

Л. В. Татаурова^{1,2}, **П. В. Орлов**³, **Ф. С. Татауров**¹, **П. Б. Гринберг**⁴

¹ Омский филиал Института археологии и этнографии СО РАН
пр. К. Маркса, 15, Омск, 644024, Россия

² Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского
пр. Мира, 55 а, Омск, 644077, Россия

³ Сибирская автодорожная академия (СИБАДИ)
пр. Мира, 5, Омск, 644080, Россия

⁴ Открытое акционерное общество «Омский научно-исследовательский
институт технологии и организации производства двигателей»
ул. Б. Хмельницкого, 283, Омск, 644021, Россия

Li-sa65@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АРХЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОБЪЕКТЫ ИЗ МЕДНЫХ СПЛАВОВ *

Археологические материалы с памятников позднего Средневековья и Нового времени содержат представительные коллекции предметов культового медного литья и других изделий из медных сплавов, которые можно считать массовыми находками. Часто их невозможно ввести в научный оборот из-за сильно коррозированного наружного слоя, который скрывает надписи, декоративные элементы, сюжеты и детали. Современные химико-механические способы очистки археологического металла трудоемки и дорогостоящи, а консервация требует специальных условий для хранения. Применительно к археологическим объектам из медных сплавов предлагается использовать физико-химические методы, усиленные кавитационными эффектами для предварительной очистки поверхности металлов. Для финишной очистки поверхности следует использовать низкоэнергетическую ионную бомбардировку поверхности археологического металла в вакуумной камере. Консервацию предлагается производить за счет нанесения ультратонких нанометровых защитных покрытий в едином вакуумном цикле с финишной очисткой.

Ключевые слова: археология, культовое медное литье, методики реставрации и консервации предметов, ионно-плазменные методы, нанометровые защитные покрытия.

В Омском Прииртышье за последние пятнадцать лет в ходе раскопок русских комплексов XVII–XVIII вв. Изюк I и Ананьино I (Большереченский и Тарский районы Омской области) получена самая представительная в Западной Сибири коллекция крестов-тельников, которая включает около 300 экземпляров и нуждается в систематизации

и введении ее в научный оборот [Татаурова, Кром, 2010]. Сложность при работе с коллекцией крестов-тельников Омского Прииртышья представляет плохая сохранность предметов, вызванная коррозией металла, что не позволяет с уверенностью отнести изделия к какому-то определенному типу или подтипу, расшифровать надписи. Для этого необхо-

* Исследование проведено при поддержке РФФИ (проект № 13-06-98068).

дима реставрация и консервация находок, так как хранение их в обычных условиях способствует дальнейшей деструкции металла. Сама коллекция, кроме представительного объема материала, является уникальной по составу, так как включает ставрографические материалы, относящиеся к разным христианским православным традициям – старообрядческой и официальной (никонианской). Кроме того, в культурном слое памятников встречены и другие медные культовые предметы – иконки, которые требуют атрибуции и датировки.

Проблема реставрации археологического металла в мировой практике является одной из самых сложных. Главное требование к реставрации – предотвратить разрушение и в процессе работ выявить форму изделия, конструктивные и художественные детали.

Традиционные методы стабилизации активной коррозии, применяемые до настоящего времени, как правило, вызывают частичные утраты поверхности предмета. Использование щадящих техник консервации требует специальных условий хранения, что не всегда возможно для региональных музеев, и особенно для расположенных при учебных заведениях. В настоящее время в отечественной и мировой реставрационной практике используют в основном химическую, химико-механическую и электролитическую очистку металла. Однако эти методики лишь на время и в определенных условиях приостанавливают процессы коррозии. Для защиты предметов из меди, медных сплавов и серебра музейными реставрационными лабораториями всего мира используется контактный ингибитор бензотриазол (БТА) $C_6H_5N_3$. Он реагирует с солями одно- и двухвалентной меди и образует полимерные соединения, которые не растворяются в воде и устойчивы при температуре до $200^{\circ}C$. Благодаря образованию новых нерастворимых соединений, бензотриазол также задерживает развитие «бронзовой болезни». Зарубежные реставраторы рекомендуют защищать с помощью него как очищенные археологические предметы, так и предметы, на которых сохранены коррозионный слой или благородная патина. Как показывает опыт, он защищает музейные предметы из цветных металлов и очищенные археологические предметы. Однако металл, на котором активный коррозионный процесс уже начался, или предметы, с кото-

рых коррозионные продукты удалены не полностью, бензотриазолом не защищаются.

