Krause, Janusz

Zastosowanie past oczyszczających do usuwania produktów korozji z powierzchni żelaznych obiektów zabytkowych

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 5 (52), 135-148

1974

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

MUZEUM HISTORII POLSKI

ACTA UNIVERSITATIS NICOLAI COPERNICI
ZABYTKOZNAWSTWO I KONSERWATORSTWO V
NAUKI HUMANISTYCZNO-SPOŁECZNE — ZESZYT 52 (1973)

Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

Janusz Krause

ZASTOSOWANIE PAST OCZYSZCZAJĄCYCH DO USUWANIA PRODUKTÓW KOROZJI Z POWIERZCHNI ŻELAZNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH

Nie wszystkie zabytkowe obiekty żelazne można oczyścić z produktów korozji poprzez zastosowanie kąpieli chemicznych (odrdzewiających). Najczęściej wielkość oczyszczanego obiektu (dla przykładu: okucia, kraty, elementy architektoniczne) eliminują zastosowanie jakiejkolwiek ze znanych metod. Również przy obiektach pokrytych miejscowo nawarstwieniami korozyjnymi nie możemy stosować kąpieli chemicznych, względnie metod redukcyjnych.

Wydaje się, iż najwłaściwszymi środkami oczyszczającymi tego rodzaju obiektów byłyby odpowiednio spreparowane pasty — jako nośniki aktywnych środków czyszczących. W celu przygotowania odpowiedniego zestawu środków oczyszczających dla danej pasty, przeprowadzono badania, w których starano się przeanalizować parametry, mogące wpływać na zdolności oczyszczające pasty.

Badania nad przydatnością kwasów nieorganicznych oraz organicznych [1] w kompozycji z substancjami opóźniającymi wykazały, iż odznaczają się one niezbyt dużymi zdolnościami do usuwania grubych — starych nawarstwień korozyjnych.

Przeprowadzono orientacyjne badania, związane z oczyszczaniem skorodowanych próbek żelaza w mieszaninach kwasów: siarkowy-solny, siarkowy-ofosforowy, solny-ofosforowy, siarkowy-solny-ofosforowy, ofosforowy-fluorowodorowy, siarkowo-fluorowodorowy. Analogiczne badania prowadzono z mieszaninami tych kwasów dla metalu nieskorodowanego.

Do roztworów kwasów (o różnych stężeniach oraz różnych stosunkach poszczególnych kwasów w roztworze) zanurzano na okresy 5-minu-

[1] J. Krause, *Badania nad oczyszczaniem żelaznych obiektów zabytkowych metodą chemiczną*, Zeszyty Naukowe UMK, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, s. 117.

Tabela 1

Wpływ stężenia i temperatury mieszanin kwasów na szybkość usuwania produktów korozji i rozpuszczanie żelaza

Mieszanina kwasów	Czas zanurzenia płytki w min	Temperatura w °C				Czas usunięcia produktów korozji w min.			
		20	50	20	50	20	50	20	50
		straty żelaza w % wag.				a	b	a	b
		a	b	a	b				
siarkowy+solny a) 15%, 5% 2 : 1 b) 20%, 10% 2 : 1	5	0,00	0,01	0,01	0,01	35	20	30	20
	10	0,01	0,01	0,01	0,02				
	15	0,01	0,01	0,01	0,04				
	30	0,02	0,02	0,02	0,06				
	60	0,03	0,04	0,03	0,13				
siarkowy+ofosforowy a) 10%, 30% 1 : 2 b) 15,%, 15% 1 : 1	5	0,00	0,01	0,01	0,00	40	25	30	10
	10	0,01	0,01	0,01	0,01				
	15	0,01	0,01	0,02	0,03				
	30	0,03	0,02	0,02	0,05				
	60	0,03	0,04	0,03	0,07				
solny+ofosforowy a) 5%, 10% 1 : 2 b) 10%, 15% 1 : 2	5	0,00	0,00	0,01	0,01	35	25	35	10
	10	0,01	0,01	0,01	0,02				
	15	0,01	0,01	0,01	0,03				
	30	0,03	0,02	0,02	0,06				
	60	0,03	0,04	0,05	0,13				
siarkowy+solny+ofosforowy a) 1 : 1 : 2 15%, 5%, 15% b) 1 : 1 : 2 20%, 15%, 15%	5	0,00	0,00	0,01	0,02	50	15	15	5
	10	0,02	0,00	0,02	0,03				
	15	0,02	0,01	0,02	0,06				
	30	0,03	0,03	0,03	0,11				
	60	0,03	0,06	0,04	0,26				
ofosforowy+fluorowodorowy a) 15%, 5% 2 : 1 b) 20%, 10% 2 : 1	5	0,00	0,00	0,01	0,03	40	25	15	5
	10	0,01	0,01	0,01	0,03				
	15	0,01	0,01	0,02	0,05				
	30	0,01	0,02	0,02	0,07				
	60	0,03	0,05	0,04	0,10				
siarkowy+fluorowodorowy a) 15%, 5% 2 : 1 b) 20%, 10% 2 : 1	5	0,00	0,00	0,02	0,02	20	15	20	5
	10	0,00	0,01	0,02	0,03				
	15	0,01	0,01	0,02	0,04				
	30	0,01	0,02	0,02	0,06				
	60	0,01	0,06	0,03	0,11				

