

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Mirna Markusi

**ZAŠTITA BRONČANE KULTURNE BAŠTINE EKOLOŠKI
PRIHVATLJIVIM INHIBITOROM KOROZIJE**

Zagreb, 2015.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za elektrokemiju pod vodstvom doc. dr. sc. Helene Otmačić Ćurković i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2014./2015.

Popis kratica i simbola

Kratice

AC	Izmjenična struja (engl. <i>Alternating current</i>)
BTA	Benzotriazol
DC	Istosmjerna struja (engl. <i>Direct current</i>)
EIS	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (engl. <i>Electrochemical impedance spectroscopy</i>)
RH	Relativna vlažnost (engl. <i>Relative humidity</i>)
SAM	Samoorganizirajući monosloj (engl. <i>Self-assembled monolayer</i>)
SEM	Pretražni elektronski mikroskop (engl. <i>Scanning electron microscope</i>)
UV	Ultraljubičasto zračenje (engl. <i>Ultraviolet</i>)
ZKE	Zasićena kalomel elektroda

Simboli

E°	Standardni elektrodni potencijal, V
E_{kor}	Korozijski potencijal, V
f	Frekvencija, Hz
$\Delta_r H^\circ$	Promjena reakcijske entalpije, J/mol
R	Otpor, Ω
R_{el}	Otpor elektrolita, $\Omega \text{ m}^2$
R_{ct}	Otpor prijenosu naboja, $\Omega \text{ m}^2$
R_p	Polarizacijski otpor, $\Omega \text{ m}^2$
R_f	Otpor filma inhibitora, $\Omega \text{ m}^2$
R_F	Faradayski otpor korozijskih produkata, $\Omega \text{ m}^2$
t	Vrijeme, h
Z	Faradayska impedancija, $\Omega \text{ m}^2$
Z_{real}	Realna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$
Z_{imag}	Imaginarna komponenta impedancije, $\Omega \text{ m}^2$

Sadržaj rada

1. UVOD	1
2. TEORIJA I CILJEVI RADA	
2.1. Ciljevi rada	2
2.2. Korozija materijala	3
2.2.1. Korozija.....	3
2.2.2. Klasifikacija korozija-atmosferska korozija	3
2.2.3. Korozija bakra i bronce.....	5
2.3. Bronca i brončana patina	6
2.3.1. Bakar i bronca	6
2.3.2. Općenito o patini	8
2.3.3. Atmosferska korozija bronce-stvaranje patine.....	9
2.3.4. Tipovi patine na bronci	12
2.4.4. Prirodna i umjetna patina	13
2.4. Inhibitori korozije bronce	14
2.4.1. Inhibitori korozije	14
2.4.2. Inhibitori korozije bronce.....	15
2.4.3. Stearinska kiselina.....	17
3. MATERIJALI I METODE RADA	
3.1. Materijali i priprema uzoraka	19
3.2. Patinacija	20
3.2.1. Kemijska sinteza u vodenoj otopini CuSO_4 (sulfatna patina).....	20
3.2.2. Kemijska sinteza u vodenoj otopini $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i NH_4Cl (kloridna patina).....	20
2.2.3. Zaštita patiniranih uzoraka stearinskom kiselinom.....	21
3.3. Elektrokemijska mjerenja.....	22
3.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	22

3.3.2. Ispitivanje djelotvornosti inhibitora korozije elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	23
3.4. Pretražna elektronska mikroskopija	24
4. REZULTATI	
4.1. Sulfatna patina	26
4.1.1. EIS rezultati za sulfatnu patinu sa i bez inhibitora uronjena u simuliranu kiselu kišu pri pH=5	26
4.1.2. EIS rezultati za sulfatnu patinu sa i bez inhibitora uronjena u simuliranu kiselu kišu pri pH=3	29
4.1.3. Rezultati analize površine	32
4.2. Kloridna patina	32
4.2.1. EIS rezultati za kloridnu patinu sa i bez inhibitora uronjena u simuliranu kiselu kišu pri pH=5	32
4.2.2. Rezultati analize površine	35
5. RASPRAVA	
5.1. Sulfatna patina	37
5.2. Kloridna patina	39
6. ZAKLJUČAK	41
7. ZAHVALE	42
8. POPIS LITERATURE	43
9. SAŽETAK	46
10. SUMMARY	47
11. ŽIVOTOPIS	48

1. UVOD

Umjetnička djela i kulturna baština od bronce, izloženi onečišćenjima koji su prisutni u otvorenoj ili zatvorenoj atmosferi, podložni su korozijskim procesima koji mogu dovesti do promjena u njihovom izgledu i stabilnosti. Takvi objekti su često prekriveni patinom, koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost[1]. Patina na brončanim skulpturama ne samo da štiti osnovni metal nego i poboljšava estetiku samog umjetničkog predmeta.

Budući da prirodni proces stvaranje patine može trajati nekoliko godina, razvijene su mnoge metode za dobivanje umjetne patine ubrzavanjem korozijskih procesa [2]. Umjetna patina stvara se kako bi se dobio određeni spoj radi estetskog ili praktičkog razloga, kao što je poboljšanje korozijske otpornosti.

Zbog sve značajnijeg onečišćenje atmosfere, povećava se brzina korozije kulturnih i povijesnih spomenika što istiskuje dodatnu zaštitu patine. Korozija bronce vodi ne samo do promjene boje izvorne površine nego i do pojave lokalizirane korozije. Pod djelovanjem kisele kiše ili drugih oblika padalina, korozijski produkti mogu biti lako isprani ostavljajući za sobom oštećenja u bronci. To dovodi do gubitka izvorne patine i kiparskih detalja odnosno do gubitka estetske kvalitete umjetnine.

Konzervatori pokušavaju očuvati umjetnička djela od korozivnog djelovanja okoliša štiteći umjetninu primjenom inhibitora korozije, lakove i voskova budući da ove metode ne mijenjaju prvobitan izgled površine artefakata. Inhibitori koji se koriste u praksi su često toksični te se javlja potreba za razvijanjem novih netoksičnih inhibitora. Jedan potencijalnih novih inhibitora je stearinska kiselina, ispitivana u ovom radu, koju možemo naći u gotovo svim biljnim i životinjskim mastima. Kao relativno jeftin i ekološki prihvatljiv spoj, stearinska kiselina bi mogla predstavljati dobru zamjenu komercijalnim toksičnim inhibitorima korozije.

Zaštitno djelovanje ovog spoja ispitano je na dva tipa umjetne patine koji se često susreću u praksi. Ispitivanja su provedena u simuliranoj kiseloj kiši primjenom nedestruktivne metode elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Površina patinirane bronce sa i bez zaštitnog sloja stearinske kiseline analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom.

2. TEORIJA I CILJEVI RADA

2.1. CILJEVI RADA

Osnovni cilj ovog rada je utvrditi da li stearinska kiselina može pružati patiniranim brončanim artefaktima djelotvornu zaštitu od korozivnog utjecaja kiselih kiša. Kako bi se konzervatorskoj struci mogla pružiti što temeljitija slika o mogućnosti primjene ovog spoja ispitana je ovisnost zaštitnog djelovanja o tipu patine te o načinu nanošenja zaštite. U tu svrhu potrebno je:

- formirati različite tipove patine na bronci;
- nanijeti stearinsku kiselinu na patiniranu bronzu raznim tehnikama prihvatljivima u konzervatorskoj praksi;
- ispitati trajnost tako dobivene zaštite elektrokemijskim metodama.

