидна и константна (Fe, Cu, Pb). Да би се избегло потпуно растварање метала, односно зауставио циклични процес корозије, мора се обезбедити одсуство кисеоника и влаге или се морају екстраховати, трансформисати или изоловати *in situ* нестабилна хемијска једињења одговорна за тај процес (хлориди гвожђа и бакра: FeCl₂, FeCl₃, FeOCl, CuCl), ацетати и формијати олова. Идентификација и оптимизација параметара процеса стабилизације један је од највећих изазова за конзерваторе. Овај процес најбоље је обавити одмах након ископавања када су археолошки предмети најосетљивији.

Одсуство кисеоника и одржавање релативне влажности у депоима (испод 15%), може зауставити процес активне корозије, што је ретко изводљиво у нашим музејима. Међутим, променом ових услова постојала би опасност да се она поново иницира. Због тога је много боље применити методе активне стабилизације. Савремени трендови подразумевају примену метода у складу са принципима *зелене хемије*, односно најоптималније и најефикасније, али и најмање токсичне и штетне по запослене и животну средину.

Метална корозија може бити *активна* или *стабилна* (пасивизација). Важан

сегмент превентивне конзервације јесте препознавање ране фазе *активне корозије*. Редовни визуелни преглед предмета је витални део њихове заштите. Промене се, у том случају, могу приметити у раној фази када је штета по предмет минимална.

Активна корозија

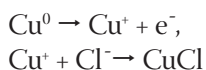
Неактивна корозија најчешће се јавља на предметима у виду стабилног оксидног филма (патиња, пасивизација). Овај вид корозије обично се не уклања јер има заштитну улогу, али и естетски прихватљив изглед. Са друге стране, активна корозија идентификује се по брзој експанзији волумена метала, љуспања, појаве растреситог праха на површини метала итд.

Код електрохемијске корозије галванска ћелија је формирана када су два метала или две различите површине на металу повезане електролитом. Резултат је електрохемијска реакција. Електрохемијска корозија се одвија између анодних и катодних површина на металу или између два различита метала на истом предмету. На основу појава које се одигравају закључује се да општа електрохемијска корозија води ка равномерном растварању или нагривању метала, а локална ка образовању пукотина, напрлина, цепова итд.

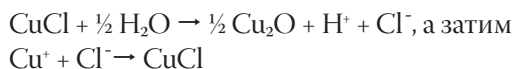
Средина у којој се предмет налазио (посебно присуство анјона односно соли у земљи, води итд.) има велики утицај на корозионе процесе. Хлоридни јони врше катализу оксидационих процеса гвожђа и бакра. Чак и мале количине *заосталих* хлоридних јона у структури металног предмета утичу на појаву *pitting* корозије и могу да изазову велика оштећења. Хлориди, врло покретљиви јони, привучени су анодним зонама на металу, односно кратерима у којима се врши растварање метала (сл. 1). Научници издвајају два ступња у корозионим процесима археолошких предмета који садрже хлориде. Први се односи на акумулацију хлорида у корозионим продуктима. Ови изузетно покретљиви јони могу да мигрирају ка предметима из околног земљишта и постану заробљени у пукотинама или порама корозионих производа које се затим попуњавају киселим хлоридним раствором. Други део процеса односи се на корозију у ваздуху након ископавања. *Активна корозија* је цикличан процес који је делом изазван и делује уз помоћ продуката који настају током самог корозионог процеса.

Бакар и легуре бакра

Први корак електрохемијске корозије бакра и његових легура јесте настанак бакарних јона који у комбинацији са хлоридним јонима формирају купро-хлорид (CuCl) као једно од главних једињења корозионих кратера:



CuCl је нестабилан и разлаже се под дејством влаге на бакар(I) оксид односно куприт уз ослобађање хлороводоничне киселине (HCl) која потпомаже даљу корозију на металу где се циклични процес наставља:



Овај поједностављени процес (у реалности знатно комплекснији), у музејима познат као *долесџи бронзе*, цикличан је и одвија се до потпуне девастације предмета. Конзерваторски третман односи са на инхибирање активности хлорида или претварање CuCl у мање штетан Cu₂O.¹

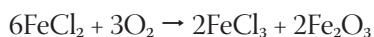
Код бронзаних предмета разликујемо *дивљу* (прашњава, лепо зеленог сјаја) и племениту патину (глатка, сјајна). Племенита патина је пожељна на предмету и у погледу естетике и у погледу заштите од даље корозије. По етичким кодексима она се увек чува. Стабилна патина на овим металима је углавном кохерентна, глатка и приања уз предмет (варира у нијансама од црвене, браон, црне, плаве и зелене боје), али може бити и груба и неравна. *Активна корозија* одликује се брзим развојем светлозеленог праха који се најчешће јавља у виду тачкасте корозије на површини предмета. Појава *зноје* а и суза, односно капљица, јавља се при високој RH (55% и више). Поред тачкасте корозије *активна корозија* може да се испоји и као лабаво везани зеленкасти прашкасти слој на делимичној или целој површини предмета. Овај вид корозије може бити изазван атмосферским загађивачима, присуством хлоридних честица у ваздуху (посебно у приобалним подручјима) или сирћетне киселине. Амонијак као гасовити загађивач (често се налази у средствима за чишћење прозора) даје плавкасти корозиони слој.