towe, skorodowane próbki metalu. Po każdym takim okresie usuwano mechanicznie rozluźnione produkty korozji, zabieg prowadzono, aż do momentu całkowitego oczyszczenia próbki. Przy metalu czystym po każdym

5-minutowym okresie oznaczano ilościowe straty żelaza. Wyniki powyższych badań ilustruje tab. 1.

Przez porównanie tych wyników z badaniami nad samymi kwasami [2] stwierdzić należy, iż w mieszaninach kwasów następuje szybsze usuwanie produktów korozji, przy mniejszym rozpuszczaniu samego żelaza. Wszystkie badania prowadzono na próbkach standartowych o gabarytach: 100 mm × 40 mm × 4 mm, ciężar próbki od 42—50 g. Celem uzyskania jednorodnych próbek (o jednakowym składzie produktów korozji oraz jednakowych grubościach ich nawarstwień) poddano je procesowi „przyśpieszonego rdzewienia". Proces ten przeprowadzono w następujący sposób: próbki żelaza zanurzano na okres 15 sek (pięciokrotnie w odstępach 2-godzinnych) w roztworze o składzie 0,005% kwasu siarkowego, 3% chlorku amonu, 5% nadtlenku wodoru. Następnie próbki pozostawiano w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej przez okres dwóch miesięcy [3].

WPŁYW CZĘSTOTLIWOŚCI ZABIEGÓW MECHANICZNYCH NA SZYBKOŚĆ USUWANIA NAWARSTWIEŃ KOROZYJNYCH

Działanie kwasów oraz mieszanin kwasów na produkty korozji polega w głównym stopniu na ich rozluźnianiu, spulchnianiu oraz częściowym rozpuszczaniu. Obok tego działania o skuteczności i powodzeniu zabiegu chemicznego decydują zabiegi mechaniczne usuwające spulchnione oraz rozluźnione nawarstwienia korozyjne.

W celu określenia współudziału zabiegów mechanicznych przy stosowaniu kąpieli kwasowych, do usuwania nawarstwień, przeprowadzono serię oznaczeń, na pięciu wybranych kompozycjach kąpieli oczyszczających. Tabela 2 ilustruje wyniki przeprowadzonych badań.

Przeprowadzono 4 oddzielne próby usuwania produktów korozji, w których zanurzano próbki skorodowanego metalu na okresy: 3 minuty, 10 min, 60 min, 150 min. Po każdym zanurzeniu mechanicznie usuwano rozluźnione produkty korozji (przy użyciu szczotki metalowej). Operację tę prowadzono aż do całkowitego oczyszczenia powierzchni skorodowanej próbki. W tabeli podano czas konieczny do całkowitego usunięcia produktów oraz ilość zabiegów mechanicznych, jaka wspomagała postępowanie chemiczne. Można zaobserwować, iż częstotliwość zabiegów mechanicznych jest proporcjonalna do czasu zanurzenia próbki. Doświadczenie powyższe pozwala na wnioskowanie, iż aby w sposób maksymalny uchronić obiekt od przetrawień, to obok stosowania właściwego inhibitora i kwasu dla danej kąpieli, proces oczyszczania prowadzić należy możliwie krótko, wspomagając go zabiegami mechanicznymi. Ponadto próby te po-

---

[2] Ibid., s.

[3] E. Chyżewski, *Metody określania strat metalu w badaniach korozyjnych żelaza i stali*, Przegląd Techniczny, nr 25, 1937, s. 880—884.

zwoliły na ustalenie optymalnego czasu potrzebnego do usunięcia produktów korozji, bez ingerencji zabiegów mechanicznych, co przy omawianiu parametrów dla past oczyszczających jest bardzo ważne. Wiadomo bowiem, iż czas działania pasty musi być znacznie dłuższy aniżeli kąpieli.

BADANIA SKUTECZNOŚCI DZIAŁANIA SUBSTANCJI INHIBITUJĄCYCH

Jedną z ważnych cech każdego inhibitora jest skuteczność powstrzymywania roztwarzania żelaza w kąpieli oczyszczającej, czy w działaniu danej pasty.