2.2. KOROZIJA MATERIJALA

2.2.1. KOROZIJA

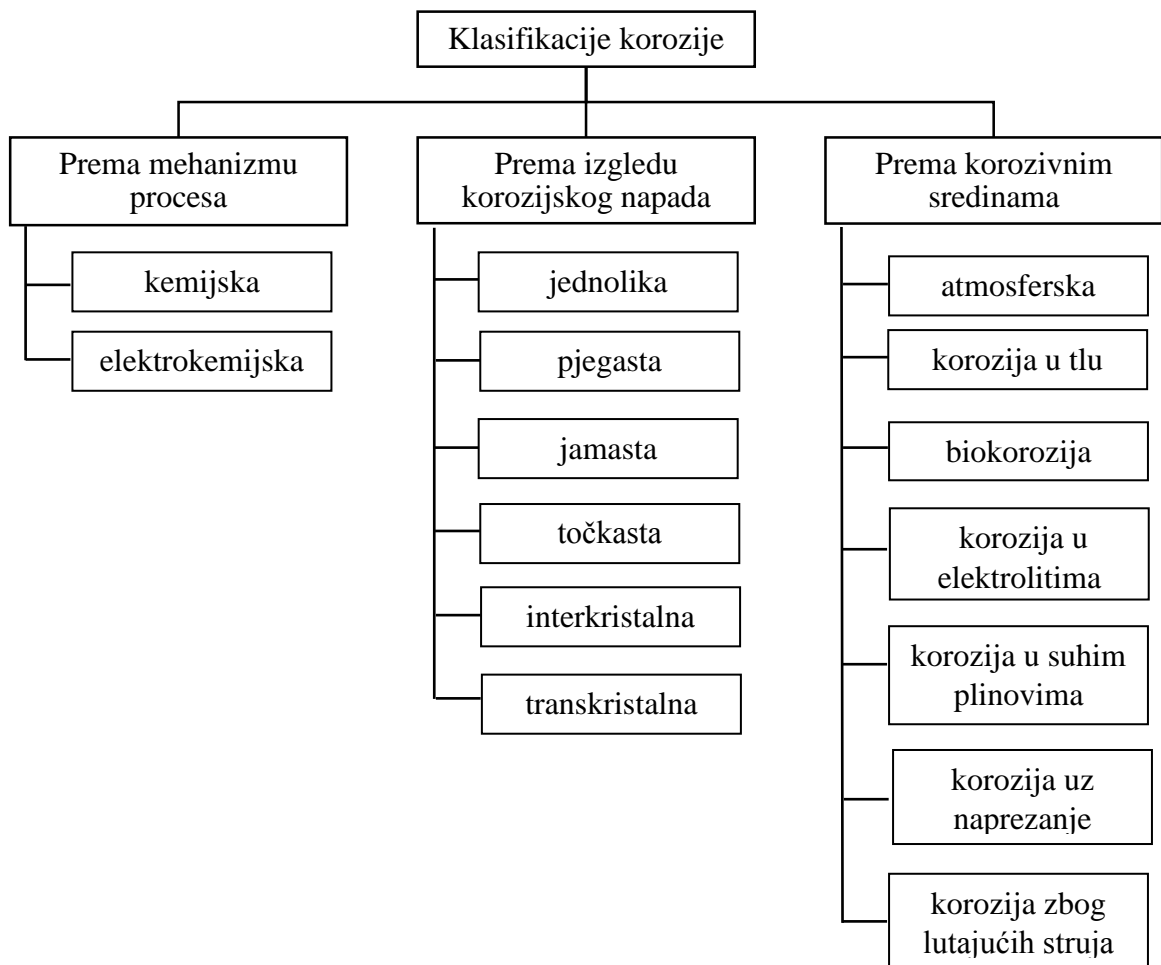
Korozija je nenamjerno razaranje konstrukcijskih materijala uzrokovano fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima. To je spontan proces koji se ne može spriječiti, ali se može usporiti. Proces korozije čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena tijekom kojih metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.

Prema tome, to je ireverzibilan proces suprotan proizvodnji metala iz ruda. Metali egzotermno reagiraju s okolinom i prelaze u stabilnije spojeve (okside i dr.) iz kojih su dobiveni. Prirodna težnja metala je da reagiraju s drugim tvarima i odgovarajućim oslobađanjem energije prelaze u stanja niže energije. Smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije [3].

2.2.2. KLASIFIKACIJA KOROZIJE - ATMOSFERSKA KOROZIJA

Svako znanstveno područje zahtijeva određenu klasifikaciju. Budući da je područje korozije vrlo široko i raznovrsno, postoji više različitih podjela, prikazanih na slici 1 [3].

Atmosferska korozija je najrašireniji oblik korozije. Rezultat je djelovanja dvaju čimbenika, kisika i vlage. U nedostatku jednog od njih ne dolazi do korozije. Stoga je korozija zanemariva u polarnim predjelima i u vrućim pustinjskim krajevima. Atmosferska korozija je posebno jaka u industrijskim zonama i u primorskim predjelima. Sve zagađenija atmosfera utječe na pojačanu koroziju konstrukcijskih materijala što je posebice primjetno kod kulturnih i povjesnih spomenika. Zbog toga je Ekonomska komisija Ujedinjenih naroda za Europu (UNECE) pokrenula projekt o utjecaju zagađenja zraka na materijale. Svrha tog projekta je bila kvantitativno utvrđivanje utjecaja sumpornih i dušikovih spojeva (koji uzrokuju kisele kiše) u sprezi s klimatskim parametrima na atmosfersku koroziju značajnih konstrukcijskih materijala. Različiti materijali izlagani su u razdoblju od 1987.-1995. godine na 39 lokacija u 12 europskih zemalja, SAD-u i Kanadi. Kao posljedica primjene protokola za smanjenje zagađanja (za SO_2 i NO_x) u periodu kad je trajalo istraživanje, primjetan je trend smanjenja zagađivala u zraku što je utjecalo i na smanjenu korozivnost atmosfere. Stoga je nužno razviti ekološku svijest u zemljama u razvoju kako bi se sačuvao okoliš i brojne povijesne znamenitosti [3].



Slika 1. Klasifikacija korozije

Temeljni uvjet za odvijanje procesa elektrokemijske korozije je prisutnost elektrolita. Tanki "nevidljivi" film elektrolita stvara se na metalnoj površini izloženoj atmosferskim uvjetima kada je postignut određeni kritični nivo vlažnosti. Kritični nivo vlažnosti nije konstantan. On ovisi o materijalu koji korodira, sklonosti korozijskih produkata i površinskih slojeva da adsorbiraju vlagu, i o prisustvu nečistoća u atmosferi.

U prisutnosti tankog filma elektrolita, atmosferska korozija se odvija u ravnoteži anodnih i katodnih reakcija. Anodna reakcija ima za posljedicu otapanje metala, što se može pojednostavljeno prikazati jednadžbom:



Kod atmosferske korozije u približno neutralnoj otopini elektrolita najvjerovatnije se odvija slijedeća katodna reakcija redukcije kisika:



Kisik iz atmosfere difundira kroz film elektrolita na metalnu površinu. Dokazano je da je mehanizam difuzijskog transporta za kisik moguć u sloju elektrolita debljina oko 30 μm i pod strogo izotermnim uvjetima. Kod debljih slojeva i kod neizotermnih uvjeta dominantna je konvekcija koja povećava graničnu gustoću struje redukcije kisika na vrijednosti koje su znatno veće od izmjerene prosječne brzine atmosferske korozije. Na temelju toga može se pretpostaviti da ukupna brzina atmosferske korozije nije kontrolirana katodnom reakcijom nego zapravo anodnom reakcijom.

Parametri koji utječu na brzinu atmosferske korozije su: debljina elektrolita, sastav metala; legure, temperatura, sastav elektrolita i fizikalna svojstva, korozijski produkti, topljivost korozijskih produkata u površinskom elektrolitu i stvaranje pasivnog filma [3].

Kisele kiše postaju jedan od najvažnijih problema čovjekove okoline, a rezultat su zagađenja atmosfere zbog sve bržeg industrijskog razvoja. Uzrok su povećanom intenzitetu atmosferske korozije. Ovaj zagađivač nastaje spajanjem vlage u zraku s dušikovim oksidima i sumpornim dioksidom koji dolaze iz motornih vozila, tvornica i toplana koje spaljuju ugljen ili naftu. Reakcija između vlage i ovih kemijskih spojeva daje nitratnu i sulfatnu kiselinu koja pada na zemlju sa kišom ili snijegom, prikazane jednačinama:



Kiseline zagađuju jezera i rijeke što ima za posljedicu ugibanje riba i zagađenje pitke vode. Kisele kiše otapaju metale, vapnenac i mramor te uzrokuju ogromne štete na zgradama i skulpturama. Osim toga, kisele kiše mogu putovati na velike udaljenosti. pH vrijednost kiše je oko 5.6, dok je pH vrijednost kisele kiše manja od 5 [4].