Гвожђе

Када је реч о гвожђу, јони Fe²⁺ реагују са хлоридима, при чему настаје гвожђе(II) фери-хлорид

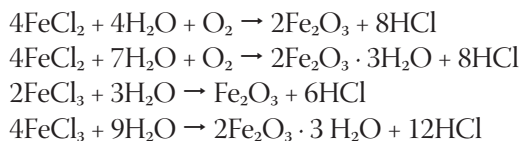


који се оксидује у фери-хлорид и фери-оксид према следећој реакцији:

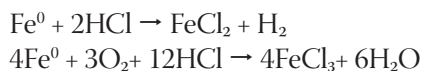


Хлориди (фери и фери) хидролизују у присуству кисеоника и влаге формирајући оксиде или фери-хидроксиде, као и HCl:

¹ Marie Berducou (Coord.), *La conservation en archéologie : méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*; Régis Bertholon, Caroline Relier, Chapitre V, *Les métaux archéologiques*, Paris, Masson, 1990, 179-180



Киселина потпомаже оксидацију преосталог метала, при чему се он раствара на феро-хлорид и водоник или фери-хлорид и воду. Цикличан процес тако може да се настави:²



Овај вид корозије, знатно комплекснији у стварности, препознатљив по пукотинама и кратерима, почиње на површини предмета, одакле се брже или спорије шири у дубину, при чему долази до промене састава метала и његових својстава и делимичне или потпуне девастације предмета. Она изазива и подизање, као и друга озбиљна оштећења оригиналне површине. Један облик *активне корозије* гвожђа обично се налази између металног језгра предмета и спољног корозионог слоја. Јасна индикација *активне корозије* гвожђа подразумева отпадање ситних парчића са предмета и појаву наранџастих тачака у центрима промена. Други облик активне корозије код гвожђа пропознаје се у виду *зноје а* или *суза* (жуте-браон или наранџасте капљице на металној површини). Ова појава се дешава у средини где је RH изузетно висока (55% и више), док се при нижим вредностима RH (око 50%) зоне капљица суше остављајући наранџасте или браон *флеке*.

Олово

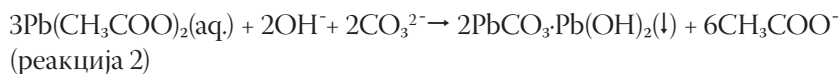
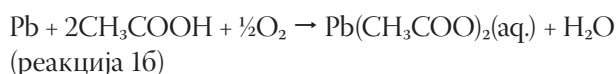
Активна корозија код олова није проузрокована присуством хлорида (хлориди олова су тешко растворни). Оловни предмети кородирају веома споро захваљујући пасивизацији површине, тако да је већина предмета након ископавања у добром стању. Танки, заштитни и стабилни филм је обично тамносиве боје који спречава даљу корозију, али и маскира површинске детаље. Корозиони продукти који указују на активну корозију обично су беле боје најчешће у виду праха, кристала (прах је у основи олово-карбонат познатији као оловно-бело). Површински слојеви губе заштитне особине под дејством кружног процеса *активне корозије* дејством органских киселина (сирћетне и мравље). Дрвени материјали (нпр. кутије за чување или излагање предмета) најчешће могу утицати на појаву корозионе атмосфере (емисија органских једињења, односно гасова из лепкова, премаза, смола као

² Marie Berducou, *н. г.*, 180-181.

последица деградације дрвета) али и лош квалитет картона и папира за чување, присуство сирћетне киселине у средствима за чишћење. Активну корозију код оловних предмета најбоље је избећи превентивним мерама (уклањањем узрока њене појаве).

Корозиони механизам активних корозионих слојева још увек је предмет истраге. Године 1985. *Turgoose* је предложио теорију за механизам активне корозије код олова, а *Degrigny* и *Le Gall* сликовито су приказали овај процес који почиње кондензацијом сирћетне киселине на кородираној оловној површини, првенствено на постојећим пукотинама или дефектима, а резултира брзим растварањем дела старијих карбонатних корозионих продуката. Киселина је неутрализована, при чему настаје јонски медиј који оставља ацетатне и оловне јоне. Када је целокупна дебљина почетног корозионог слоја локално потрошена, преостали метал је у стању да кородира на врху пукотине корозионог слоја формирајући нова карбонизована једињења.

Према *Turgoose*-у, формирани Pb^{2+} јони мигрирају даље од површине метала ка регионима где су рН и карбонатне концентрације веће. У зависности од тога да ли се одвија редукција H^+ јона или O_2 гаса, приказане су одговарајуће реакције 1а и 1б. *Degrigny* и *Le Gall* тврде да таложње сложених карбонатних једињења развија подслој на металној вези, а у неким областима њихова велика запремина тежи да потисне стари слој корозије (реакција 2). У предложеном реакционом механизму сирћетна киселина делује као катализатор. Укупна корозиона реакција не разликује се од оне која се јавља у одсуству ацетата, али у овом случају не покрива метал заштитним слојем. Механизам је прихватљив и може да објасни агресивну акцију ове компоненте.³



Сребро

Тамни површински слој карактеристичан за корозију сребра не мора увек да представља патину. Тамни, компактни, пријемчиви слој, резултат реакције сребра

³ Bart Schotte, Annemie Adriaens, *Treatments of Corroded Lead Artefacts*, Studies in conservation, 2006, 51, 1–2.

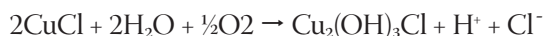
са сулфидним гасовима као атмосферским загађивачима, а уз дејство атмосферске влаге, може такође да представља активну корозију.

Једноставан тест за детекцију хлорида на археолошким предметим од гвожђа и бакра

Хлориди ова два метала врло су хигроскопни, при чему се мења њихова кристална структура, односно повећава волумен предмета и мења његова површинска и унутрашња структура. Поред инструменталних метода анализе које су ретко доступне за наше услове, а које могу да послуже за карактеризацију корозионих продуката, може се применити врло једноставна метода за детекцију хлоридних једињења која није увек поуздана (често тест може бити негативан, као последица присуства хлоридних јона и његових једињења у дубини предмета).