W celu uzyskania wyczerpujących danych dla danego inhibitora, który miał być później stosowany jako jeden z komponentów pasty, przeprowadzano badania, poprzez które określano ilościowe straty żelaza w mieszaninach kwasów z inhibitorem i bez inhibitora. Ponadto określano skuteczność powstrzymywania wydzielania wodoru przez dany inhibitor.

W pierwszym etapie określano ilościowe straty dla żelaza zanurzonego przez okres trzech godzin w: roztworach mieszanin kwasów; roztworach mieszanin kwasów z inhibitorami. Straty żelaza przedstawiono w % wag. w tab. 3.

Następnie obliczono stałą powstrzymania rozpuszczania (roztwarzania) żelaza dla danego inhibitora ze wzoru:

$$K = \frac{n_1}{n_2}$$

n_1 — rozpuszczalność żelaza w czystych kwasach,
n_2 — rozpuszczalność żelaza w kwasach z inhibitorem.

Drugi etap oznaczeń oparty był na badaniach według normy polskiej [4] charakteryzującej skuteczność działania substancji inhibitującej procesy korozyjne (rozpuszczania żelaza). Oznaczenie prowadzono najpierw dla czystych roztworów mieszanin kwasów poprzez odnotowywanie objętości wydzielającego się wodoru, powstającego w wyniku redukcji żelaza, w okresie jednej godziny. W taki sam sposób powtórzono badania dla mieszanin kwasów z inhibitorami.

Zdolność hamowania szybkości wydzielania wodoru obliczono ze wzoru:

$$H_H = \frac{100\,(V_0 - V)}{V_0}\,\%$$

V_0 — ilość wydzielonego wodoru w trakcie redukcji żelaza z kwasem, bez inhibitora
V — ilość wydzielonego wodoru z roztworów kwasu z inhibitorem.

[4] PN-53/H-04620, Badania skuteczności działania opóźniaczy do wytrawiania wyrobów stalowych.

Wyniki przeprowadzonych badań ilustruje tab. 3.

W badaniach stosowano mieszaniny kwasów: siarkowego, solnego, ofosforowego, azotowego, chromowego, fluorowodorowego w stężeniach od 5% do 30%, oraz substancje inhibitujące:

— 2,4 dwuaminofenol, związek ten jest pochodną fenolu o silnie redukujących własnościach, nazwa zwyczajowa amidol ($C_6H_9N_2O$);

— sześciometyloczteroamina, związek stanowiący zasadę heterocykliczną, nazwa zwyczajowa urotropina ($C_6H_{12}N_2$);

Tabela 2

Wpływ częstotliwości prowadzenia zabiegów mechanicznych na szybkość usuwania produktów korozji w kąpielach oczyszczających

Skład kąpieli oczyszczającej	Czas zanurzenia próbki w kąpieli w min.	Czas oczyszczenia powierzchni w m.	Ilość zabiegów mechanicznych
5% kwas siarkowy+5% kwas solny inhibitor: 1% hydrochinon	3	42	14
	10	60	6
	60	120	2
	150	150	1
10% kwas siarkowy+ 10% kwas o-fosforowy inhib.: 1% metyloceluloza	3	30	10
	10	40	4
	60	120	2
	150	150	1
5% kwasy: siarkowy, solny, o-fosforowy inh.: 2% metatyl	3	42	14
	10	70	7
	60	120	2
	150	150	1
kwasy: 10% siarkowy, 5% solny, 15% ofosforowy inh.: 1,5% urotropina	3	36	12
	10	60	6
	60	120	2
	150	150	1
kwasy: 15% siarkowy, 5% solny, 30% ofosforowy inh.: 2% dwumetylosulfotlenek	3	30	10
	10	50	5
	60	120	2
	150	150	1

— siarczan p-N-metyloaminofenolu, II-rzędowa sól aminy aromatycznej, nazwa zwyczajowa metol;

— galatonina (tanina) — produkt naturalny zbudowany z cząsteczek kwasu galusowego i D-glikozy;

Tabela 3

Skuteczność działania związków inhibitujących w kąpielach odrdzewiających opartych na mieszaninach kwasów nieorganicznych (Temp. kąpieli 20°C, czas kąpieli 3 godz.)