Московские реставраторы считают перспективным использование танина. В результате его применения и поверхность металлического изделия, и поверхность коррозионного слоя, включая поры в нем, закрываются монослоем молекул атмосферостойких металлических производных танина, похожим на слой фенольного лака, что приводит к ингибированию поверхности изделия [Шемаханская и др., 2008]. Однако обработка археологических изделий водно-спиртовым раствором танина далеко не во всех случаях блокирует процесс коррозии, а для обработанных этим реактивом изделий также требуются особые условия хранения, и, кроме того, после реставрации меняется оригинальный цвет предмета.

В нашей работе по очистке и консервации коллекции медного культового литья из памятников Омского Прииртышья в качестве основных были использованы известные физико-химические методы очистки поверхности металлов, усиленные эффектами ультразвуковых ванн. Для финишной очистки поверхности применялась низкоэнергетическая ионная бомбардировка в вакуумной камере. Для нанесения ультратонких нанометровых защитных покрытий были использованы ионно-плазменные методы.

Первым этапом исследования стало изучение возможности применения кавитационных эффектов, вызванных ультразвуковыми воздействиями, для предварительной очистки поверхности объектов медного культового литья.

Кавитация – процесс парообразования и последующей конденсации пузырьков пара в жидкости, образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков или каверн), заполненных паром жидкости, в которой она возникает. Кавитация проявляется в результате местного понижения давления в жидкости, которое происходит (в нашем случае) при прохождении акустической волны. Поскольку под воздействием переменного местного давления жидкости пузырьки могут резко сжиматься и расширяться, то температура газа внутри пузырьков колеблется в широких пределах и может достигать нескольких сот градусов по Цельсию [Биркгоф, Сарантонелло, 1964].

Задачей исследования стал подбор таких условий, при которых эффекты кавитации



Рис. 1 (фото). Ультразвуковая ванна (УВ)

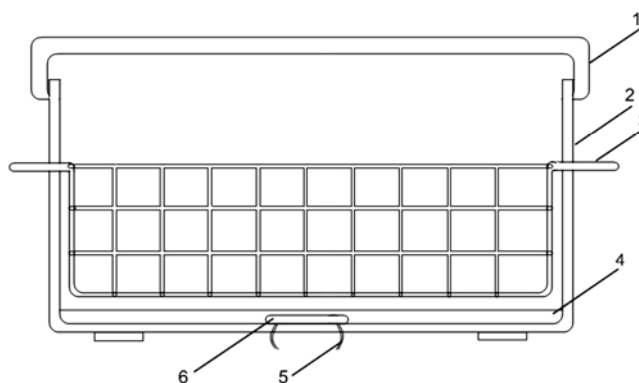


Рис. 2. Схема УВ: 1 – крышка с прозрачным окном для визуального контроля процессов; 2 – корпус ванны; 3 – сетчатая решетка для размещения объектов; 4 – дополнительное дно для усиления кавитационных эффектов; 5 – подвод питания; 6 – излучатель

работают на очистку поверхности, минимизируя дополнительные механизмы окисления. Дело в том, что химическая агрессивность газов в пузырьках, имеющих к тому же высокую температуру, вызывает эрозию материалов. При их соприкосновении с жидкостью в ней развивается кавитация. Таким образом, эрозия и составляет один из факторов вредного воздействия кавитации. Второй фактор обусловлен большими забросами давления, возникающими при схлопывании пузырьков, при котором энергия жидкости сосредотачивается в очень небольших объемах, образуя места повышенной температуры и ударной волны. Исследования различных авторов [Кнэпп и др., 1974; Акуличев, 1978] показали, что такому разрушительному воздействию кавитации подвергаются даже химически инертные к кислороду вещества (золото, стекло и др.).

Для проведения экспериментов мы использовали малогабаритные ультразвуковые ванны (рис. 1, 2). При подаче напряжения генератор изучал ультразвуковые волны. Они в свою очередь инициировали кавитационные процессы в жидкости, внутри которой на специальной пластиковой решетке помещались очищаемые образцы. Решетка необходима для того, чтобы эффекты происходили на всей поверхности очищаемого объекта и для удобства удаления органических (земля, жир и т. п.) загрязнений с образца (см. рис. 1).