Тест (сл. 2): Бакарни или гвоздени предмет за анализу остави се да у влажној комори одлежи око 48 часова (RH је блиска 100%). То подразумева да је предмет постављен у екдикатору или под звоном у коме се налази посудица са водом. Уколико је објекат контаминиран хлоридима, након овог времена на предмету се могу уочити сузе помешане са солима метала. Овај тест подразумева симулирање убрзане корозије и не треба га примењивати на јако оштећеним предметима или онима којима је угрожена површинска орнаментика.

Реакција на бакарним предметима која прати овај процес је следећа:



С обзиром да је бакарни хлорид (CuCl) у контакту са кисеоником (нпр. преко насталих пукотина током корозије), можемо посматрати појаву базичног бакарног хлорида $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (атакамит) као зеленкасто прашкасте супстанце. Уколико су слојеви корозије компактни и непорозни, без пукотина, реакција се не мора одиграти због кратког трајања теста или се може одвијати испод слоја корозије који није видљив. Због тога се овај тест мора узети са резервом.⁴

Структурна оштећења код гвожђа (у виду пукотина) пропраћена су наранџасто-браонкастим капљицама на површини, као и браон корозијом у кратерима.

Врсте локалитета

Метални археолошки предмети потичу са различитих локалитета (закопани у тлу, закопани или не у морској или слатководној води итд.). Корозиони продукти су најчешће последица дејства различитих средина (температура, корозиона рН,

⁴ Marie Berducou, *н. г.*, 180.

присуство кисеоника, воде, соли...). Утицај средине и низ других фактора условљавају различите типове корозије.

Зависно од садржаја растворених и суспендованих чврстих честица и гасова, али и температуре, вода делује више или мање агресивно на метале. Метали кородирају испод водене линије, што се обично објашњава образовањем галванских спрегова услед диференцијалне аерације.

Земља садржи различите хемијске реагенсе и влагу, а понаша се као јонски проводник. Са оваквим саставом и особинама земља се према металним предметима који подлежу електрохемијској корозији понаша као корозиони електролит. Сува земља представља капиларно порозни колоидни систем чије су поре испуњене ваздухом и влагом, при чему вода са честицама земље може бити везана физичко-механички, физичко-хемијски или хемијски. Земља се може посматрати као чврсто микропорозни електролит велике микро и макронехомогености при потпуном одсуству механичког мешања о конвекције њене чврсте фазе. Корозија у тлу настаје при узајамном електрохемијском дејству металних предмета и корозионо активног земљишта. На појаву активне корозије највећи утицај имају јони хлорида који се налазе у земљишту.

Једна од особености атмосферске корозије је у томе што процеси растварања метала теку под танком опном влаге чија дебљина износи од неколико монослојева адсорбованих молекуле воде до видљиве опне електролита од десет до сто микрона. Брзина атмосферске корозије метала зависи од РН ваздуха, због чега постоји зависност између брзине корозионих процеса и дебљине адсорбованих слојева влаге на површини метала.⁵ Атмосферски услови имају највећи утицај на појаву активне корозије код предмета тек ископаних са локалитета, као и на оне код којих стабилизација није успешно обављена (у предмету се и даље налазе *заостала* нестабилна једињења хлорида).

Стабилизација металних археолошких предмета

Процес стабилизације подразумева заустављање или успоравање нежељеног пропадања метала које настаје при физичко-хемијском деловању спољне средине. Најчешћи проблем код стабилизације металних археолошких предмета (гвожђе, бакар и легуре) представља присуство хлорида.

Стабилизација има за циљ да ископани материјал учини физички и хемијски стабилним и може имати два приступа: први је неинвазивни или пасивни, којим се обезбеђује прихватљива физичка и хемијска равнотежа једноставним манипулисањем факторима спољне средине без третирања материјала хемикалијама; други је активан инвазивни приступ којим се врши уклањање деструктивних агенаса из материјала

⁵ Сретен Младеновић, *Корозија материјала*, Технолошко - металуршки факултет, Београд, 1990, 201, 187.

помоћу хемикалија или увођењем материјала за конзервацију на/у материјал.

Услови средине драстично се мењају након ископавања јер предмет пролази кроз фазу адаптационог шока, што може изазвати велики губитак информација. Зато је битно да се пре ископавања разради систем прихвата и кондиционирања предмета до тренутка када ће почети њихов третман, пошто су предмети тада најосетљивији. Стога је пожељно обезбедити сличне услове које је предмет имао у археолошком контексту. Међутим, није једноставно обезбедити и одржати константним променљиве које су обично ограничене на могућност регулације једног или евентуално два фактора (RH, T). Корозија се код метала може спречити обезбеђивањем екстремних услова (врло ниска RH, уклањање кисеоника), што је врло тешко одржати дужи временски период, а поред тога у тим условима отежани су и излагање и истраживање. Иако је пасивна стабилизација етички и у одређеној мери финансијски повољнија, она се за сада може применити као прва помоћ након ископавања или на дужи период код изузетно вредних предмета.