2.2.3. KOROZIJA BAKRA I BRONCE

Bakar je relativno plemeniti metal i ima prilično dobru otpornost na koroziju. Međutim termodinamički je nestabilan, tako da s drugim elementima stvara stabilnije produkte, kao što je bakrov oksid. Prema standardnim elektrodnim potencijalima:

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = +0,337\text{V}$$

$$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^+) = +0,520\text{V}$$

bakar ne korodira uz razvijanje vodika i prema tome spada među materijale korozijski otporne u neoksidirajućim kiselinama. Otapanje bakra mogu izazvati O_2 , Cu^{2+} , Fe^{3+} i oksidirajuće

kiseline. Bakar korodira u klorovodičnoj i sumpornoj kiselini, a naročito u koncentriranoj dušičnoj kiselini.[3]

Termodinamička stabilnost metalnih spojeva je naznačena odgovarajućim entalpijama (toplina nastajanja). Tako bakar može početno stvoriti bakrov oksid ($\Delta_r H^\circ = -167,5$ kJ/mol) koji se zatim pretvara u stabilniji oblik, kao što je hidroksid ($\Delta_r H^\circ = -447,9$ kJ/mol) ili karbonat ($\Delta_r H^\circ = -594,5$ kJ/mol). Brzina promjene ovisi o kinetičkim parametrima kao što su okolišni uvjeti ili topljivost produkata.

Glavni produkti korozije bronce su isti kao i za bakar. Legirni elementi su pronađeni u korozijskim produktima samo u razdoblju inicijacije korozije. Kositar je reaktivniji od bakara što je pokazano njihovim relativnim potencijalima u galvanskom nizu, za bakar $-0,09$ V i za kositar $-0,15$ V. Spojevi kositra su termodinamički stabilniji od navedenih bakrovih spojeva, vrijednosti entalpije bakrova oksida $-167,5$ kJ/mol prema entalpiji kositrovog oksida $-581,9$ kJ/mol te vrijednosti entalpije bakrova hidroksida $-447,9$ kJ/mol prema vrijednosti entalpije kositrovog hidroksida $-866,7$ kJ/mol [5]. Scholes i Jacob su pokazali da tijekom atmosferske korozije bronca općenito brže korodira od bakrenih objekata [6].

2.3. BRONCA I BRONČANA PATINA

2.3.1. BAKAR I BRONCA

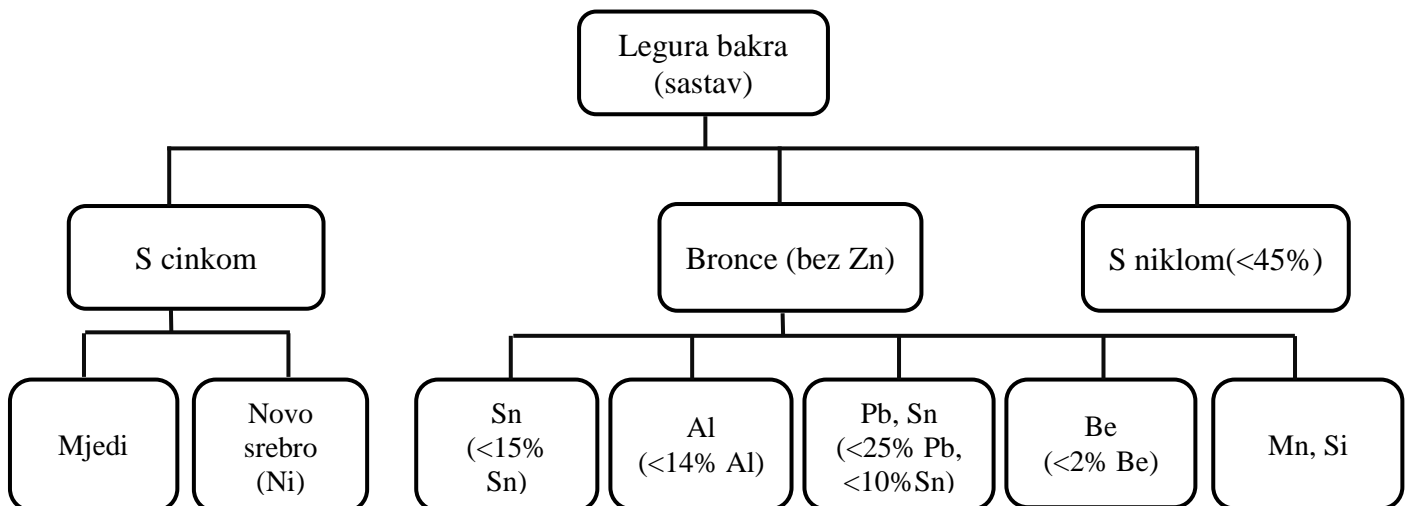
Proizvodi napravljeni od bakra i bakrenih legura, posebno od bronce i mjedi, korišteni su nekoliko tisuća godina. Prirodni bakar je korišten u početku, a zatim kako se znanje o metalurgiji povećavalo, počeo se taliti iz ruda. Bronca je bila jedna od prvih legura razvijenih od antičkih metalurga te prvi put dolazi u uporabu oko trećeg tisućljeća prije Krista. Brončano doba u Europi trajalo je od 2200. do 700.g.pr.Kr. Bronca se upotrebljavala za izradu oružja (vrhove koplja i strijela, mačeve i noževe) kao i za izradu umjetničkih predmeta. Dodavanje kositra u bakar za proizvodnju bronce, možda je izvorno bilo slučajno zbog taljenja bakrene rude koja je sadržavala kositar kao nečistoću, ali je ubrzo pronađeno da je koristan i potom namjerno dodavan [5].

Bakrene legure obično se klasificiraju prema glavnim legirnim elementima, ali svaka pojedina vrsta može sadržavati i druge elemente koji imaju značajan utjecaj na specifična

svojstva. Glavne vrste legura označene su tradicionalnim imenima: mjedi i bronce. Klasifikacija bakrenih legura prikazana je na slici 2.

Bronca je legura bakra i kositra u kojoj se sadržaj kositra kreće od 4 do 25%. Kako bi bronca imala bolja fizikalna i kemijska svojstva dodaju se aluminij, silicij, olovo, fosfor, cink i drugi metali. Bronce ime dobivaju prema glavnom dodanom elementu. Poznate su: kositrena, niklena, aluminijska, olovno-kositrena, manganska, te silicijska bronca. Kositrena bronca (ili „prava bronca“ – jer se obično razumijeva pod općim nazivom „bronca“) najstarija je bakrena slitina.

Ta α -bronca najčešće dolazi u omjeru: 90,0% Cu, 6,0% Sn i 4,0% Zn. Tvrda je i lako se lijeva pa se upotrebljava za izradu ležaja, ventila i drugih dijelova stroja. Bronca obično oksidira samo na površini; jednom kada se stvori oksidni sloj unutrašnji sloj je zaštićen od daljnje korozije. Međutim ako se formiraju bakrovi kloridi, korozija zvana *rak bronce* će je na kraju potpuno uništiti. Legure bakra imaju niže tališta od čelika, ali su mekše i slabije od njega. Upotreba bronce osniva se na njenoj izvanrednoj električnoj i toplinskoj vodljivosti, otpornosti prema koroziji i dobrim mehaničkim svojstvima. Bronca je otpornija prema koroziji (pogotovo onoj u morskoj vodi) nego čelik, te je bolji vodič topline i električne energije od većine čelika [7].



Slika 2. Klasifikacija bakrenih legura

2.3.2. OPĆENITO O PATINI

Bronca je jedna od najpopularnijih materijala koji se koriste za skulpture u otvorenom okruženju. Bakrene ploče i metalni elementi su korišteni u prošlosti za krovove i za druge dijelove važnih zgrada (crkve, palače). U vlažnoj atmosferi, u vodi i u tlu bakar se prekriva slojem produkata korozija, snažnog zaštitnog djelovanja, koji se naziva patina. Zahvaljujući patini očuvani su predmeti od bakra i njegovih legura stari i tri tisuće godina. Duljina vremena potrebnog za formiranje patine na nezaštićenoj bronci ili bakru ovisi o atmosferi. Traje otprilike 20 do 100 godina u ruralnom području, do 10 godina u urbanom području, te nekoliko godina u primorskim uvjetima. Dugogodišnja iskustva pokazuju da je brzina korozije bakra u umjereno onečišćenoj urbanoj atmosferi 0,1-1,0 $\mu\text{m}/\text{god}$ i 1,0-3,0 $\mu\text{m}/\text{god}$ u teško onečišćenoj urbanoj atmosferi [3,8].