Исходя из понимания физико-химических процессов, протекающих при кавитации, определено оптимальное соотношение со-

става растворов для ультразвуковых ванн и времени нахождения в них археологических объектов. Известно [Лебедев и др., 2006], что в зависимости от вида загрязнения преобладающую роль в очистке играют различные процессы. Так, разрушение слабо взаимосвязанных загрязнений происходит в основном под действием пульсирующих (не захлопывающихся) кавитационных пузырьков. На краях пленки загрязнений пульсирующие пузырьки, совершая интенсивные колебания, преодолевают силы сцепления пленки с поверхностью, проникают под пленку, разрывают и отслаивают ее. Радиационное давление и звукокапиллярный эффект способствуют проникновению моющего раствора в микропоры, неровности и глухие каналы. Акустические течения осуществляют ускоренное удаление загрязнений с поверхности. Если же загрязнения прочно связаны с поверхностью, то для их разрушения и удаления с поверхности необходимо наличие захлопывающихся кавитационных пузырьков, создающих микроударное воздействие на поверхность.

Учитывая изложенные факторы, мы провели исследования по использованию известных чистящих средств, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВы) и оригинальные составы на основе ортофосфорной кислоты. Результаты сравнительных испытаний различных типов чистящих жидкостей приведены в табл. 1. Контроль качества очистки опытных образцов производился визуально на микроскопе МБС-10.

Таблица 1

Типы чистящих жидкостей и время очистки экспонатов

Жидкость	Время (мин)			
	4	8	12	40
Вода	–	–	+	окислы
Щелочной раствор 1	–	+	+	окислы
Щелочной раствор 2	+	+	+	окислы
Кислый раствор 1	+	+	окислы	окислы
Кислый раствор 2	+	окислы	окислы	окислы

Как видно из табл. 1., наиболее подходящими по составу оказываются щелочные растворы и кислый раствор 1 с добавлением аммиака. Однако полностью избежать процессов окисления очищенной поверхности даже при подборе оптимальных составов очищающей жидкости и параметров кавитационного воздействия не удается (рис. 3). К тому же при подобном подходе не решается задача быстрой и массовой очистки объемных коллекций.

Поэтому нами было предложено использовать ионно-плазменные методы для финишной очистки объектов медного культового литья. Финишная очистка поверхности от микроскопических частиц грязи и окислов производилась в едином вакуумном цикле с нанесением защитного покрытия. Полный цикл реализован нами на модернизированной установке ННВ-6.6. Принцип ее действия основан на использовании метода парофизического осаждения материала на подложку в вакууме. Основным узлом установки является электродуговой испаритель, в котором испарение материала с поверхности катода происходит благодаря высокой концентрации энергии электрической дуги в «катодном пятне». Достижимые высокие температуры обеспечивают испарение самых тугоплавких материалов, включая вольфрам и графит. Предварительная обработка (очистка, активирование, нагрев) поверхности изделия осуществляется в результате воздействия высокоэнергетических потоков ионов инертного газа и осаждаемого материала в тлеющем плазменном разряде, что создает условия для формирования высококачественного покрытия оптимальной структуры и с хорошей адгезией к поверхности.

Для нанесения защитного покрытия нами использована трехкатодная схема: один из катодов (К1) расположен над обрабатываемой поверхностью для обеспечения угла падения частиц, максимально близкого к 90° С. Два других катода расположены под углами по отношению к плоскости держателя (катода К2 и К3) (рис. 4).

Такая система позволяет наносить покрытия, имеющие слои разного состава, и регулировать в процессе напыления процентное содержание наносимых материалов. Подобная конструкция позволяет также смешивать потоки плазмы от разных катодов с целью более эффективного распыления обрабатываемой поверхности (благодаря образованию многозарядных частиц). Для предварительной активации поверхности очищаемого образца имеется возможность регулировать энергию потока ионов для каждого катода индивидуально, что дает больший контроль над процессом и минимальное испарение материала катодов.

Использование трех катодов повышает интенсивность распыления атомов с загрязненной поверхности. При наклонной бомбардировке частицами, непосредственно первичное взаимодействие может передать импульс, направленный во внешнюю сторону, что является прямым, не связанным с перераспределением энергии, механизмом выбивания частиц. При наклонном попадании частиц также возможно проникновение первичного атома в массив, но оно не столь глубоко, как при соударении частиц, направленном по нормали. Это приводит к образованию каскадов столкновений ближе к поверхности, что также повышает вероятность передачи импульса для другого атома, необходимого для отрыва.