Skład kąpieli odrdzewiającej inhibitor w % wag	n_2	n_1	K	H_H	Czas usunięcia produktów
5% kwas siarkowy, 5% kwas solny 1% hydrochinon	0,08	0,10	1,25	16	41
10% kwas siarkowy, 5% kwas ofosforowy, metyloceluloza — 1%	0,11	0,15	1,36	36,2	43
10% kwas siarkowy, 5% kwas solny, 15% kwas ofosforowy 1,5% urotropina	0,04	0,07	1,75	83,5	35
15% kwas siarkowy, 5% kwas solny 30% kwas ofosforowy 2% dwumetylosulfotlenek	0,14	0,34	2,45	9,5	29
5% kwasy: azotowy, siarkowy 2% żelatyna	0,86	—	—	—	18
10% kwasy: azotowy, siarkowy, 30% kwas ofosforowy 2% chlorowodorek dwuetyloaminy	0,11	0,30	2,73	65,1	33
5% kwasy: azotowy, solny, 15% kwas siarkowy 2% 8-o-chinolina	2,32	—	—	—	39
15% kwas chromowy, 10% kwas ofosforowy, 1,5% chlorek cynawy	0,10	5,48	54,8	45,2	60
20% kwas o-fosforowy, 5% kwas solny, 2% metol	0,04	0,07	1,75	71,4	15
30% kwas o-fosforowy, 10% kwas azotowy, 5% kwas solny 1% urotropina	0,05	0,33	6,60	82,5	24
20% kwas ofosforowy, 7,5% kwas solny, 2% kwas sulfanilowy	0,06	0,15	2,50	83,9	41
20% kwas ofosforowy, 10% kwas solny, 1% tanina	0,08	0,19	2,12	80,0	33
20% kwas ofosforowy, 5% kwas solny, 2% pirokatechina	0,09	0,17	2,11	76,5	21

— o-dwuhydroksybenzen, fenol dwuwudurotlenowy o silnych własnościach redukujących, nazwa zwyczajowa pirokatechina;
— p-dwuhydroksybenzen, nazwa zwyczajowa hydrochinon;
— dwumetylosulfotlenek;
— metatyl;
— 8-o-chinolina.

Jako substancje inhibitujące badano również metylocelulozę oraz żelatynę, mając na uwadze zastosowanie ich jako związków wiążących wypełniacz past oczyszczających. Inhibitorów dodawano w ilościach od 1% do 2% wagowych, w stosunku do kwasów.
nik ostateczny przyjmowano średnią z trzech prób. Badania pozwoliły na wyodrębnienie grupy inhibitorów, skutecznie powstrzymujących roztwarzanie żelaza w mieszaninach kwasów. Należą do nich: urotropina, metol, kwas sulfanilowy, tanina, pirokatechina, rydrochinon, amidol, chlorowodorek dwuetyloaminy. Również metyloceluloza oraz żelatyna w pewien sposób powstrzymują rozpuszczanie żelaza, jest to niewątpliwie bardzo istotne, z tej racji, iż stosować je można jako spoiwo pasty. Wymienione substancje, nie wywoływały plam oraz trwałych osadów na powierzchni traktowanego metalu.

TRWAŁOŚĆ INHIBITORÓW W UZALEŻNIENIU OD CZASU PROWADZENIA KĄPIELI OCZYSZCZAJĄCYCH

Obok powstrzymywania rozpuszczania żelaza oraz niewywoływania plam i trwałych osadów, inhibitor winien być trwały w czasie prowadzenia kąpieli. W celu przeanalizowania całkowitej przydatności wyodrębnionej grupy inhibitorów, poddano je dalszym badaniom w ramach, których określano ich trwałość w czasie. Czynnik ten ma bardzo duże znaczenie przy pastach odrdzewiających, ponieważ czas działania pasty na produkty korozji jest dłuższy aniżeli kąpieli oczyszczającej. Aby uzyskać jednakowy materiał porównawczy dla poszczególnych inhibitorów stosowano mieszaninę kwasów: 20% o-fosforowy i 5% solny w stosunku 2 : 1. Próbki metalu zanurzone w 200 ml mieszaniny kwasów z dodatkiem od 1—2% inhibitorów na okresy: 3, 6, 8, 12, 24 godzin. Po upływie wymienionego czasu określano w % wagowych ilościowe straty żelaza. Wyniki badań ilustruje tab. 4.

Optymalną granicą czasu, w którym nie zachodzi roztwarzanie żelaza dzięki działaniu inhibitora jest okres od 10 do 12 godzin. Z obliczeń stałej K wynika, iż najtrwalszymi inhibitorami są urotropina oraz metol, pozostałe inhibitory już w znacznie mniejszym stopniu powstrzymują rozpuszczanie żelaza (stałą K obliczono po 12 godz. działania inhibitora). Zaznaczyć jednak trzeba, iż mogą one być stosowane w praktyce konserwatorskiej, ponieważ przy oczyszczaniu powierzchni żelaznych czas działania (jednorazowy) środka, a więc pasty, nie przekracza z reguły 2—3 godzin, w odniesieniu do cienkich nawarstwień korozyjnych.