Patina je obično smjesa bakrova hidroksida i neke soli čiji sastav ovisi o mediju u kojem se bakar nalazi. U čistoj atmosferi, u slatkoj vodi i u mnogim vrstama tla nastaje *karbonatna patina* čiji sastava odgovara mineralu **malahitu** $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ili mineralu **azuritu** $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$. Malahit je zelene boje, dok je azurit azurno plavi mineral. U morskoj vodi i u slanom tlu nastaje *kloridna patina* čiji sastav odgovara mineralu **atakamitu** $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Atakamit je ime dobio prema pustinji Atacama u sjevernom Čileu gdje je prvi put i pronađen. Smaragdno zelene je boje, ponekad i crno-zelene boje. U industrijskoj atmosferi i u tlu koje sadrži sulfat pojavljuje se *sulfatna patina* koja najčešće ima sastav $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ kao mineral **brohantit** ili s molekulom vode $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kao mineral **posnjakit**. Budući da su ova dva sastava sulfatne patine vrlo slična, teško ih je pojedinačno dokazati [6].

Opsežna istraživanja sastava patine na Kipu slobodne u New Yorku koja su provedena 1986.g. prilikom restauracije kipa (100 godina od postavljanja kipa, 1886.g.) pokazala su da patina na Kipu slobode sadrži više spojeva: Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ i $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sastav i debljina patine ovisi o kemijskom sastavu legure i o okolišnim uvjetima. Debljina zelene patine formirana u otvorenoj atmosferi tijekom dužeg perioda je između 40-50 i 75 μm . Debljina crne, crvene ili tamne patine je otprilike 10 μm . Nekoliko različitih parametara, kao što su geografska lokacija, klima, kemijska i fizikalna svojstva tla, mogu imati značajan utjecaj na propadanje arheološke građe i na brzinu korozije. U slučaju bronce ili legura baziranih na bakru najvažniji parametri koji se trebaju uzeti u obzir su sadržaj vlage,

temperatura, kiselost i sadržaj soli [9]. Brončane predmete je poželjno držati na što je više moguće suhom okruženju. Pronađeno je da je relativna vlažnost (RH) između 42-46% idealna; pri toj vlažnosti neće doći do kemijske reakcije bakrova klorida [10]. Brončani predmeti na kojima se pojavi rak bronce (bakrov klorid) treba odmah staviti u suho okruženje (35-40% RH) kako bi se zaustavila korozija, odnosno reakcija nantokita (CuCl) s metalnim bakrom i vlage iz zraka pri stvaranju paratakamita [11]. Difuzija kisika, kao jednog od glavnih agenasa korozije, također treba uzeti u obzir. Jedan od odlučujućih faktora su i tragovi ljudskog djelovanja. Različiti prisutni anioni, kloridi i fosfati, imaju suprotan učinak na brzinu korozije. Povećavanjem njihove koncentracije dolazi do uništavanja pasivnog sloja [9].

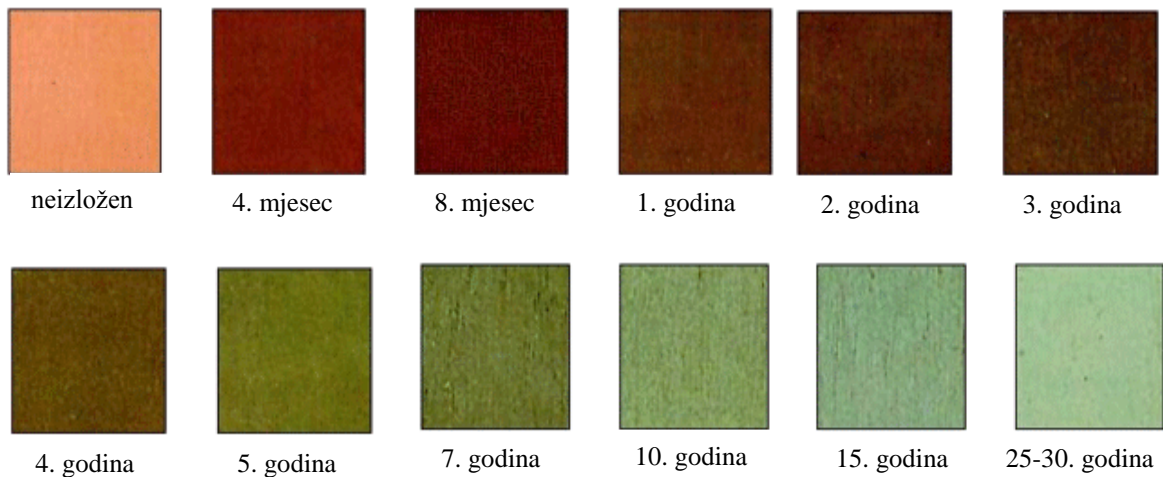
Kod bronce i drugih bakrovih legura poznat je i fenomen degradacije, koji se pojavljuje tijekom ukopa ili izlaganja atmosferi, i obično započinje stvaranjem sloja kuprita. Potom ovisno o okolišnim uvjetima različiti korozijski produkti Cu(II) se mogu pojaviti, dajući ili smeđe-crnu boju ili zelenu na površini. Taj proces može oštetiti leguru, budući da bakar potreban da se stvore korozijski produkti dolaze iz unutrašnjosti metala, koji potom može znatno smanjiti, i u nekim sličajevima čak i nestati, prateći brzinu korozije. Stoga je presudno pronaći metodu zaštite i konzervacije brončanih artefakata koji će spriječiti njihovo propadanje [12].

2.3.3. ATMOSFERSKA KOROZIJA BRONCE - STVARANJE PATINE

Izložen zraku nezaštićen, netretiran bakar potamni u nekoliko tjedana zbog formiranja oksidnog filma. Prelazak bakrenog krova, kao što je onaj na ljetnikovcu kraljice Ane u Pragu, u zelenu boju može potrajati 50 do 100 godina u čistom zraku. Međutim, taj proces se događa puno brže u zagađenoj atmosferi. To ubrzanje rezultat je prisutnosti polutanata u atmosferi kao što su SO_x , NO_x , CO_2 . Točan sastav korozijskih produkata, odnosno patine ovisi o atmosferi. Sastav površinskih produkata mijenja se u vremenu prema fazama:

- (1) Stvaranje početnog smeđeg filma
- (2) Nakon nekoliko mjeseci formiraju se kristali bakrova sulfata
- (3) Površina postaje tamna
- (4) Nakon otprilike 4,5 godina prisutni su osnovni sulfat, malo sulfida i karbonata

Ovaj redosljed (prikazan na slici 3.) ovisi o lokalnim varijacijama okoliša, ali je vjerovatno općenito primjenjiv [13].

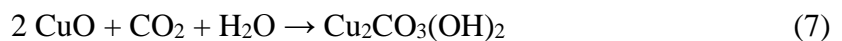


Slika 3. Formiranje patine na bakru u vremenu [14]

Patiniranje obično započinje formiranjem sloja kuprita, koji potamljuje površinu, i onda ovisno o okolišnim uvjetima se pojavljuju korozijski produkti različite boje. Boja ovisi o leguri i okolišu. Bakar ili bronca izloženi urbanoj atmosferi kroz niz desetljeća pokazuju zelenkastu boju, poput one na Kipu slobode, zbog bakrovih karbonatnih ili sulfatnih kristala. Ton zelene potamljen je uz prisutnost bakrovog sulfida ili olova a posvjetljen uz prisutnost kositrovog oksida. Patina može pocrveniti zbog unutrašnjeg sloja bakrova(I) oksida, kuprita [2].