Рис. 3 (фото). Внешний вид монет и предметов медного культового литья в исходном состоянии и после очистки с нанесением защитного покрытия: 1 – внешний вид пятикопеечной монеты в исходном состоянии; 2 – внешний вид пятикопеечной монеты после предварительной обработки в ультразвуковой ванне; 3 – внешний вид монеты 1793 г. в исходном состоянии; 4 – внешний вид монеты 1793 г. после завершения полного цикла очистки; 5 – фрагмент медного культового изделия в исходном состоянии; 6 – фрагмент медного культового изделия после очистки и нанесения защитного покрытия

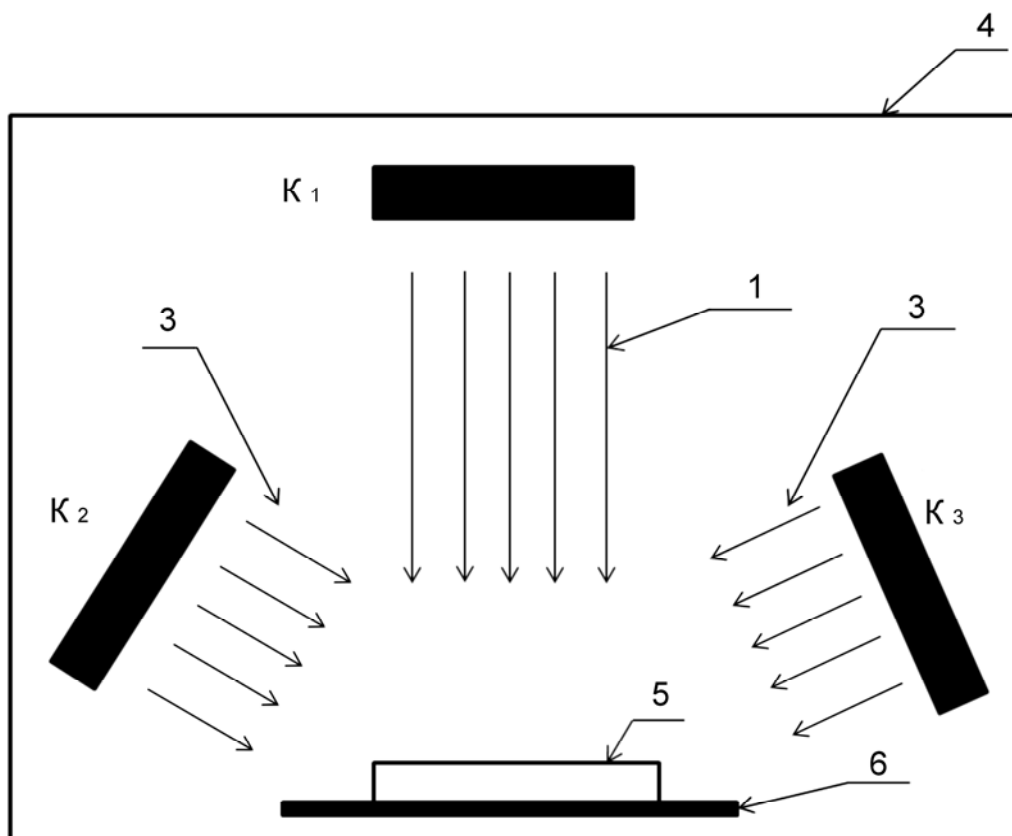


Рис. 4. Схема трехкатодной системы для очистки поверхности и нанесения защитного покрытия: K1, K2, K3 – катоды; 1–3 – потоки ионов; 4 – вакуумная камера; 5 – обрабатываемая поверхность образца; 6 – держатель образцов (рабочий стол)

В качестве материала катодов в электродугowych испарителях нами использованы катоды из материала БрАЖ (бронза, алюминий, железо). Возможно применение молибдена, вольфрама, циркония, хрома, ниобия, графита и других материалов. В качестве реакционного газа использовался азот. Оригинальная конструкция систем магнитной фокусировки плазменного потока испарителя, плавного регулирования напряжения высоковольтного источника питания, а также высокоточного регулирования привода стола установки позволила подобрать технологический режим формирования высококачественного покрытия.