Активне технике стабилизације подразумевају уклањање агенаса пропадања (влаге, одређених соли...), консолидацију итд. Код већине металних предмета неопходно је потпуно уклонити влагу са предмета и његове околине. Предмет се након третмана може третирати баријерним филмовима (попут воскова и лакова) који ће спречити поновни утицај влаге. Ово често није довољно, јер у структури предмета могу да *заостану* корозиони стимулаторни хлоридни јони тј. агресивне врсте које утичу на појаву активне корозије. Зато је неопходно ове врсте екстраховати, трансформисати или стабилизovati (најчешће хемијским путем). Неки третмани подразумевају употребу инхибитора који формирају танак слој или филм на предмету и тако превентивно делују на континуирану корозију. Посебно су компликовани композитни предмети (метал у комбинацији са органским материјалима), јер су ове компоненте често нераздвојиве. У кратком року пасивна стабилизација мора да фаворизује органски део, јер је он сензитивнији на пропадање. Уколико су ови налази мокри, онда је за ову врсту предмета влажно складиштење које искључује присуство кисеоника најбоље решење.

Локација хлорида на предмету

Хлориди могу бити широко распрострањени: у унутрашњост корозионих продуката и у близини површине (метал-корозиони продукти). Разликују се хлориди који учествују у цикличном корозионом процесу (*активни*) и *стабилни хлориди*.

Стабилни хлориди не учествују у цикличном процесу услед саме природе хемијских процеса, али и присуства у компактнијим слојевима корозионих продуката. Такође, извесни хлориди бакра, попут атакамита, стабилни су и не *ослобађају* слободне јоне хлора. Корозиони слојеви који у структури садрже хлориде не морају увек бити средишта активне корозије.

Активних хлориди могу бити присутни у различитим корозионим слојевима чије

карактеристике (густина, порозност, растреситост, хемијска природа компоненти) зависе од врсте метала и окружења у којем се предмет налазио. Све те особине утичу на *досијујносии* и екстракцију хлорида. *Активни хлориди* се налазе у корозионим продуктима у близини метал-корозионог слоја. У случају бакарних легура, хлориди бакра (CuCl) чине један мање или више хомоген сивкасти слој воштаног изгледа и могу се наћи у дубини кратера или представљају слој који се наставља на куприт. Када је реч о легурама гвожђа, хлориди су присутни у кристалној решетки гвожђе хидроксид-оксида, *akaganeite* $\beta\text{FeO}(\text{OH})$. Хлориди се могу налазити и у зазорима који представљају најпогодније зоне за корозију. Такође се могу посматрати и зоне између метала и корозионих продуката, у виду чворића које одговарају зазорима у металу, а претворили су се у корозионе продукте.⁶

Методe стабилeзације

Стабилeзација обухвата дијагностиковање стања предмета, повећање *досијујносии* хлоридима, избор методе и третман стабилeзације.

Стабилeзација представља један сегмент конзерваторског третмана. Први корак односи се на дијагностиковање стања предмета које се најчешће обави на самом почетку конзерваторског третмана. Тада се утврде (класичним и/или инструменталним методама) врсте метала и његове физичко-хемијске особине, евентуално присуство неких других материјала у комбинацији са металом, старост предмета, техника израде, изврши се карактеризација корозионих продуката итд. Резултати анализе директно ће утицати на избор методе за стабилeзацију.

Корозиони продукти, односно корозиони слој и остале насlage, отежавају *присјуј* хлоридима. Елиминација свих продуката корозије олакшава приступ хлоридима, али она није увек могућа. Најчешће је оригинална површина, након дугог периода, смештена у унутрашњост корозионог слоја, а њеним уклањањем могу се уклонити битне информације (облик предмета, орнаментика...) и тиме угрозити интегритет предмета. Сви стабилeзациони третмани требало би да омогуће екстракцију *активних хлорида*, чувајући притом интегритет корозионог слоја који је подршка оригиналној површини предмета.

У случају гвожђа и његових легура, пропустљивост оксидних слојева и присуство хлорида у предмету имплицира брзину екстракције хлорида. Када је реч о бакру и његовим легурама, често присуство тачкасте корозије или квалитет пасивираног слоја (оксиди и карбонати) утичу на избор методе за стабилeзацију.

Третман стабилeзације може се извести пре и/или након фазе чишћења (делимично или комплетно) или у комбинацији са њом. Чишћење површинских наслага корозије врши се пажљиво како се не би угрозила површинска орнаментика, а у циљу смањења дебљине корозије. Претходно чишћење омогућава лакши *присјуј* хлоридима у унутрашњој структури, а њиме се могу открити и *жаривни* активне

⁶ Marie Berducou, *н. г.*, 211-212.

корозије у структури предмета (најчешћи пример су предмети од бакра). Често је пре или у току чишћења и третмана стабилизације потребно обавити консолидацију фрагилних предмета који се током ових процеса могу лако *распасти*. Требало би имати на уму да импрегнација предмета у консолиданту умањује порозност корозионог слоја, а тиме и приступ хлоридима у структури предмета. Ефикасност стабилизације се консолидацијом свакако умањује, тако да се појава корозије на дугорочном плану не може избећи. Овде се могу применити алтернативни, али и пожељнији поступци консолидације, попут примене поступка *данџира* а предмета газом, локалне и минималне консолидације.

Метода за стабилизацију би требало да задовољи следеће стандарде:

- отпорност, односно пасивност металног предмета током третмана, као и пасивност на евентуално присуство органских материјала (дрво, кост) и других материјала; не угрожавање интегритета предмета; избегавање могућности било каквих физичко-хемијских промена на предмету, као и трансформација његових саставних делова;

- екстракција, конзервација или трансформација штетних корозионих продуката у стабилна, односно мање штетна једињења;

- ефикасност (екстракција или изолација хлорида делимично или потпуно у најоптималнијем временском периоду);

- прилагодљивост на различите конзерваторске проблеме, метале и различите материјале;

- могућност третмана за масивне предмете;

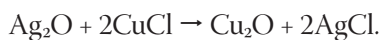
- третман би требало да омогући стабилност предмета у периоду од минимално 30 година (интервал између две генерације), односно минималне интервенције уз добре услове чувања у овом периоду;

- еколошке и безбедносне факторе по запослене и околину;

- економски аспект (неопходна улагања, опрема, хемикалије, људски ресурси).