Bakar izložen zraku pri visokim temperaturama prelazi u crni bakrov(II)oksid, CuO, zvan tenorit. Crveni bakrov(I)oksid (Cu₂O) ili kuprit je prirodni oksidacijski produkt formiran reakcijom bakra sa zrakom na sobnoj temperaturi. Mnoge korodirane skulpture, bile od bakra ili od bronce, se sastoje uglavnom od ove komponente. Zanimljivo je napomenuti da pretvorba metalnog bakra u kuprit uključuje povećanje volumena od oko 70%, ali izvorni oblik artefakata je zadržan, jer neki od bakrovih iona migriraju van i talože se kao soli niske gustoće na vanjskoj površini. Ovi navedeni oksidi, tenorit i kuprit, su stoga intermedijarni produkti korozije i mogu se pretvoriti u osnovne soli. Prisutni su u svim skulpturama između postojećeg nekorodiranog metala i vanjskih osnovnih soli.

Ugljični dioksid u zraku se otapa u kiši dajući ugljičnu kiselinu koja napada bakar, pri čemu nastaju osnovne ili mješovite soli. Zeleni malahit, Cu₂CO₃(OH)₂ je najzastupljenija formacija, ali plavi azurit, Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ se također pojavljuje. Jednadžbama je prikazano formiranje malahita i azurita:



U zagađenim atmosferama koje sadrže sumporovodik, H₂S, bakar može formirati kovelin, CuS i halkozit, Cu₂S. Sulfat reducirajuće bakterije (*Desulphovibrio*) koje se često mogu naći u raspadajućem drvu (kao dio skulpture) mogu reducirati sulfate u vodi do sulfida prema jednadžbi:



Prisutnost sumporovih oksida u zraku rezultira prijelazom bakrova oksida u mješovitu sol, CuSO₄·Cu(OH)₂, koja se postepeno mijenja u brohantit, Cu₄(SO₄)(OH)₆. Reakcija je dana jednadžbom:



Zanimljivo je također napomenuti da je Kip slobode u New Yorku, iako je okružen morem s visokom koncentracijom klorida u zraku, prekriven uglavnom bronhatitom, potom malahitom i azuritom sa osnovnim bakrovim kloridom kao manjim konstituentom [5].

Dugotrajni kontakt bakra s kloridima u morskom okruženju ili slanim tlima može dati kloridnu patinu atakamit, Cu₂Cl(OH)₃. Atakamit je crno-zelene boje i korozijski produkt slabih zaštitnih svojstava, pa je bronca s takvim slojem obično popucana i iskrivljene površine. Još jedan agresivni klorid je bakrov(I)klorid, CuCl, zvan nantokit. CuCl je nestabilan, te kao produkt korozije može mirovati sve dok reakcija s vlagom i zrakom ne rezultira procesom poznatim kao *rak bronce*. Taj proces u ekstremnim slučajevima može čvrsti predmet pretvori u masu svijetlozelenog praha [3,5]. *Rak bronce* stoga opisuje ubrzano propadanje arheoloških legura bakra izloženih vlažnoj zagađenoj atmosferi. Ta pojava je potaknuta sklonošću kloridnih iona da se koncentriira na anodnim mjestima tijekom korozije. Kloridni ioni migriraju kroz zaštitni sloj, simuliraju koroziju i formiraju sloj bijelog, kristalnog nantokita na površini korodiranog metala. Nantokit je stabilan sve dok su i kisik i voda odsutni i tako može postojati zatvoren ispod kompaktnih korozijskih produkata bez nanošenja bilo kakve štete. Ako je voda prisutna i ako ima dovoljno kisika reagira iznimno brzo dajući, među ostalim produktima, atakamit. Budući da je nantokit najdublji od svih slojeva korozije, kada se stvara atakamit na ovaj način, sloj iznad je fizički ometen budući da pritisak rasta kristala prisiljava razdvajanje od površine, te konačno biva odvojen od površine. Upravo to rezultira da umjetnine propadaju ili čak u nekim slučajevima nestaju [15].

U atmosferi bronca korodira uglavnom kroz jednoliku koroziju. Kada stvoreni pasivni film na metalu nema dobra zaštitna svojstva, uz prisutnost agresivnih iona doći će do pojave

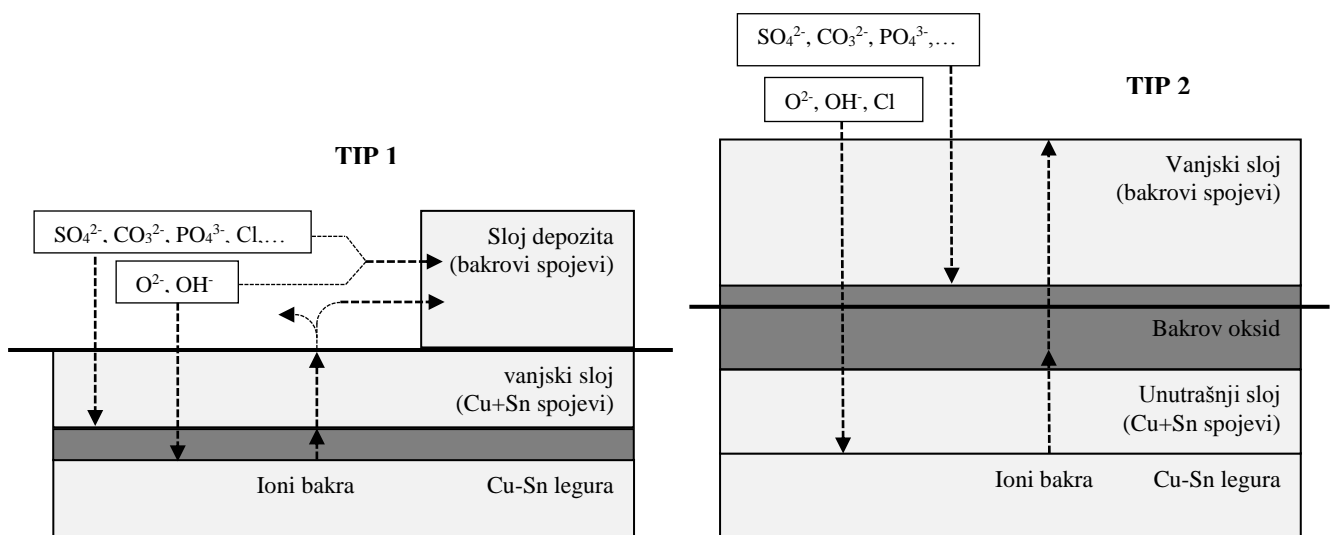
točkaste tj. pitting korozije, koja je jako opasna jer brzo prodire duboko u masu metala i može pod naprezanjem dovesti do pucanja skulpture [16].

2.3.4. TIPOVI PATINE NA BRONCI

Kako bi se bolje razumjela patina na bronci često se koriste dva tipa korozijske strukture, prema prisutnosti ili odsutnosti izvorne površine (slika 4.)

U prvom tipu (tipu 1), originalna površina je vidljiva ili jednostavno skrivena depositima koji sadrže bakar. Patina je karakterizirana korozijskim slojevima obogaćenim sa kositrom a osiromašeni bakrom. Obično se mogu razlikovati dva sloja: (1) vanjskog sloja koji sadrži Sn-vrste i bakar(II)hidrate i/ili hidroksilne skupine(hidroksikarbonate, hidroksisulfate ovisno o prirodi korozijskog okoliša) i (2) unutrašnjeg sloja karakteriziran manjim Sn/Cu omjerom u odnosu na vanjski sloj. Sadrži uglavnom bakrove hidrokside ili okside.

Drugi tip strukture (tip 2) ima kompleksniju i deblju strukturu od prethodne. Originalna površina je uništena ili deformirana teškim napadima korozije (jamičasta, cerviks korozija). Može se opisati troslojnom strukturom: (1) vanjski sloj koji sadrži bakrove spojeve, (2) bakrov oksid i (3) unutrašnji sloj koji je selektivno osiromašen bakrom, pri čemu ostaju rupe u metalu.



Slika 4. Shematski prikaz dva glavna tipa korozijske strukture pronadenih u brončanim artefaktima [17]

Tip 1, opisan kao "standardna" prirodna patina bronce, često se naziva i "plemenitom" patinom sa ili bez sloja depozita. Ima dobra zaštitna svojstva i ekvivalentna je debelom

pasivnom sloju (tipično od 10 do 100 μm). Tip 2 ili "loša" patina odgovara zaštitnom sloju zbog lokalizirane ili nejednolike korozije.