Одним из важнейших параметров, определяющих возможность длительного сохранения объектов медного культового литья, является их коррозионная стойкость, т. е. способность металла или сплава сопротивляться коррозионному воздействию среды. Она определяется скоростью корро-

зии в данных условиях, которая характеризуется качественными и количественными показателями. К первым относятся изменение внешнего вида поверхности металла, изменение его микроструктуры и др. Ко вторым – время до появления первого коррозионного очага или число коррозионных очагов за определенный промежуток времени; уменьшение толщины металла, отнесенное к единице времени; изменение массы металла, отнесенное к единице поверхности и единице времени; объем газа, выделившегося (водород) или поглощенного (кислород) в процессе коррозии металла, отнесенный к единице поверхности и единице времени; плотность тока, соответствующая скорости данного коррозионного процесса; изменение (в процентах) какого-либо показателя механических свойств, электрического сопротивления, отражательной способности металла за определенное время коррозионного процесса.

Таблица 2

Химический состав материала БрАЖ, в %

Элементный состав	Fe	Si	Mn	P	Al	Cu	Pb	Zn	Sn	Примесей
Количество, %	2–4	до 0,1	до 0,5	до 0,01	8–10	84,3–90	до 0,01	до 1	до 0,1	всего 1,7

В ходе проведенных экспериментов нами были исследованы различные покрытия и в качестве оптимального предложена система на основе БрАЖ. Выбор такого материала обусловлен его близостью по элементному составу к объектам культового медного литья, с одной стороны, и высокой коррозионной стойкостью – с другой. Химический состав БрАЖ приведен в табл. 2.

Как показали результаты проведенных работ, образцы, подвергнутые различным способам химической очистки с применением кавитационных эффектов, удалось избавиться от продуктов коррозии, жировых и иных образований на поверхности. Варьируя химический состав очищающего средства и режимы ультразвукового воздействия, удалось добиться высокой степени очистки поверхности при сохранении всех ее морфологических деталей. Однако, как показали наши исследования, такой метод не может быть применим к сильно истонченным коррозионным воздействием объектам. В этих случаях они могут разрушиться уже на предварительных стадиях подготовки поверхностей. Наиболее оптимальным, на наш взгляд, является применение предложенных нами способов очистки поверхностей к массовым коллекциям крестов (например, полученным в результате исследования погребальных комплексов, городских слоев). Уникальные же кресты (особенно с вставками из эмалей и инкрустациями) целесообразно реставрировать и консервировать традиционными методами. Связано это с тем, что в процессе ионной бомбардировки значительно повышается температура об-

разца, при этом эмаль может быть безвозвратно утрачена.

Список литературы

- Акуличев В. А.* Кавитация в криогенных и кипящих жидкостях. М.: Наука, 1978. 280 с.
- Биркгоф Г., Сарантонелло Э.* Струи, следы и каверны: Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 466 с.
- Кэнэт Р., Дейли Дж., Хэммит Ф.* Кавитация. М.: Мир, 1974. 678 с.
- Лебедев Н. М., Жирнова Т. Н., Филичев О. А., Штакельберг А. Л.* Оборудование для ультразвуковой очистки поверхности металлов // *Металлургическая и горно-рудная промышленность, научно-технический и производственный журнал.* 2006. № 3 (237). С. 84–87.
- Татаурова Л. В., Кромм И. Д.* Ставрографические материалы как источник по изучению культового медного литья у русских и христианизации аборигенов Сибири // *Мировоззрение населения Южной Сибири и Центральной Азии в исторической ретроспективе.* Барнаул: Азбука, 2010. Вып. 4. С. 115–126.
- Шемаханская М. С., Леменовский Д. А., Лакишин Б. В., Брусова Г. П.* Новые методы в реставрации археологического металла // *Вестник реставрации музейных ценностей.* 2008. № 1–11. URL: <http://art-con.ru/node/1761> (дата обращения 01.02.2014).

L. V. Tataurova^{1,2}, P. V. Orlov³, P. S. Tataurov¹, P. B. Grinberg⁴

¹ *Institute of Archaeology and Ethnography of SB of the RAS (Omsk Branch)
15 Karl Marx Ave., Omsk, 644024, Russian Federation*

² *Omsk State University
55 Mir Ave., Omsk, 644077, Russian Federation*

³ *Omsk Siberian State Automobile and Road Academy
5 Mir Ave., Omsk, 644080, Russian Federation*

⁴ *Omsk Scientific and Research Institute of Technology and the Organization of Production Engines
283 B. Khmelnytsky Str., Omsk, 644021, Russian Federation*