Tabela 4

Trwałość inhibitorów w uzależnieniu od czasu prowadzenia kąpieli odrdzewiających Skład kąpieli oczyszczającej: 20% kwas o-fosforowy, 5% kwas solny, inhbiitor: w kolejności jak podaje tabela
(dla każdego inhibitora oddzielna kąpieli — temp. kąpieli 20°C)

Inhibitor		Czas zanurzenia próbki metalu w godz.					
		3	6	8	12	24	k
		straty żelaza w % wagowych					
Urotropina	1,5%	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	9,66
Chlorowodorek dwuetyloaminy	2,0%	0,08	0,08	0,10	0,13	1,07	2,23
Metol	2,0%	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	3,50
Kwas sulfanilowy	2 %	0,05	0,07	2,30	2,70	2,95	—
Tanina	1,0%	0,05	0,07	0,10	0,14	0,17	2,07
Pirokatechina	2,0%	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	1,93
Hydrochinon	2,0%	0.13	0,15	0,17	0,20	0,22	1,45
Metyloceluloza	0,0%	0.07	0,10	0,11	0,13	0,13	2,24
Żelatyna	2,0%	0,21	0,22	0,24	0,27	0,31	1,07
Amidol	2,0%	0,13	0,15	0,18	0,23	0,26	1,26

USTALENIE CZASU USUWANIA PRODUKTÓW KOROZJI W MIESZANINACH KWASÓW Z INHIBITORAMI

Badania z uprzednio omawianymi mieszaninami kwasów oraz substancjami inhibitującymi przeprowadzono w następujący sposób: do 200 ml danej kompozycji oczyszczającej wkładano próbkę skorodowanego metalu na okres 3 min, po tym czasie rozluźnioną i spulchnioną warstwę „rdzy" mechanicznie usuwano i zanurzano metal powtórnie do „odrdzewiacza", zabieg prowadzono, aż do całkowitego oczyszczenia powierzchni. Przeprowadzono po trzy równoległe próby dla każdej kompozycji, jako wynik ostateczny przyjmowano średnią z trzech oznaczeń.

W tabeli obok czasu koniecznego do całkowitego usunięcia nawarstwień korozyjnych określono stan powierzchni metalu po zabiegu. Ba-

Tabela 5

Kąpiele oczyszczające skorodowane powierzchnie żelazne z uwzględnieniem czasu ich działania oraz stanu powierzchni po zabiegu (temp. robocza kąpieli 20°C)

Skład kąpieli odrdzewiającej	Czas trwania w min.	Stan powierzchni po oczyszczeniu
5% kwas siarkowy, 5% kwas solny, 1% hydrochinon	41	bez plam
10% kwas siarkowy, 10% kwas o-fosforowy, 1% metyloceluloza	29	bez plam
5% kwas siarkowy, solny, o-fosforowy, 2% metatyl	43	bez plam
10% kwas siarkowy, 5% kwas solny 15% kwas ofosforowy, 1,5% urotropina	35	bez plam
15% kwas siarkowy, 5% kwas solny 30% kwas o-fosforowy, 2% żelatyna	29	bez plam
5% kwasy: siarkowy, azotowy 2% dwumetylosulfotlenek	18	czarny nalot usuwany w kąpielach wodnych
10% kwas azotowy, 5% kwas solny 30% kwas o-fosforowy, 2% chlorowodorek dwuetyloaminy	33	czarny nalot usuwany w kąpielach wodnych, ślady nadtrawień
5% kwasy: azotowy, solny, 15% kwas siarkowy, 2% o-8-chinolina	39	powierzchnia czarna osad trwały
15% kwas chromowy, 10% kwas o-fosforowy, 1,5% chlorek cynawy	75	czarny osad nierozpuszczalny
15% kwas siarkowy, 20% kwas o-fosforowy 2% chlorowodorek dwuetyloaminy	60	czarny osad nieropuszczalny
20% kwas o-fosforowy, 5% kwas solny, 2% metol	15	bez plam
30% kwas o-fosforowy, 10% kwas azotowy, 5% kwas solny, 2% amidol	24	czarny nalot, usuwalny ślady nadtrawień
20% kwas o-fosforowy, 10% kwas solny, 1% tanina	33	bez plam, nadtrawienia powierzchni
20% kwas o-fosforowy, 5% kwas solny, 2% pirokatechina	21	bez plam
20% kwas o-fosforowy, 7,5% kwas solny, 2% kwas sulfanilowy	41	bez plam ślady nadtrawień powierz.

dania pozwoliły na wyeliminowanie z dalszych prób kwasu chromowego, którego działanie na produkty jest bardzo wolne, przy równoczesnym powstawaniu na oczyszczonej powierzchni trudno usuwalnego czarnego osadu. Z dużą skutecznością działały mieszaniny zawierające w swym skła-

dzie kwas azotowy. Również i te mieszaniny dawały na traktowanej powierzchni czarne naloty można je jednak łatwo usunąć w kąpielach wodnych. Dobrze działają na produkty korozji mieszaniny zawierające kwasy: o-fosforowy i solny. Dodatkowa zaleta stosowania tych mieszanin to powstawanie na oczyszczanej powierzchni warstewki fosforanów [5].

