

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2020-9-85-37>

УДК 7.025.4:671

Смірнова С.Д., Сущко В.А.

Харківська державна академія дизайну і мистецтв

Смірнова О.Л.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ХІМІЧНА ОБРОБКА ПОВЕРХНІ В РЕСТАВРАЦІЇ ХУДОЖНІХ ВИРОБІВ ЗІ СРІБЛА

Анотація. У публікації представлено результати наукової роботи, що присвячена удосконаленню реставрації художніх виробів зі срібла, яка передбачає ефективне і делікатне хімічне очищення поверхні. Розглянуто основні проблеми, що мають місце при зберіганні та відновленні срібних предметів декоративно-прикладного мистецтва. Проведено аналіз наукових досліджень і публікацій провідних фахівців у галузі реставрації та обробки металів. Уперше запропоновано розчин на основі тіосечовини, сульфамінової кислоти і поверхнево-активних речовин. Перевагою даного засобу над відомими аналогами є заміна агресивних речовин на нешкідливі речовини, що є сприятливим фактором для делікатної обробки предметів мистецтва, виготовлених зі срібла та його сплавів, особливо з дорогоцінним камінням. Практичне значення одержаних результатів полягає в доцільності застосування даного засобу для обробки предметів антикваріату, музейних експонатів у реставраційних роботах.

Ключові слова: срібло, корозія, реставрація, хімічна обробка поверхні, тіосечовина, сульфамінова кислота, поверхнево-активні речовини.

Smirnova Selina, Sushko Valentyna

Kharkiv State Academy of Design and Fine Arts

Smirnova Olha

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

CHEMICAL SURFACE TREATMENT IN RESTORATION ARTICLES OF SILVER

Summary. The publication presents the results of research work dedicated to improving the restoration of artistic products made of silver and its alloys, which provides for effective and delicate chemical surface cleaning. Art products made of silver and its alloys, when exposed to the open air, are exposed to external environmental factors and atmospheric corrosion. As a result of these processes, objects change their appearance, fade, lose luster, their decorative and functional properties deteriorate. The main problems that occur during storage and restoration of silver objects of decorative and applied arts are considered. The analysis of scientific researches and publications of leading experts in the field of restoration and processing of metals is carried out. It is proved that many of the existing means for chemical cleaning of silver have certain significant disadvantages (presence in solutions of free cyanides, ammonia, aggressive acids, abrasive particles), which are toxic, ineffective or harmful to the silver surface. Therefore, the elimination of these shortcomings is possible by developing a new effective cleaning agent based on available and harmless chemicals. The results of this research are positive. For the first time, a solution based on thiourea, sulfamic acid and surfactants was proposed. All components of this solution are absolutely available for sale and perform certain functions. The offered means quickly and effectively cleans a surface. The advantage of this tool over known analogues is the replacement of aggressive substances with harmless substances, which is a favorable factor for the delicate treatment of works of art made of silver and its alloys, especially with precious stones. The practical significance of the obtained results lies in the expediency of using this tool for processing antiques, museum exhibits in restoration works. Advanced technology does not require scarce reagents and complex technical conditions, the cost of neutralization of toxic components of solutions, and therefore is fully technically available for the needs of a conventional laboratory.

Keywords: silver, corrosion, restoration, chemical surface treatment, thiourea, sulfamic acid, surfactants.

Постановка проблеми. З часом музейні експонати втрачають свій первинний вигляд і потребують реставраційної роботи. Завдяки технологіям реставрації стає можливим збереження історичної й художньої цінності предметів декоративно-прикладного мистецтва в музейних колекціях.

За останні десятиліття занадто великий вплив на пам'ятки культури та музейні експонати набули змінені екологічні умови (склад повітря, антропогенний тиск та ін.). Хоча процес старіння предметів мистецтва невідворотний і часто призводить до невилправних втрат, він може бути уповільнений і навіть призупинений. Усунути вплив багатьох факторів руйнування, пов'язаних із загальною екологічною обстановкою, практично неможливо. Тому особливо важливо проводити різноманітні реставраційні та консерваційні

роботи, що нейтралізують цей негативний вплив: хімічне зміцнення частково зруйнованих матеріалів, захист їх від вологи, кислот, оксидів і газів, біологічно руйнуючих факторів. Ці питання розробляються з урахуванням відтворення первісного виду об'єкту і необхідності його тривалого збереження фахівцями-хіміками, які працюють у різних реставраційних організаціях і науково-дослідницьких установах.