Li-sa65@mail.ru

PRACTISE OF USING ION-PLASMOUS METHODS FOR CLEANING AND APPLICATION OF SHEETINGS ON ARCHAEOLOGICAL OBJECTS WHICH ARE MADE FROM COPPER ALLOYS

Purpose: Archaeological materials from sites of the Late Middle Ages and Modern Period contain representative collections of subjects of religious copper molding and other products made from copper alloys which can be considered as a mass material. But often it can't be introduced into scientific circulation because of strongly corrosion of external layer which can hide inscriptions, decorative elements, plots and details. Modern chemical and mechanical ways of clarification of archaeological metal are laborious and expensive and preservation demands special conditions for storage. Traditional methods of stabilization of the active corrosion which are traditionally using may be cause of partial impairment of a surface of a subject. Using of techniques of sparing preservation demands special conditions of storages which aren't always possible for regional and, especially, collegiate museums. Today in domestic and world restoration practice, in general, is popular using of chemical, chemically-mechanical and electrolytic purification of metal. However, these techniques are interim and stop corrosion processes only in special conditions.

Results: We suppose that preliminary cleaning of a surface of archaeological material from copper alloys can be done by using physical and chemical methods which are strengthened by using of cavitation effects. Conclusive cleaning of a surface of archaeological metal is supposed to use ionic bombing with low energy intensity in the vacuum camera. Conservation is supposed to be made by the way of application of ultrathin nanometric sheetings in a unified vacuum cycle which includes process of last cleaning. Results of the previous works show that the samples subjected to various ways of chemical cleaning with using of cavitation effects, were purged from products of corrosion, fatty imprints and other marks on a surface. Changes of a chemical composition of clearing means and modes of ultrasonic influence, we have achieved high extent of cleaning of a surface at preservation of all its morphological details. However, as showed our researches, such method can't be used at objects which were strongly attacked by corrosion. In these cases is possible its destruction during the preliminary stage of preparation of surface.

Conclusion: The most optimum way is using of the methods of clearing of surfaces which we have offered to use for different collections of crosses (for example, crosses which were received as a result of research of funeral complexes or city layers). Unique crosses (especially with inserts from enamels and incrustations) is expedient to restore and preserve with using of traditional methods. This way is rational because during of ionic bombing of the sample its temperature is increasing, so enamel can be irrevocably lost.

Keywords: archaeology, religious copper molding, techniques of restoration and conservation of subjects, ion-plasmos methods, nanometric sheetings.

References

Akulichev V. A. Kavitatsiya v kriogennykh i kipyashchikh zhidkostyakh [Cavitation in Cryogenic and Boiling Liquids]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 280 p. (in Russ.)

Birgoff G., Sarantonello E. Strui, sledy i kaverny [Jets, Tracks and Caverns]. Translated from English, Moscow, World Publ., 1964, 466 p. (in Russ)

Knepp, R., Deili. J., Hemmit F. Kavitatsiya [Cavitation]. Moscow, World Publ., 1974, 678 p. (in Russ.)

Lebedev, N. M., Zhirmova T. N., Filichev O. A., Shtackelberg A. L. Oborudovanie dlya ul'trazvykovoi ochistki poverkhnosti metallov [Ultrasonic Cleaning of Metal Surfaces]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshchennost', nauchno-tekhnicheskii i proizvodstvennyi zhurnal* [Metallurgical and Mining Industry, Science and Technology Production Magazine], 2006, no. 3 (237), p. 84–87. (in Russ.)

Tataurova L. V., Kromm, I. D. Stavrograficheskie materialy kak istochnik po izucheniyu kul'tovogo mednogo lit'ya u russkikh i khristianizatsii aborigenov Sibiri [Stavrographic Materials as a Source for the Study of the Cult Copper Casting in Russian Siberia and the Christianization of the Aboriginal Peoples]. *Mirovozenie naseleniya Yuzhnoi Sibiri i Tsentral'noi Azii v istoricheskoi retrospektive* [Population in Southern Siberia and Central Asia in Historical Retrospect], Barnaul, ABC Publ., 2010 iss. 4, p. 115–126. (in Russ.)

Shemakhanskaya M. S., Lemenovskii D. A., Lakshin B. V., Brusova G. P. Novye metody v restavratsii arkheologicheskogo materiala [New methods for the restoration of archaeological metal]. *Vestnik restavratsii muzeinykh tsennostei* [Herald Restoration of Museum Property], 01.02.2014. (in Russ.) Avialbe at: <http://art-con.ru/node/1761> (accessed 01.02.2014)