Przeprowadzone badania pozwalają na dokonanie wyboru kompozycji kąpieli oczyszczających w których głównym składnikiem usuwającym „rdzę" są roztwory mieszanin kwasów. W grupie tych środków możemy wyodrębnić:

— kompozycje z kwasem azotowym odznaczające się skutecznym i szybkim działaniem na produkty korozji. Zaznaczyć jednak należy, iż środki te należy stosować z dużą ostrożnością i to najlepiej do powierzchni o grubych zastarzałych nawarstwieniach, a jednocześnie posiadających dobrze zachowany rdzeń metaliczny.
— kompozycje z kwasem o-fosforowym odznaczające się znacznie wolniejszym działaniem; skuteczność ich można zwiększyć przez dodatek kwasu solnego lub siarkowego (w stężeniach od 5—10%). Grupa ta nadaje się do szerszego stosowania w pracach konserwatorskich. Powolne działanie kwasu o-fosforowego stanowi dość duży margines bezpieczeństwa w stosunku do oczyszczanego obiektu. Kwas o-fosforowy stosowany w kąpielach może mieć maksymalne stężenie do 35% [6]. Przy tych stężeniach powstają fosforany trójzasadowe trudno rozpuszczalne, stanowiące powłokę zabezpieczającą metal przed wtórnym atakiem korozyjnym.

KOMPOZYCJE PAST OCZYSZCZAJĄCYCH

Wyniki z wszystkich uprzednio przeprowadzonych badań pozwoliły na dokonanie prób zmierzających do opracowania składu past. Obok mieszanin kwasów, bezpośredniego czynnika wpływającego na szybkość oraz jakość oczyszczania skorodowanej powierzchni żelaza, drugim ważnym i istotnym składnikiem pasty jest substancja wypełniająca. Wspomniana substancja ma spełniać rolę nośnika środków aktywnych oraz zapewniać dobry jego kontakt z traktowaną powierzchnią.

Do badań wstępnych stosowano następujące substancje wypełniające:
— trociny z drewna o różnym stopniu rozdrobnienia;
— sproszkowany azbest;
— ziemię okrzemkową;
— masę papierową (włókna bawełny).

W celu zwiększenia stopnia zwilżalności past dodawano do nich alko-

---

[5] L. L. Shreira, *Ochrona przed korozją*, Warszawa 1967, s. 708—739.
[6] Ibid.

hole: etylowy, butylowy. W pastach jako spoiwo stosowano metylocelulozę i żelatynę.

Wszystkie badania z pastami stosowano dla trzech oddzielnych próbek skorodowanego żelaza. Na powierzchnię metalu nanoszono pastę sporządzoną tak, iż jej konsystencja uniemożliwiała spływanie środków oczyszczających z pionowo ustawionej próbki. Działanie pasty nałożonej na powierzchnię sprawdzano po upływie 2, 3, 4, 6, 12, 24 godzin. Po upływie wyznaczonego czasu dla danej próby, pastę mechanicznie zdejmowano i określano stopień oczyszczenia powierzchni. Uprzednio próbkę intensywnie płukano w strumieniu wody i mechanicznie usuwano rozluźnione produkty (pocieranie szczotką metalową). Stopień oczyszczenia powierzchni określano metodą wizualną, podając w % stan oczyszczenia powierzchni. Wyniki uzyskane w omawianych próbach zebrano w tab. 6.

Skład poszczególnych past ujęty jest w stosunkach wagowych. Pastę przygotowywano w następujący sposób: do wypełniacza dodawano mieszaniny kwasów wraz z inhibitorami, następnie całość dokładnie mieszano i pozostawiano na pewien czas, w celu dokładnego nawilżenia wypełniacza.