Обов'язковим етапом реставраційних робіт на думку фахівців М.К. Нікітіна і Є.П. Мельникової є матеріалознавче дослідження об'єкту реставрації. На цьому етапі виявляється склад матеріалів і технологія їхньої обробки. На підставі попереднього дослідження матеріалів та стану об'єкту розробляється план реставраційних робіт. Зазвичай до таких робіт входить: очищення від забруднень або нашарувань продуктів корозії,

антисептична обробка поверхні, застосування консерваційних засобів [1, с. 8].

Отже, реставраційний процес повинен включати мистецтвознавчий і матеріалознавчий аналіз, вибір способів спрямованого впливу на матеріал реставраційного об'єкту, прогнозування його подальшої долі, продовження терміну його існування.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Художні вироби зі срібла, находячись у відкритому повітрі, піддаються впливу зовнішніх факторів навколишньої середовища та явищ корозії. Як наслідок цих процесів, предмети змінюють свій зовнішній вигляд, тьмяніють, втрачають блиск, тобто їхні декоративні і функціональні властивості погіршуються.

Книга А. Скотта «Очистка и реставрация музейных экспонатов» присвячена реставраційній роботі у Британському музеї в першій половині ХХ століття [2]. Автором розглядаються питання збереження художніх виробів з металу. Описано різні хімічні методи обробки поверхні виробів зі срібла та розглянуто ефективність експериментів на срібних кубках [2, с. 35–36]. Автор відзначає, що застосування мурашиної кислоти різної концентрації як холодної, так і теплої причищенні різних срібних сплавів, особливо сплавів з міддю, дає добрі результати. Швидкий розпад срібного сплаву на вуглекислоту і металеве срібло робить застосування цього засобу абсолютно безпечним [2, с. 39]. У цілому видання є корисним, але методи очищення художнього металу, а саме виробів зі срібла, на даний час є застарілими та мають істотні недоліки в порівнянні з провідними засобами, що застосовуються сучасними науковцями та дослідниками.

Особливості реставраційної роботи з металами, рекомендації щодо методів очищення та консервації, зберігання предметів декоративно-прикладного мистецтва детально розглянуто в методичному виданні О.І. Мінжуліна [3]. Автор зазначає, що організація реставраційної роботи та консервації музейних експонатів може здійснюватися лише кваліфікованими робітниками за узгодженими правилами та стандартами [3, с. 6].

Як і попередні автори, О.І. Мінжулін пропонує комплексний підхід для дослідження проблеми реставрації художнього металу: вивчення фізичних та хімічних якостей срібла; причини появи корозії та її наслідки для поверхні виробів; методи хімічного очищення від забруднення та корозії; ефективність результатів експериментів. Серед провідних сучасних методів дослідник відзначає хімічне й електрохімічне очищення поверхні. Кожний предмет мистецтва повинен мати реставраційний паспорт із фотографіями до і після реставрації, завдяки чому можливо коректувати методи очищення поверхні для покращення результатів у майбутньому [3, с. 74].

Також у [3] надаються практичні рекомендації для музейних робітників щодо дбайливого зберігання виробів зі срібла: «В хранилищах и витринах, где находится серебро, не должны находиться материалы, выделяющие сероводород или содержащие в своем составе серу, свободные кислоты, аммиак, хлор и др. Сохранить серебро помогают ингибиторы коррозии» [3, с. 77].

Процес хімічного очищення поверхні благородних металів, до яких відноситься срібло, має переваги в порівнянні з іншими відомими способами механічної, ультразвукової обробки та ін. через свою економічність, універсальність, малі втрати металів і, в деяких випадках, через поліпшення властивостей поверхневих шарів оброблених виробів. Срібло, як матеріал, має порівняно невисоку механічну твердість і схильність до різноманітних видів корозії [4, с. 59–70], що істотно ускладнює процес його очищення іншими (нехімічними) способами.

Присутність у сріблі забруднень у кількості всього лише п'яти тисячних змінює його колір із білого блискучого в сірий матовий. Срібло легко реагує в атмосфері повітря або в збагаченій киснем воді, з розчинними у воді ціанідами, окислюється озonom з утворенням дуже міцного чорного оксиду срібла; активно вступає в реакцію з сірковмісними сполуками, при цьому плівка сульфідів, що утворюється, не перешкоджає продовженню хімічної реакції [5, с. 70].