Oba tipa uključuju migracijski proces kroz korozijski sloj; migracija aniona prema unutra i kationa prema van. U oba tipa evidentno je selektivno otapanje bakra, dok kositar uvijek ostaje aktivan kao stabilizirajući strukturni agens patine. Primjenom činjenice da je korozija fizikalno-kemijska reakcija materijala na okolišne uvjete, otapa se onoliko bakra koliko je korozivan okoliš. Što su jači korozijski uvjeti to se više bakra otapa i veći je Sn/Cu omjer [17].

2.3.5. PRIRODNA I UMJETNA PATINA

Pojam "patina" lako može dovesti do nesporazuma ako ispred nje nije naznačen pridjev "prirodna" ili "sintetska/umjetna". Prirodnu patinu zapravo je točnije zvati 'korozijom' i ona je posljedica prirodnog trošenja ili, bolje, starenja metalnog artefakta u kontaktu s određenim okolišem. Prema sastavu legure, stanju površine (npr. hrapavost, čistoća), jačini utjecaja okoliša (koncentracija agresivnih elemenata, pH, temperatura, relativna vlažnost) i vremenu izloženosti, patina se formira kao posljedica na reaktivnost metala i okoliša. Prirodna patina je stoga spontana, te ovisno o okolišnim uvjetima stvara specifične strukture.

Umjetna patina je također povezana s reaktivnošću metalne podloge, ali tu dolazi do namjernog djelovanja kako bi se dobio određeni spoj radi estetskog ili praktičkog razloga, kao što je poboljšanje pasivnosti [18].

Kipari koriste raznolike formule za dobivanje umjetne patine kako bi postigli konačni vizualni efekt. Smeđa patina postiže se upotrebom amonijaka i natrijeva sulfida, zelena do plava patina se postiže uporabom amonijeva klorida i amonijeva sulfata, dok se zelenkasti efekt formira korištenjem kloridnih soli [8].

Postoje različiti načini modificiranja površine, a umjetna patina pripada u grupu obrade površine gdje ona nastaje kao rezultat aplikacije kemikalija, točnije kemijske reakcije sa specifičnim spojevima ili otopinama pri sobnoj temperaturi i/ili zagrijavanjem (plamenom, bakljom ili peći) u skladu s receptima. Najstarija literatura koja spominje recepte za umjetnu patinaciju datira još od Plutarha. U to vrijeme dvije osnovne boje, crna i crvena, bile su dobivene jednostvanom oksidacijom površine. U sljedećim stoljećima postiže se široka paleta boja, dok je u 20. stoljeću zelena patine visoko cjenjenja i razvijana [19].

2.4. INHIBITORI KOROZIJE BRONCE

2.4.1. INHIBITORI KOROZIJE

Pravovremena i kvalitetna zaštita od korozije omogućuje dulje korištenje materijala i raznih konstrukcija. Istraživanja su pokazala da se četvrtina šteta od korozije može spriječiti primjenom suvremenih tehnologija zaštite. Metal se može zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Metode zaštite od korozije su : (1) elektrokemijske- anodna i katodna, (2) zaštita prevlakama- metalne, anorganske nemetalne, organske i (3) obrada korozijske sredine- uklanjanje aktivatora korozije, inhibitori.

Korozijsko djelovanje agresivnih komponenata u elektrolitu u praksi se vrlo često smanjuje primjenom inhibitora korozije metala. U okviru metoda zaštite od korozije inhibitori zauzimaju posebno mjesto i po specifičnosti zaštite i po raširenosti primjene. Inhibitori korozije se definiraju kao tvari koje dodane u malim količinama u agresivni medij mogu u velikoj mjeri smanjiti brzinu korozije metala [3].

Prilikom odabira inhibitora treba voditi računa o metalu koji se štiti, o okolini u kojoj se taj metal nalazi, o uvjetima u kojim se metal nalazi (temperatura, tlak, protok, itd.), djelotvornosti, raspoloživosti, toksičnosti i ekonomičnosti inhibitora[20].

Inhibitori korozije djelotvorno štite metal od korozije, međutim, veliki nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora je njihova toksičnost. Iako su djelotvorni u malim koncentracijama, njihova široka primjena nameće potrebu zamjene toksičnih inhibitora novim, ekološki prihvatljivijim inhibitorima korozije metala. U ne tako davnoj prošlosti korišteni su vrlo djelotvorni inhibitori korozije za koje je u međuvremenu pokazano da su toksični. Kromati su poznati kao vrlo djelotvorni inhibitori korozije velikog broja metala pa se nazivaju još i "univerzalnim" inhibitorima. Međutim, kromati su prvi među inhibitorima korozije čija je primjena zabranjena zbog kronične i akutne toksičnosti. Oni su kancerogeni, a krom(IV) je tisuću puta otrovniji od kroma(III). Isto je tako, primjena natrijeva nitrita, također djelotvornog inhibitora, zabranjena zbog toksičnosti.

Među organskim inhibitorima kancerogeni su klorirani ugljikovodici. Policiklički ugljikovodici su otrovni, a među njima naročito benzopiren.

Tablica 1. prikazuje pregled inhibitora korozije za vodene otopine koji su nekad korišteni kao i glavne parametre njihova izbora [3].

Kao što se iz tablice vidi danas je naglasak na primjeni spojeva dobivenim iz prirodnih izvora, kao što su ekstrati bilja i sl. Osim prirodnih polimera, dobra inhibitora svojstva pokazali su i sintetski polimeri, ali njihov nedostatak je što nisu biorazgradivi pa se dugo zadržavaju u okolišu. Stoga se danas intenzivno traga za novim inhibitorima velike djelotvornosti, koji bi bili ekološki prihvatljivi. Ekološka prihvatljivost znači da nisu toksični za ljude, kao ni za organizme s kojima će biti u doticaju, te da su biorazgradivi.

Tablica 1. Razvoj inhibitora korozije i glavni parametri njihova izbora

Vremensko razdoblje	Traženo svojstvo	Vrsta inhibitora
Prije 1960.	Djelotvornost	kromati, fosfati, nitrati, borati, silikati, inhibitori sa cinkom
1960.-1980.	Ekonomičnost	polifosfati, molibdati, karboksilati
Od 1980.	ekološka prihvatljivost	tanini, prirodni polimeri, ekstrati bilja

2.4.2. INHIBITORI KOROZIJE BRONCE

Zbog sve veće zagađenosti atmosfere polutantima kao što su SO_x, NO_x, CO₂ potrebna je dodatna zaštita patine izložene urbanoj atmosferi. Atmosfera je glavni razlog propadanja umjetničkih djela i kulturne baštine. Umjetnički kustosi uz veliku potporu znanosti nastoje zaustaviti takvo propadanje. U mnogim slučajevima, konzervacija ne može zaustaviti proces propadanja ili promijeniti nastalu štetu, ali mogu usporiti brzinu propadanja kako bi se osigurao duži opstanak artefakata [21].

Kako bi se izbjeglo daljnje propadanje i općenito stvaranje korozivskih produkata, mora biti stvorena izolacijska barijera na metalnoj površini između objekta i atmosfere. Zbog njihovog gotovo zanemarivog utjecaja na izmjenu izgleda površine, lakovi, voskovi i indikatori korozije su najčešće korišteni sustavi zaštite umjetničkih djela i kulturne baštine. Upravo ti premazi stvaraju barijeru između metalne podloge i tvari koja uzrokuje koroziju [2,21].

Jedan od zahtjeva za očuvanje umjetničkih djela je da svaki tretman mora biti reverzibilan. Nažalost, dobra adhezija premaza znači ireverzibilnost. U slučaju premaza za brončane skulpture, to znači da svi premazi moraju biti zamijenjivi bez oštećenja ili bilo kakve vidljive promjene u izgledu skulpture [22].

Voskovi i premazi na bazi voskova ispunjavaju glavni zahtjev za očuvanje umjetnina zbog reverzibilnosti i transparentnosti, te su zbog toga široko korišteni za zaštitu brončanih skulptura i ukrasa. Mogu se aplicirati vrući ili hladni, sa ili bez pigmenata na metalnu površinu. U prošlosti su korišteni razni voskovi, i prirodni i sintetski, ali poznato je da se pri starenju prirodnog voska u kontaktu sa vlagom mogu stvoriti neke organske kiseline koje mogu napasti metal. Stoga se danas preporučava aplikacija sintetskog voska, kao što su mikrokristalinični i polietilenski voskovi. Nedostatak voska je taj što se moraju obnavljati svakih par godina [21].