Могуће су следеће методе стабилизације: 1) пасивне: подешавање амбијенталних услова и обезбеђивање адекватних услова за чување и излагање (одржавање RH ≤ 15%, одсуство кисеоника, гасовитих загађивача...); 2) активне: уклањање, екстракција хлорида (одсољавање), изолација нестабилних једињења делимичном трансформацијом *in situ* у стабилна једињења која се тешко разграђују (не дисосују).

У случају када је активна корозија локализована на неколико кратера (бронзани предмети), могуће је употребити методу локалне изолације хлорида са Ag₂O. Трансформација хлорида *in situ* у стабилан сребро-хлорид одвија се према следећој реакцији:⁷



Употреба инхибитора може се вршити самостално или у комбинацији са другим методама стабилизације (премазивањем или уроњавањем предмета у растворе најчешће танинске или фосфорне киселине код гвожђа или бензотриазола (ВТА) код бронзаних предмета).

Требало би напоменути да не постоји идеална и универзална метода за стабилизацију металних археолошких предмета, већ најоптималнија (често се у пракси, иако су присутни идеални услови и добијени одлични резултати анализе, након извесног времена могу поново појавити проблеми као последица непотпуне стабилизације).

Како би се зауставио процес активне корозије код бронзаних археолошких предмета, потребно је изоловати слој бакарних хлорида од спољашње средине, односно влаге. То се може постићи делимичном трансформацијом хлорида у стабилни слој који има улогу хемијске баријере. Метода екстракције хлорида (најчешће уроњавање предмета у раствор $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) није увек успешна због слабе доступности хлоридима. Данас се у многим лабораторијама због дуготрајности и неизвесне успешности овог процеса примењује само употреба инхибитора бензотриазола (ВТА) у разблаженом алкохолном или воденом раствору. Механизам инхибиције још увек је у фази испитивања, али највероватније да се бензотриазол молекули адсорбују на куприт и сложени *nantokite*, чинећи их инертним и формирајући водену баријеру која штити преостало здраво бакарно језгро.

Код гвоздених предмета врло често се примењује метода екстракције хлорида у загрејаној дестилованој води. Постоји оправдана сумња у успешност овог третмана с обзиром да ће се наелектрисања повећавати како се брзина корозије буде повећавала у топлој, влажној, оксидујућој средини. Бољи успех може се постићи тако што се спречава активност корозионих ћелија, топлим прањем у инертној атмосфери азота или укључивањем редукционих агенаса или других врста инхибитора корозије у раствор за испирање. Широко је распрострањена употреба алкалија (најчешће NaOH , ређе LiOH и KOH) као раствора за стабилизацију. Важно је напоменути да су алкални хидроксиди термички стабилни и да спадају у најјаче познате базе. Осим LiOH , изванредно су растворљиви у води, тако да је могуће направити 50% раствор. У чврстом стању и у растворима лако апсорбују влагу и CO_2 из ваздуха. Због тога би хидроксиде током одмеравања, прављења раствора и сл. требало што краће излагати атмосфери, а судови у којима се чувају хидроксиди и њихови раствори, односно врши стабилизациони процес, морају бити добро затворени. Употреба примењених електричних поља у покушајима да се смањи ниво хлорида разноврсна је и распрострањена. Техника примене веома ниске струје позната је као катодна десалинизација. Нешто већа струја редукваће окси-хидроксиде у магнетит што може довести до ослобађања хлорида. У француској *Archéologique* лабораторији контрола параметара и мониторинг електролитичког процеса контролише се путем интернета. Стабилизација гвоздених предмета може се вршити и у комбинацији

са сложеним методама (употреба плазме, термичка редукција). Нова технологија за стабилизацију гвоздених археолошких предмета користи субкритичне алкалне растворе (тестира се дужи низ година у \square *e Clemson Conservation Center*). Технологија је у фази истраживања, а показује одличан потенцијал у односу на уобичајене третмане стабилизације археолошког гвожђа.

Стабилизација олова и његових легура најчешће подразумева уклањање корозионих продуката механичким и хемијским путем (употреба воденог раствора EDTA-а). Поред тога, примењује се и третман електролизе у базној или киселој средини. Олово кородира у дестилованој води (ослобађа карбонате), брзо се ствара танак филм, па се испирање врши кратко, најчешће у току једног дана у неколико купатила, све до неутралне реакције.

Екстракција хлорида

За екстракцију хлорида може се применити низ метода (табела 1) чији механизми нису у потпуности објашњени. Дифузија хлорида у унутрашњост корозионих продуката основни је фактор који отежава њихову екстракцију. Зато је неопходно повећати порозност корозионог слоја физичко-хемијским поступцима како би се дифузија олакшала.

Екстракција хлорида зависи од две контрадикторности: у исти мах растворити хлориде и учинити порознијим слој корозије и сачувати површинску орнаментуку (продукте корозије који су саставни део површине предмета, односно део који чини облик предмета). На порозност корозионог слоја могу утицати растворљивост продуката корозије или њихова редукција у друге продукте. Трансформисани продукти корозије могу имати погоднију густину, односно слој који није у потпуности компактан, већ је порозан и као такав олакшава дифузију раствора за стабилизацију. Таква хемијска редукција може се постићи хемијским путем (реакција са водоником-термичка редукција у струји водоника, третман са плазмом (употреба водоника), редукција алакално-сулфитним поступком) или електрохемијским поступком (катодна редукција у раствору електролита).