Найпростішим способом очищення поверхні срібла є очищення суспензією, що готується з крейди та водного розчину аміаку. Або пропонується склад, що включає сіль тетрадіаміну (Трилон Б) і харчову соду, які розчиняються у воді до утворення кашоподібної маси [6]. Однак, крейда і сода є абразивними речовинами, і після такої обробки стан поверхні може бути ушкодженим.

Для очищення потьмянілих виробів зі срібла і його сплавів також застосовують ціанідні розчини, а саме 10%-ний розчин ціаніду калію [1, с. 176]. На швидкість очищення позитивно впливає введення в робочий розчин окиснювачів – хлору, йоду, пероксиду водню, кисню. Але застосування ціанідного способу обмежується надзвичайною отруйністю ціанідів (1-й клас небезпеки), а також стічних вод, що утворюються в процесі очищення виробів.

Багато засобів для хімічного очищення срібла [7–11] містять у своєму складі тіосечовину, яка в присутності кислот сприяє ефективному видаленню сульфідних плівок із поверхні виробів. Але дії однієї тіосечовини недостатньо для повного й ефективного очищення поверхні потьмянілих срібних виробів.

У [7] для видалення сульфідної плівки з поверхні срібла рекомендовано розчин, що містить сульфатну кислоту, тіосечовину, сульфатну сіль п-метилалюмінофенола (метол) та ізонікотинову кислоту. Але на практиці такий розчин дуже повільно знімає плівку сульфідів срібла. При обробці в ньому срібних і особливо посріблених виробів відбувається хімічне руйнування основи.

З літературних джерел є відомим склад для очищення срібла, що містить ПАР, тіосечовину і хлоридну кислоту [8, с. 284]. Присутність хлоридної кислоти при накопиченні іонів срібла веде до утворення нерозчинної сполуки – хлориду срібла, що робить розчин мутним, малоефективним і в подальшому непридатним до експлуатації.

Також відомим є склад для чищення та антикорозійної обробки виробів із сплавів кольорових і дорогоцінних металів [9, с. 156], який містить ПАР у вигляді емульгаторів ОП-7 або ОП-10, ортофосфорну кислоту, тіосечовину і розчинники – етиловий спирт і воду. Цей розчин має серйозний

недолік за впливом на навколишнє середовище, тому що дані емульгатори характеризуються незадовільним ступенем біологічного розкладання.

Універсальним засобом для чищення виробів із кольорових, дорогоцінних металів і сплавів є розчин, в якому замість сульфатної кислоти використовується лимонна кислота [10]. При цьому водний розчин тіосечовини додатково містить спирт гідролізний і ПАВ (рідке мило). На жаль термін придатності засобу є нетривалим. Також вміст рідкого мила робить цей розчин непридатним для подальшого вилучення з нього дорогоцінного металу.

У ювелірній практиці для чищення срібних виробів використовується водний розчин, що містить тіосечовину і сульфатну кислоту [11, с. 30]. Присутність у складі значної кількості сульфатної кислоти робить його агресивним до металеві поверхні та абсолютно непридатним для обробки срібних виробів із дорогоцінними каменями, а емульгатор ОП-10 погано розкладається в стічній воді і завдає шкоди навколишньому середовищу.

Таким чином, багатьом з існуючих засобів для хімічного чищення срібла властиві певні суттєві недоліки (присутність у розчинах вільних ціанідів, аміаку, агресивних кислот, абразивних часток), які є токсичними, малоєфективними або шкодять срібній поверхні. Тому усунення цих недоліків можливе шляхом розроблення нового ефективного засобу для чищення на основі доступних і нешкідливих хімічних речовин.

Мета статті. В основу наукового дослідження була поставлена мета створити універсальний нетоксичний засіб, який не містить абразивних матеріалів (часток) і агресивних хімічних речовин, що дозволяє використовувати його в реставрації художньо-декоративних виробів зі срібла та в інших галузях, де необхідне делікатне очищення срібної поверхні.

Виклад основного матеріалу. Сучасні технології хімічної обробки поверхні художніх виробів із благородних металів, а саме зі срібла і його сплавів, використано в сумісних дослідженнях фахівців двох навчальних закладів – Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» та Харківської державної академії дизайну і мистецтв.