Lakovi se općenito primjenjuju kao konačni sustav zaštite. Tri tipa lakova, baziranih na polimerima, se trenutno koriste u restauraciji: celulozno nitratni, akrilni i vinilni polimeri. Nitrocelulozni lakovi su se prvi počeli koristiti 1960.-tih za zaštitu brončanih skulptura. No, zbog njegove brze degradacije u kontaktu s vlagom i UV-om, njegova primjena je pronađena samo pri očuvanju unutarnjih skulptura. Za akrilni sustav, Paraloid B72, kopolimer etil metakrilata i metil metakrilata, je široko primjenjivan kroz više od 20 godine, kao adhezivni i zaštitni sloj[23]. Incralac je drugi akrilni lak koji se koristi i sastoji se od etil metakrilata-butil akrilatnog kopolimera (zvan B44) i male količine benzotriazola koji djeluje kao korozijski inhibitor. Neke studije su pokazale da Incralac stvara dobru barijeru za brončane skulpture u vremenu od 2 godine, ali nakon dužeg vremenskog perioda od toga zaštitni sustav puca i može doći do korozije ispod laka. Radi toga mnogi preporučuju upotrebu dvostrukog sustava Incralac/vosak, koji produžuje vremenski period uporabe ovakve zaštite [22].

Danas sve veći interes se pridaje upotrebi inhibitora korozije kao jednog od načina zaštite patine. Korozijski inhibitori tvore netopljive komponente na metalnoj površini što za rezultat daje i veću korozijsku otpornost. Aplikacijom inhibitora stvara se tanki pasivni sloj koji može usporiti anodnu i/ili katodnu reakciju odgovornu za koroziju. U slučaju bakra i bakrenih legura, najšire upotrebljavani inhibitor je benzotriazol (BTA). Obično se nanosi uranjanjem predmeta u razrijeđenu otopinu BTA u vodi ili organskom otapalu. Budući da se BTA pokazao opasnim za ljudsko zdravlje (toksičan je) potrebno je naći ekološki prihvatljive inhibitore koji se mogu jednostavno aplicirati bez skupih restauratorskih radova.

Ispitivanja su pokazala kako su derivati imidazola dobri inhibitori korozije bakra i njegovih legura u različitim medijima [23]. Imidazoli su planarni peteročlani heterociklični spojevi koji u svojoj molekuli imaju tri ugljikova i dva dušikova atoma u 1 i 3 položaju. Nazivaju se 1,3-diazoli. Imidazoli se snažno kemisorbiraju na površini mnogih metala. Derivati imidazola pokazuju dobra inhibitorska svojstva na atmosfersku koroziju i koroziju u kiselom okolišu. Istraživanja različitih derivata imidazola u 3% NaCl otopini na bakru pokazala su da spojevi s

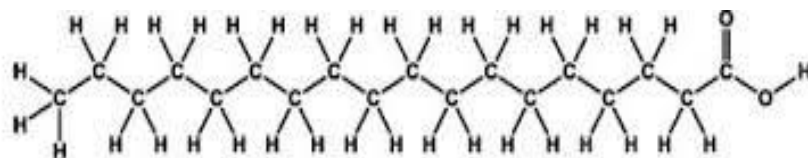
većom molekulskom masom imaju bolja inhibitorska svojstva. Derivati imidazola spadaju u grupu spojeva neškodljivih za okoliš, što ih čini važnim i pogodnim inhibitorima korozije [24].

2.4.3. STEARINSKA KISELINA

Stearinska kiselina, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, je više masna zasićena kiselina s 18-C atoma u lancu. Prema IUPAC-u nazivlje joj je oktadekanska kiselina. Stearinska kiselina je čvrstog oblika i karakterističnog mirisa. Dolazi kao bijeli, zrnasti prah masna opipa. Ne otapa se u vodi, topljiva je u organskim otapalima, kao što su alkohol, eter i kloroform.

Stearinska kiselina je jedna od najčešćih zasićenim masnih kiselina koje se nalaze u prirodi odmah nakon palmitinske kiseline. U obliku estera s glicerolom pojavljuje se praktički u svim biljnim i životinjskim mastima. Njezine soli i esteri su stearati.

Primjena stearinske kiseline temelji se na njenom bifunkcionalnom karakteru, s polarnom glavom koja se može vezati na metalne katione i nepolarnog lanca koji daje topljivost u organskim otapalima (slika 5.). Koristi se u pripremi metalnih stearata, u farmaceutskoj industriji, kozmetici te proizvodnji svijeća [25].



Slika 5. Stearinska kiselina

U novije vrijeme se, osim već poznatih premaza i inhibitora, sve više istražuje zaštitno djelovanje organskih spojeva koji imaju mogućnost formiranja tankih zaštitnih filmova na površini metala – tzv. samoorganizirajući monoslojevi organskih molekula (SAM). Njihov učinak zaštite se uglavnom objašnjava formiranjem kompaktnog organskog sloja dobro definirane strukture koji blokira aktivne točke na površini metala i predstavlja prepreku za prijenos elektrona i penetraciju iona. SAM-ovi su pogodni za ovu vrstu primjene jer su jednostavni za pripremu, ne zahtijevaju nikakvu posebnu opremu za njihovu pripremu i mogu biti formirani na predmetima različitih veličina i oblika [26].

Brojne su prednosti primjene samoorganizirajućih monoslojeva organskih molekula – nastaju spontano kemisorpcijom organskih molekula na površinu supstrata, imaju vrlo nizak stupanj defekata u filmu, svojstva im se mogu mijenjati promjenom molekulskih

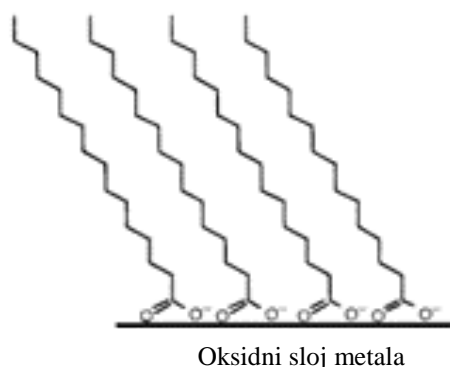
supstituenata, mogu se formirati na grubo i nepravilno oblikovanim površinama, kao i na unutrašnjim površinama, a već male količine dovoljne su za prekrivanje velikih površina [27].

U literaturi se može pronaći da karboksilne kiseline stvaraju SAM-ove na oksidnom sloju nehrđajućeg čelika[28], aluminijskom oksidu[29] i bakrovom oksidu[30]. Ispitivanja zaštitnih svojstava SAM-ova stearinske kiseline na površini legure bakra i nikla Cu70-Ni30 provedena su u 3% NaCl elektrokemijskim metodama i metodama analize površine. Dobiveni rezultati ukazuju da je moguće formirati dobro uređen i kompaktan monosloj stearinske kiseline koji pruža dobra zaštitna svojstva i nakon duljeg izlaganja korozivnom mediju [27].

Stearinska kiselina može stvoriti tanke filmove na metalu. Oni se formiraju adsorpcijom stearinske kiseline iz alkoholne otopine na površinu oksidom prekrivenog metala, pri čemu dolazi do kiselinsko-bazne reakcije između metalnog oksida i stearinske kiseline koju prati samoorganizacija alkilnih lanaca stearinske kiseline (slika 6.). Na taj način nastaje vrlo tanki, kompaktan zaštitni film na površini metala. Ovakvim pristupom značajno se smanjuje utrošak kemikalija u odnosu na klasične inhibitore korozije.

U zaštiti od korozije poželjni su SAM-ovi koji će povećati hidrofobnost površine i time spriječiti direktan kontakt metala s vodom. Također, stearinska kiselina nema štetan utjecaj na okoliš, a uz to se za razliku od klasičnih inhibitora korozije ne koristi otopljena u procesnom mediju već čvrsto vezana uz metalnu površinu, što ih čini izuzetno atraktivnima i s ekološkog stajališta [27].

Upravo, zbog navedenih razloga, u ovom radu se razmatra primjena stearinske kiseline kao inhibitora korozije, koja će na patini stvoriti zaštitni film, koji će spriječiti daljnju degradaciju patine i bronce atmosferskom korozijom.