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyodrębnienie past, które najskuteczniej usuwały produkty korozji z powierzchni metalu:

— trociny (drobne) 1 cz, 10% kwas siarkowy, 10% kwas o-fosforowy (4 cz), 2% metol, 1% metyloceluloza;
— masa papierowa (1 cz), 20% kwas o-fosforowy, 5% kwas solny (2 cz), 2% kwas sulfanilowy;
— azbest (1 cz), 30% kwas o-fosforowy, 15% kwas siarkowy, 5% kwas solny (4 cz), 2% dwumetylosulfotlenek;
— trociny (drobne) 1 cz, 15% kwas siarkowy, 30% kwas o-fosforowy, 5% kwas azotowy (4 cz), 2% metol;
— trociny (drobne) 1 cz, 15% kwas o-fosforowy, 10% kwas solny (2 cz), 1% metyloceluloza, 1% tanina,
— trociny (drobne) 1 cz, 20% kwas o-fosforowy, 5% kwas solny, 1% żelatyna, 2% metol.

Są to więc pasty, w których głównym składnikiem jest kwas o-fosforowy o stężeniu nie przekraczającym 35%, a więc takim, które sprzyja powstawaniu trwałych warstw fosforanów trójzasadowych. Jako wypełniacz stosowany jest materiał drobnowłóknisty, którego włókna odznaczają się dużymi własnościami hydrofilnymi. Występujące w tych pastach kwasy: solny, siarkowy względnie azotowy, w niewielkich stężeniach wpływają na zwiększenie ich aktywności.

Próbki skorodowanego metalu po usunięciu produktów korozji, poddano zmiennym kąpielom w wodzie (zimna—gorąca), a następnie zobojętniano w mieszaninach: 3% węglan sodu, 7% azotan sodu, 0,5% mydła na 1 litr wody lub 55 cz alkoholu etylowego + 1 cz amoniaku + 46 cz wody.

Tabela 6

Skuteczność działania past oczyszczających na produkty korozji w uzależnieniu od czasu

Skład pasty w sfosunkach wagowych	Czas działania pasty na produkty w godz.					
	2	3	4	6	12	24
	% usunięcia produktów korozji z powierzchni					
trociny (drobne), + 5% kwas siarkowy, 5% kwas azotowy, 2 %żelatyna, 2% urotropina	5	5	10	10	15	40
trociny (średnie), 20% kwas ofosforowy, 5% kwas solny, alkohol etylowy, 1% metyloceluloza, 2% pirokatechnia 1 : 4 : 1	60	70	80	85	100	—
trociny (grube), 20% kwas ofosforowy, 15% kwas siarkowy, 5% kwas solny, 1% metyloceluloza, 1 : 4	20	25	30	40	60	70
azbest, 30% kwas ofosforowy, 15% kwas siarkowy, 5% kwas solny, 2% dwumetylosulfotlenek 1 : 4	30	40	60	75	90	100
ziemia okrzemkowa, 10% kwas azotowy, 10% kwas siarkowy, 30% kwas ofosforowy, 2% chlorowodorek dwuetyloaminy 1 : 2	15	15	25	40	50	60
masa papierow., 20% kwas fosforowy, 5% kwas solny, 2% kwas sulfanilowy, 1 : 2	40	45	50	75	90	100
trociny (drobne), 30% kwas ofosforowy, 10% kwas azotowy, 5% kwas solny, 2% amidol 1 : 2	30	35	40	60	80	90
trociny (drobne), 15% kwas siarkowy, 30% kwas ofosforowy, 10% kwas azotowy, 2% metol 1 : 4	30	35	40	60	100	—
trociny (drobne), 15% kwas siarkowy, 30% kwas ofosforowy, 10% kwas azotowy, alkohol butylowy, 2% metanal 1 : 4 : 1	30	55	65	70	80	100
trociny (drobne), 20% kwas ofosforowy, 10% kwas solny, 1% tanina 1 : 2	40	45	60	80	90	100
trociny (drobne), 20%kwas ofosforowy, 5% kwas solny, 2% metol 1 : 6	40	45	60	70	80	100

Przy dużych obiektach mieszaniny zobojętniające nanosić możemy również w formie past, dodając do nich w odpowiednich stosunkach materiału drobnowłóknistego.

Zobojętnianie prowadzono celem usunięcia resztek kwasu z powierzchni metalu [7].

WNIOSKI

1. W pastach oczyszczających najlepszymi środkami aktywnymi są mieszaniny kwasów o-fosforowego o stężeniu do 35% z dodatkiem kwasu solnego o stężeniu 5—10%.

2. Wypełniaczem (nośnikiem aktywnego środka oczyszczającego) powinien być materiał drobnowłóknisty o dużych zdolnościach hydrofilowych, a więc trociny lub półmasa papiernicza (rozdrobnione włókna bawełny).

3. Istotnym składnikiem pasty jest inhibitor, powstrzymujący rozpuszczanie żelaza w kwasach, stosowany inhibitor powinien cechować się dużą odpornością w czasie. Najlepszymi inhibitorami w oparciu o prowadzone badania okazały się: urotropina, metol, tanina, pirokatechina. Dodawanie inhibitora w stosunku od 1—2% (na mieszaninę kwasów) praktycznie powstrzymuje prawie całkowicie rozpuszczanie metalu.