У статті О.Л. Смірної та інших авторів [12, с. 121–128] досліджується ефективність застосування тіосечовини в технології очищення поверхні срібних виробів. У роботі розглянуто хімічні властивості срібла, причини втрати декоративності виробів зі срібла, особливості обробки та очищення срібної поверхні водним розчином на основі тіосечовини, сульфамінової кислоти, етилового спирту і гліцерину.

Для приготування даного засобу беруться компоненти, що знаходяться в магазинах хімічних реактивів у відкритому продажу в порційних упаковках:

1. Тіосечовина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, клас небезпеки – 2, застосовується в хімічному синтезі, у виробництві лікарських препаратів;

2. Сульфамінова кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, клас небезпеки – 3, використовується для очищення промислової апаратури від мінеральних відкладень (солей жорсткості,

окисних плівок), а також для виробництва синтетичних миючих засобів;

3. Спирт етиловий (етанол) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, клас небезпеки – 4, застосовується як розчинник у багатьох галузях промисловості (лакофарбовій, фармацевтичній), як дезінфікуючий засіб, для товарів побутової хімії;

4. Гліцерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, клас небезпеки – 4, застосовується в медицині, шкіряному виробництві, в текстильній промисловості, в друкарській справі, у виробництві пластмас тощо.

Всі компоненти даного розчину виконують певні функції. Тіосечовина сприяє відновленню оксидних і сульфідних сполук срібла та ефективно видаляють їх з поверхні виробів за рахунок утворення комплексів. Етиловий спирт виконує функцію органічного розчинника і сприяє блиску очищеної поверхні. Гліцерин додається для зниження адгезії плівки продуктів розчинення до поверхні оброблюваних виробів. Сульфамінова кислота є емульгатором та підтримує кислотний рівень рН розчину, що забезпечує його стабільність. Також вона виконує функцію консерванту.

Результати наукового дослідження пройшли апробацію та оформлені у вигляді патенту України на корисну модель (Смірнова О.Л., Пилипенко О.І., Смірнова С.Д., Морченко Є.В. «Засіб для чищення виробів зі срібла і його сплавів»), в якому детально викладено технологію процесу очищення поверхні срібла [13].

Спочатку вироби знежирюють рідким миючим засобом і ретельно промивають водою. Далі вироби поміщають у ємність з отриманим розчином до повного (або часткового) занурення і витримують у засобі протягом 1–2 хвилини. Час очищення виробів залежить від ступеня забруднення поверхні, але, як правило, не перевищує 5 хвилин. Кінець очищення оцінюють візуально по зникненню чорного або сірого нальоту. Потім вироби знову промивають водою і витирають сухою м'якою тканиною. Очищена поверхня має світло-сріблястий вигляд і блиск, які зберігаються протягом тривалого часу (рис. 1).

Пропонований засіб швидко й ефективно очищує поверхню. Він є придатним для всіх сплавів срібла і посріблених поверхонь. Його можна застосовувати для виробів із дорогоцінними каменями. Але для виробів із декоративним чорнінням да-



Рис. 1. Зовнішній вигляд ювелірного виробу зі срібла до і після реставрації

Джерело: розробка авторами за джерелом [12]

ний розчин не слід застосовувати, бо це може призводити до небажаного видалення черні.

Засіб має задовільний рівень водневого показнику (рН = 1,5–2). Це мало-токсичний і неагресивний розчин, його приготування та здійснення способу очищення не потребує застосування дорогих, дефіцитних реагентів і складних технічних умов. Тому засіб є технічно доступним для звичайної лабораторії. Термін придатності засобу – 2 роки.

Висновки і пропозиції. Таким чином, мета, що поставлена авторами даного наукового до-

слідження, повністю досягнута, а запропонований засіб сприяє підвищенню швидкості очищення, поліпшенню якості та зовнішнього вигляду художніх виробів зі срібла і його сплавів при повній безпеці для оточуючого середовища. Даний засіб не містить абразивних матеріалів, а отже не дряпає поверхню виробів, є універсальним і простим в експлуатації, доступним і недорогим для його виробництва. Засіб можна застосовувати в антикварних магазинах, а також у сховищах музеїв при реставрації срібних виробів, що мають художню та історичну цінність.