Екстракција хлорида методом урањања предмета у растворе (одсољавање)

Ово је најраспрострањенија метода стабилизације металних предмета. Раствори у којима се врши третман (природа раствора, рН, температура) омогућавају растворљивост и разградњу хлорида. Они не утичу на појаву корозије на металу нити утичу на губитак унутрашњих корозиони продуката (растварање, распадање) који су подршка површинском делу предмета.

Прелиминарно чишћење предмета, уз додатак јонских детерџената и површински активних супстанци, у најбољем случају у вакууму, побољшавају пенетрацију раствора. Хомогеност раствора која се постиже лаганим мешањем фаворизује екстракцију хлорида обновљеним, односно новоуспостављеним раствором око предмета.

Како би се повећала ефикасност третмана и прецизно одредио његов крај, неопходно је познавати *преосијалу* концентрацију *активних хлорида* у близини површине метал-корозиони продукти. Показано је да *активна корозија* почиње при одређеној граничној концентрацији хлорида на површини метала.

Концентрација *неекстрахованих* хлорида тешко се одређује, па је уместо тога могуће квантитативно праћење концентрације екстрахованих хлорида у раствору за стабилизацију. Праћење третмана засновано је у почетку на свакодневном, а затим на недељном одређивању садржаја хлорида у раствору. Генерално гледано, концентрација хлорида најпре уједначено расте, а затим се полако стабилизује на одређеној вредности (раствор је засићен хлоридима (овај процес најчешће траје од једне недеље до месец дана)). После стабилизовања вредности концентрације хлорида раствор се обнавља, односно мења. Процес може трајати веома дуго, односно може се променити низ раствора све док дифузија хлорида из предмета не падне на минимум или све док концентрација хлорида у истом раствору не престане да се мења (готово идентична концентрација раствора као приликом стављања предмета у раствор) или док концентрација екстрахованих хлорида у раствору не буде мања од 10 ppm.

Екстракција хлорида заснива се на њиховој дифузији у раствор (сл. 3) и може утицати на дуготрајан процес стабилизације, посебно код предмета изваћених из мора. Физичко-хемијске особине корозионог слоја варирају, па самим тим и третман који се не може узети као универзалан. Дужина процеса стабилизације варира у зависности од природе предмета, а траје од неколико дана па до 37 недеља и више (за предмете изваћене из морске воде). Обнављање раствора најчешће се врши на недељу дана у почетку, а касније на три недеље. Треба напоменути да се комплетан конзерваторски третман, као и стабилизација, обавља уз употребу дестиловане воде. Изузетак представљају изузетно хлоридно контаминирани предмети (најчешће из морске воде), чији се раствори за стабилизацију у почетку могу правити водоводском водом (из економских разлога) све док се концентрација дифундованих хлорида не изједначи са концентрацијом хлорида у водоводској води. Тада се процес наставља употребом дестиловане воде. Коришћење водоводске воде у првом електролитичком купатилу може редуковати време електролизе. Прелиминарни експерименти показују да се хлориди много брже укљањају када се водоводска, ређе дестилована, вода користи за прављење електролита натријум-хидроксида и натријум-карбоната.

Раствор за стабилизацију односно електролит константно се хомогенизује мешалицама код већих, односно магнетним мешалицама код мањих предмета, како би се повећала дифузија хлорида односно вршило равномерно засићење раствора.

Постоје различите методе за одређивање садржаја хлорида у растворима за стабилизацију (тест са AgNO_3 , индикатор траке, потенциометријска титрација...).

Након овог третмана предмет се испира у дестилованој води уз мешање (од 24h до две недеље и више). Испирање се врши до постизања неутралне средине у последњем купатилу. Даљи конзерваторски третман наставља се након испирања.

Литература

1. Marie Berducou (Coord.), *La conservation en archéologie: méthodes et pratique de la conservation-restauration des vestiges archéologiques*; Régis Bertholon, Caroline Relier, *Chapitre V, Les métaux archéologiques*, Paris, Masson, 1990, 163-221.

2. Edited by P. Dillmann, G. Béranger, P. Piccardo, H. Matthiesen, *Corrosion of metallic heritage artefacts: Investigation, conservation and prediction of long term behaviour (European Federation of Corrosion (EFC) Series), Number 48*, Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2007.

3. Bradley A. Rodgers, *Archaeologist's Manual for Conservation*, Springer, New York, 2004.

4. J. M. Cronyn, *Elements of Archaeological Conservation*, Routledge, London, 1990.

5. Bart Schotte, Annemie Adriaens, *Treatments of Corroded Lead Artefacts*, Studies in conservation, 2006, 51, 1-8.

6. Сретен Младеновић, *Корозија материјала*, Технолошко-металуршки факултет, Београд, 1990.

7. *Museum Handbook, Museum Management Program*, National Park Service, Washington, www.nps.gov/history/museum/publications/conservoogram/cons_toc.html

8. Conservation Research Laboratory, TEXAS A&M University, <http://nautarch.tamu.edu/CRL/>

9. Сузана Полић-Радовановић, Славица Ристић, Бора Јегдић, Зоран Николић, *Методолошки и технички аспекти примене нових техника у заштити културне баштине*, Институт Гоша, Централни институт за конзервацију, Београд, 2010.

10. L. Selwyn, *Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge*, Metal 04: Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, National Museum of Australia Canberra ACT, 2004, 294-306.