4. Jako spoiwo łączące wypełniacz z mieszaninami kwasów stosować można metylocelulozę lub żelatynę w ilości od 1—2%. Dodatkową zaletą tych substancji jest ich inhibitujące działanie.

5. Optymalny czas działania pasty, przy jednorazowym nałożeniu, nie powinien przekraczać 2 godzin. Po tym okresie jeżeli powierzchnia jest w dalszym ciągu pokryta produktami, należy pastę nałożyć powtórnie.

6. W zależności od grubości nawarstwień korozyjnych możemy stosować pasty o składach:
grubsze nawarstwienia korozyjne;
trociny (drobne) 1 cz, 30% kwas o-fosforowy, 15% kwas siarkowy (2 cz) 1% metyloceluloza, 2% urotropina;
średnie nawarstwienia „rdzy";
trociny (drobne) 1 cz, 20% kwas o-fosforowy, 5% kwas solny (2 cz);
alkohol etylowy (1 cz), żelatyna lub metyloceluloza (1—2%), jako inhibitor: urotropina, metol, pirokatechina.

Na powierzchnię o cienkich nawarstwieniach korozyjnych, (korozja miejscowa, punktowa, plamkowa) stosować możemy pasty oparte w swym składzie wyłącznie na kwasie o-fosforowym o stężeniu od 10—15%, jako wypełniacze i inhibitory substancje przedstawione uprzednio.

7. Po zabiegach oczyszczających obiekt musimy poddać zmiennym kąpielom wodnym (woda gorąca—zimna), a następnie kąpielom zobojętniającym.

---

[7] A. I. Reibman, *Zeszczitnye lakokrasocznye pokrytija w chimiczeskich proizwodstwach*, Leningrad 1968, s. 78; F. Todt, *Korrozija i zaszczita ot korrozii*, Moskwa 1966.

Podkreślić trzeba, iż badania objęte niniejszą pracą nie rozwiązują w sposób całkowity i jednoznaczny problemu usuwania nawarstwień korozyjnych z zabytkowych obietków żelaznych. Stosowanie past oczyszczających, jak również i kąpieli odrdzewiających w podawanych przykładach nie znalazło pozytywnych rezultatów przy obiektach o dość grubych, starych nawarstwieniach „rdzy".

Problem usuwania „rdzy" z powierzchni żelaza jest złożony i skomplikowany, szczególnie przy stosowaniu do tych celów metod chemicznych. Zaznaczyć należy, iż w dalszym ciągu w dużym stopniu o powodzeniu metody chemicznej, decydują zabiegi mechaniczne, które jednak często prowadzić mogą do naruszenia powierzchni traktowanego obiektu. mogą pełniejsze badania naukowe, ujmujące całość zagadnień i parametrów wpływających na usunięcie produktów korozji z powierzchni żelaza, przy jednoczesnym maksymalnym zabezpieczeniu tych powierzchni przed szkodliwym działaniem środków chemicznych.

Tego typu badania prowadzone są w dalszym ciągu w Zakładzie Konserwacji Elementów Architektonicznych.

Janusz Krause

APPLICATION DES PÂTES NETTOYANTES POUR ÉLOIGNER LES PRODUITS DE LA CORROSION DES SURFACES DES OBJETS EN FER

Résumé

Dans cet ouvrage on a analysé la possibilité de l'application des pâtes nettoyantes pour éloigner les superpositions de la corrosion de la surface des objets en fer. Comme élément actif de la patê on a appliqué les mélanges des acides non-organiques: o-phosphorique, sulfurique, azotique, chromique, de sel, de fluorhydrogénique dans des relations et des raidissements différents. On a étudié en outre l'action des substances arrêtantes le proces de la solution du fer dans les acides (urotropine, tanin, amide, hydrochinon, pyrocatéchine, méthylo-célulose, gélatine, métathyl, métel, octochiniline, biméthylo-sulfo-oxyde, chloro-hydrure de biéthyloamine). Comme remplisseurs des pâtes on a appliqué des substances actives comme porteurs: les sciures, l'amiante, la pâte papetière, la terre siliceuse. Les recherches ont affirmé que l'on peut appliquer les pâtes avec grand succès pour éloigner les superpositions corrosives minces („rouille fraîche"), tandis que pour les superpositions plus épaisses et moins fraîches l'application de la pâte n'a pas donné de résultats espérés.

En résumant on doit affirmer que l'application des pâfes ne donne pas la solution pleine du problème de l'enlèvement des superpositions corrosives de la surface du fer.