Список літератури:

1. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации : справочное пособие. Ленинград : «Химия», 1990. 302 с.
2. Скотт А. Очистка и реставрация музейных экспонатов. Москва–Ленинград : ОГИЗ. Государственное социально-экономическое издательство, 1935. 70 с.
3. Минжулин О.И. Введение в реставрацию металла. Киев : «КВИУС», 1992. 100 с.
4. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Серебро. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : «Металлургия», 1987. 320 с.
5. Мутьлина И.Н. Художественное материаловедение. Ювелирные сплавы : учеб. пособие. Владивосток : Изд-во ДВГТУ, 2005. 236 с.
6. Патент РФ RU № 2453635 С2, МПК C23G 1/00, 2012.
7. Авторське посвідчення СРСР № 1033573 А, МПК⁶ C23 G 1/06, 1983.
8. Готов Л.А., Никитин М.К. Справочник по художественной обработке металлов : справочник. Санкт-Петербург : «Политехника», 1994. 436 с.
9. Магницкий О.Н., Пирайнен В.Ю. Художественное литье : учеб. для вузов по спец. «Технология худож. обраб. материалов». Санкт-Петербург : «Политехника», 1996. 231 с.
10. Патент України UA № 53773 С2, МПК 7 C23G 1/02, C23G 1/04, C23G 1/06, C23G 5/00, 2003.
11. Халилов И.Х. Гальванотехника для ювелиров : практ. пособие. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2003. 60 с.
12. Smirnova O., Pilipenko A., Osypa B., Morchenko Ye. The use of acid solutions of thiourea in the processes of chemical and electrochemical surface treatment of silver and its alloy 925°. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2019. Monograph*. Kyiv : KNUTD, 2019. P. 143–150.
13. Патент України UA № 135724, МПК C23G 1/02 (2006.01), 2019.

References:

1. Nykytyn, M.K., & Melnykova, E.P. (1990). *Khymyia v restavratsyyu: spravochnoe posobyie* [Chemistry in Restoration: A Reference Guide]. Lenynhrad: Khymyia. (in Russian)
2. Skott, A. (1935). *Ochystka y restavratsyia muzeinyykh eksponatov* [Cleaning and restoration of museum exhibits]. Moskva–Lenynhrad: OHYZ. Hosudarstvennoe sotsyalno-ekonomycheskoe yzdatelstvo. (in Russian)
3. Mynzhulyn, O.Y. (1992). *Vvedenye v restavratsyiu metalla* [Introduction to metal restoration]. Kyev: KVIUS. (in Russian)
4. Malyshev, V.M., & Rumiantsev, D.V. (1987). *Serebro. 2-e yzd., pererab. y dop.* [Silver. 2nd ed., Rev. and add.]. Moskva: Metallurhyia. (in Russian)
5. Mutylina, Y.N. (2005). *Khudozhestvennoe materyalovedenye. Yvelyrnye splavy: ucheb. posobyie* [Artistic materials science. Jewelry alloys: textbook. allowance]. Vladyvostok: Yzd-vo DVHTU. (in Russian)
6. Patent RF RU № 2453635 С2, МПК C23G 1/00, 2012.
7. Avtorske posvidchennia SRSR № 1033573 А, МПК⁶ C23 G 1/06, 1983.
8. Hutov, L.A., & Nykytyn, M.K. (1994). *Spravochnyk po khudozhestvennoi obrabotke metallov: spravochnyk* [Artistic Metalworking Handbook: Handbook]. Sankt-Peterburg: Polytekhnika. (in Russian)
9. Mahnytskyi, O.N., & Pyrainen, V.Iu. (1996). *Khudozhestvennoe lyte: ucheb. dlia vuzov po spets. «Tekhnolohyia khudozh. obrab. materyalov»* [Artistic casting: textbook. for universities on specials. «Artistic technology. processing materials»]. Sankt-Peterburg: Polytekhnika. (in Russian)
10. Patent Ukrainy UA № 53773 С2, МПК 7 S23G 1/02, S23G 1/04, S23G 1/06, S23G 5/00, 2003.
11. Khalylov, Y.Kh. (2003). *Halvanotekhnika dlia yvelyrov: prakt. posobyie* [Electroplating for jewelers: practical. allowance]. Saratov: Yzd-vo Sarat. un-ta. (in Russian)
12. Smirnova, O., Pilipenko, A., Osypa, B., & Morchenko, Ye. (2019). The use of acid solutions of thiourea in the processes of chemical and electrochemical surface treatment of silver and its alloy 925°. *Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry – 2019: Monograph*. Kyiv: KNUTD, pp. 143–150.
13. Patent Ukrainy UA № 135724, МПК S23G 1/02 (2006.01), 2019.