11. Solenn Reguer, Delphine Neff, Céline Remazeilles, Elodie Guilminot, Frédérique Nicot, Charlène Pelé, Mehdi Meguelati, Francois Mirambet, Philippe Dillmann, Philippe Refait, Nathalie Huet, Françoise Mielcarek, Jacques Rebière, Loic Bertrand, *Desalinisation of iron archaeological artefacts: understanding of chlorine removal mechanisms of the corrosion layers supported by characterisation techniques*, Metal 07: Innovative investigation of metal artefacts, Vol. 2, 2007, 60-68.

12. D. Watkinson, *Measuring the effectiveness of washing methods for corrosion control of archaeological iron: problems and challenges*, Corrosion Engineering, Science and Technology, 2010, 45 (5) 400-406.

13. Mourey William, *La Conservation des Antiquites Métalliques*, L.C.R.R.A., Draguignan, 1987.

14. Meyer-Roudet, *A la recherche du métal perdu: Nouvelles technologies dans la restauration des métaux archéologiques*, Errance, Paris, 1999.

15. Gerhard Eggert, Britta Schmutzler (Eds.), Paul Mardikian, Nestor Gonzalez, Michael J. Drews, Liisa Nasanen, *The use of subcritical alkaline solutions for the stabilization of archaeological iron artifacts*, Archaeological Iron Conservation Colloquium, Alkaline Chloride Extraction, Session 3, State Academy of Art and Design Stuttgart, 2010.

Metal archeological objects-active corrosion and methods of stabilization

In the conservation process of metal archaeological artefacts a great problem is continual process of corrosion caused by accumulation of salts during the period in which the artefact was in the archaeological context (soil, seawater, etc.). In the first part of the paper the problem of active corrosion is considered with special emphasis on corrosion occurrence after excavation i.e. the period after the conservation. The paper shows simplified mechanisms and models which follow process of active corrosion present on metal archaeological artefacts of iron and copper and their alloys, including consideration about a very important role of corrosion stimulate-chloride ions (aggressive species which influence the occurrence of iron and copper active corrosion) and compounds involved in cyclic process of active corrosion. In the case of lead archaeological artefacts the consideration refers to the influence of organic acids (acetic and formic). In addition, an important segment of preventive conservation which refers to recognition of early phases of destructive, active corrosion is also present (regular artefacts visual examination, simple tests) as a vital part of their preservation. The second part of the paper refers to basic principles, methods, identification and parameters optimization of the stabilization process (active and passive) as one of the biggest challenges for the conservators. This paper also contains an overview of possible stabilization methods starting from the passive ones (providing adequate environmental, storage and display conditions) to the active ones which refer to extraction, transformation or in situ isolation unstable chemical compounds responsible for cyclic corrosion process. A separate part is dedicated to chloride extraction method by immersing the objects in aqueous solutions (desalination). A basic principle of this method is described with an overview of possible combinations of aqueous solution which are used for this purpose in Serbia and worldwide..

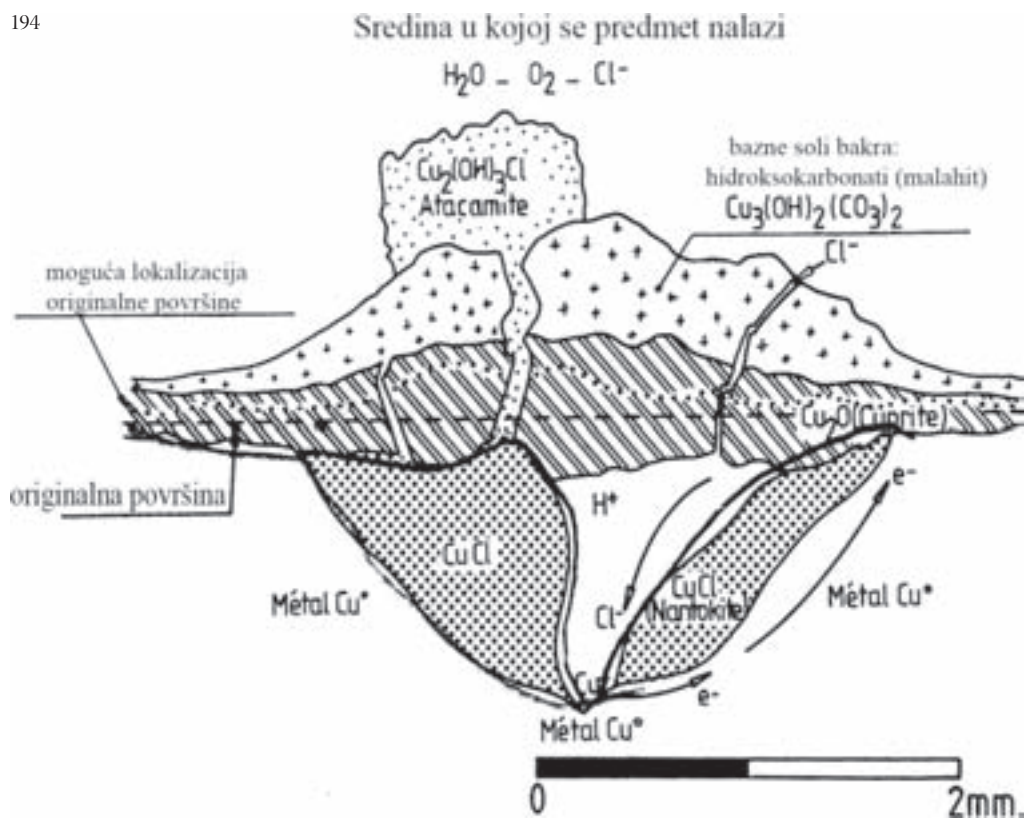
Slobodan BOGOJEVIC

Les objets archéologiques métalliques-la corrosion active et les méthodes de stabilisation

Dans le processus de conservation des objets archéologiques métalliques, un grand problème représente le processus continu de corrosion provoqué par l'accumulation de sels durant la période lors de laquelle l'objet passa son temps dans le contexte archéologique (terre, eau de mer, etc...). Dans la première partie, l'étude traite du problème de corrosion active avec un accent particulier sur son apparence après la fouille, c'est-à-dire la période suivant la conservation. On donne une représentation des mécanismes et des modèles simplifiés qui suivent le processus de corrosion active chez les objets en fer et en alliage de cuivre, y compris les prises en considération concernant le rôle très important des ions de chlorure-stimulateurs corrosifs (espèces agressives qui ont de l'influence sur le phénomène de corrosion active chez le fer et le cuivre) et les composés qui participent au processus cyclique de corrosion active. Chez les objets élémentaires archéologiques, la prise en considération se rapporte sur l'influence des acides organiques (acétique et formique). En dehors de cela, dans cet écrit, un segment important de la conservation préventive est présenté, qui concerne la reconnaissance des phases précoces de corrosion active destructive (contrôle visuel régulier des objets, tests simples), comme partie vitale de leur protection. La deuxième partie de l'étude traite des principes élémentaires, des méthodes, de l'identification et de l'organisation des paramètres du processus de stabilisation (active et passive), comme un des plus grands défis pour les conservateurs. Une présentation des méthodes possibles de stabilisation est donnée, en partant des passives (accommodation des conditions environnementales et obtention des conditions adéquates pour la préservation et l'exposition des objets) jusqu'aux actives qui concernent l'extraction, la transformation ou l'isolation in situ des composés chimiques instables responsables du processus de corrosion cyclique.

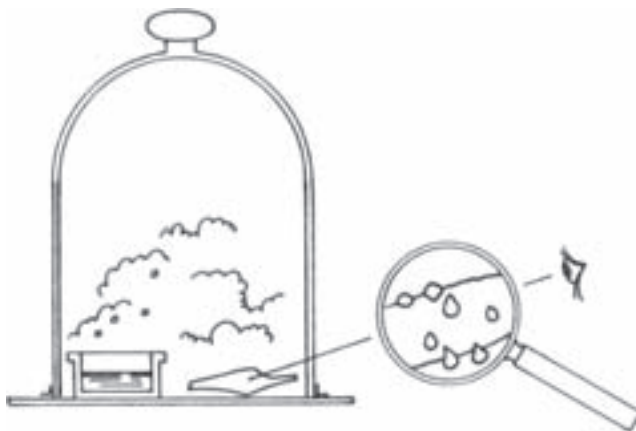
Une partie à part est consacrée à l'extraction du chlorure par la méthode de plongement des objets dans des solutions (dessalement). Le principe essentiel de cette méthode est présenté avec le sommaire de toutes les combinaisons possibles des solutions qui s'utilisent à ces fins dans le monde et chez nous.

Slobodan BOGOJEVIC



и а 1

☒ кійивна корозија код бакарној предметиа
 (према Marie Berdison, н. г., 179)



и а 2

Тесту у влажној комори (према Mourey Wiliam, *La Conservation des Antiquités Métalliques*, L.C.R.R.A., Draguignan, 1987, 18)

Методе за екстракцију хлорида

Суво механичко чишћење

Екстракција дестилованом водом

Употреба раствора (одсољавање)

Електролиза

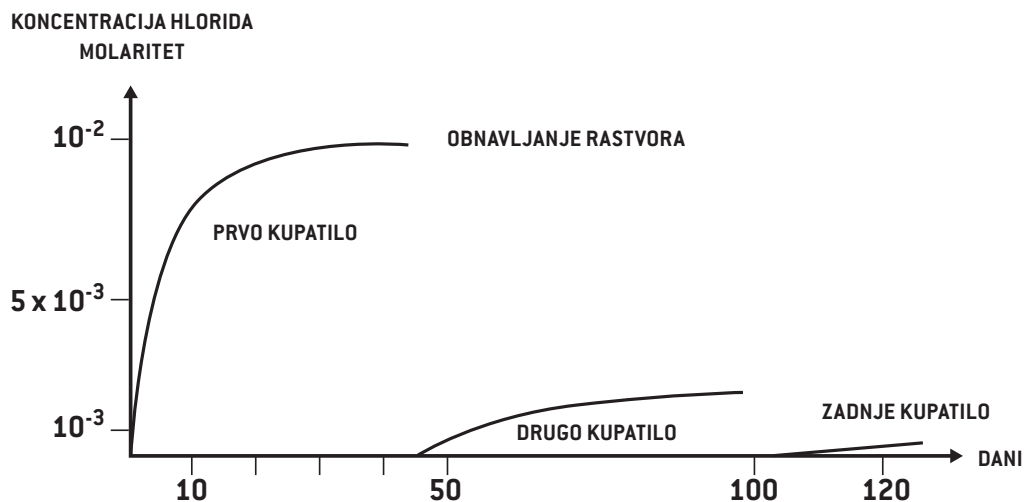
Комбиноване и сложене технике:

плазма-раствори,

употреба судкријичних алкалних раствора (Fe) итд.

Табела 1

Методе за екстракцију хлорида код археолошких металних предмета (ивожде и лејуре дакра)



и а3

Садржај хлорида у раствору током процеса одсољавања - пример (према Marie Bergsö, n. g., 212)