Slika 6. Prikaz samoorganizacije alkilnih lanaca stearinske kiseline

3. MATERIJALI I METODE RADA

U ovom radu prikazana je mogućnost zaštite brončane patine korištenjem stearinske kiseline. U tu svrhu korištene su Cu-6Sn elektrode na kojima su prema recepturi kemijski sintetizirane sulfatna i kloridna patina. Ispitivanje zaštitnih svojstava patinirane bronce sa i bez stearinske kiseline, kao inhibitora korozije, provedena su u otopini koja simulira kiselu kišu u urbanoj i morskoj atmosferi, 0,2 g/L NaHCO₃ + 0,2 g/L NaCl + 0,2 g/L NaNO₃, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Analiza površine umjetno stvorene patine netretirane i tretirane inhibitorom provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM).

3.1. MATERIJALI I PRIPREMA UZORKA

Istraživanja su provedena na Cu-6Sn (mas%) bronci. Sastav ove legure, određen prema DIN 17660 je dan u tablici 2.

Tablica 2. Sastav legure u masenim udjelima

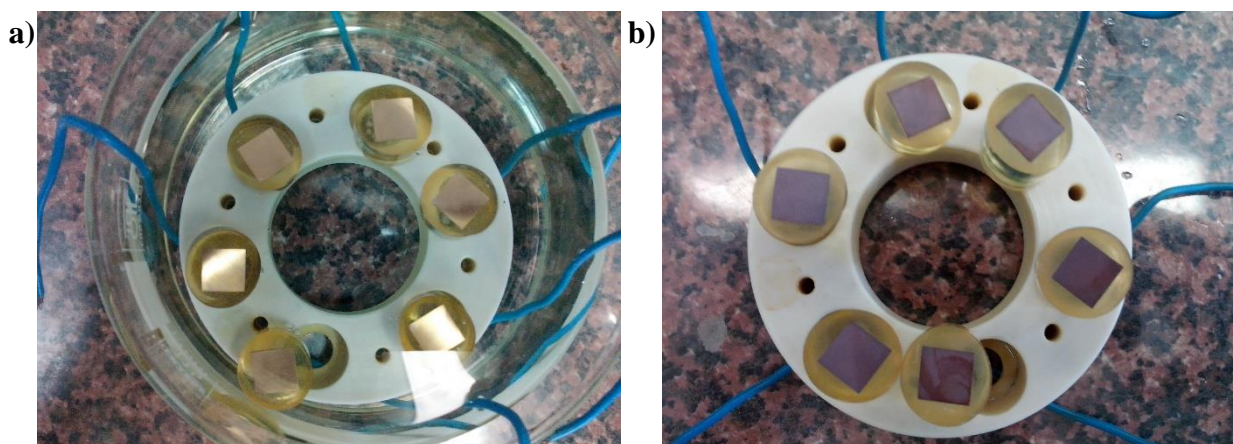
	Cu	Sn	Pb	Zn	Fe	P
mas %	93,66	6,10	0,01	0,10	0,02	0,11

Elektrode Cu-6Sn (radne elektrode) su brušene na uređaju Buehler MetaServ 250, brusnim papirima finoće 800, 1200, 2500, nakon čega su isprane redestiliranom vodom. Izložena površine radnih elektroda iznosi 1,00 cm². Na tim elektrodama kemijski je sintetizana sulfatna i kloridna patina.

3.2. PATINACIJA

3.2.1. Kemijska sinteza u vodenoj otopini CuSO_4 (sulfatna patina)

Šest uzoraka je, prema recepturi [2], uronjeno u 15 mM otopinu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i tako ostavljene 2 tjedna (336 h) na sobnoj temperaturi (slika 7.a). Otopina nije niti miješana niti aerirana. Nakon 2 tjedna uzorci su izvađeni, isprani redestiliranom vodom te ostavljeni da se osuše pri sobnoj temperaturi. Na slici 7(b). prikazana je nastala patina.



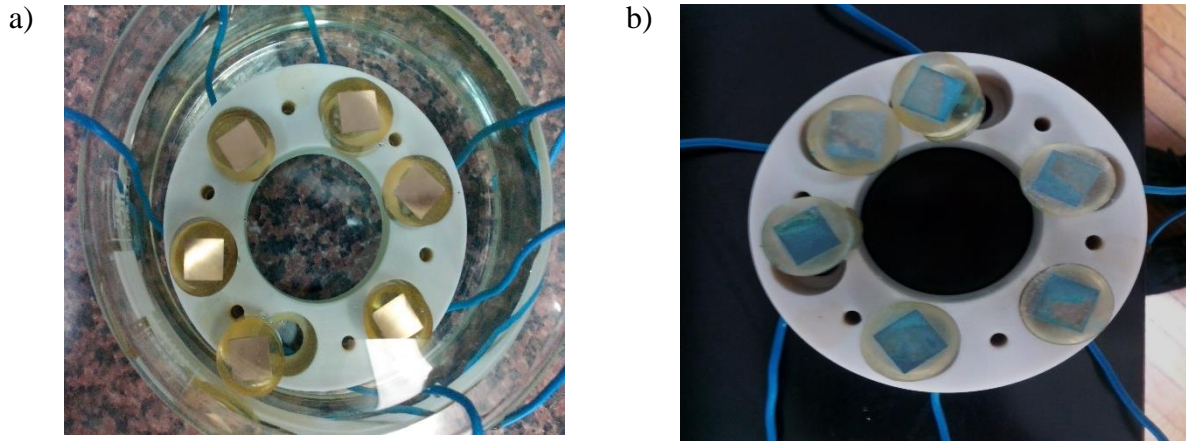
Slika 7. (a) Cu-6Sn elektrode uronjene u 15 mM otopinu CuSO_4 ; (b) stvorena sulfatna patina

3.2.2. Kemijska sinteza u vodenoj otopini $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i NH_4Cl (kloridna patina)

Šest Cu-6Sn elektrodi uronjeno je u vodenu otopinu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i NH_4Cl , prema recepturi [31], pri sobnoj temperaturi (slika 8.a) :

Amonijev karbonat	85g
Amonijev klorid	85 g
Voda	500 mL

Prema recepturi ako se doda više karbonata nastaje plavkasta patina, a ako se doda više klorida nastaje žućkasta patina. Nakon tjedan dana uzorci su izvađeni, isprani redestiliranom vodom te ostavljeni da se osuše pri sobnoj temperaturi. Na slici 8(b). prikazana je kloridna patina.



Slika 8. (a) Cu-6Sn elektrode uronjene u otopinu amonijeva karbonata i amonijeva klorida;
(b) stvorena kloridna patina

3.2.3. Zaštita patiniranih uzoraka stearinskom kiselinom

Stearinska kiselina je otopljena u etanolu u koncentraciji 0,03 M. Dva uzorka, od svake stvorene patine, su uronjena u 0,03 M otopinu inhibitora (slika 9.a) Nakon tri sata su izvađeni i ostavljeni da se osuše pri sobnoj temperaturi. Na sljedeća dva uzorka, ista otopina je pet puta nanešena kistom (slika 9.b). Između svakog nanošenja uzorak je ostavljen da se osuši pri sobnoj temperaturi. Posljedna dva uzorka kloridne i sulfatne patine nisu tretirana stearinskom kiselinom (slika 9.c).



Slika 9. Sulfatna patina zaštićena stearinskom kiselinom: (a) uranjanjem; (b) kistom; (c) netretirana sulfatna patina

3.3. ELEKTROKEMIJSKA MJERENJA

3.3.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Pri upotrebi elektrokemijskih tehnika s istosmjernom strujom (DC – tehnike), koje se osnivaju na polarizaciji, dolazi do narušavanja sistema, što ima za posljedicu promjenu stanja površine elektrode i njene okoline. Sedamdesetih godina prošlog stoljeća, počelo je određivanje polarizacijskog otpora pomoću elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Kod elektrokemijskih tehnika s izmjeničnom strujom (AC-tehnike) ne dolazi do narušavanja sustava pa se metodi EIS daje prednost pri istraživanju elektrokemijskih reakcija na granici faza [3].

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija ima široko područje primjene, u istraživanju reverzibilnih elektrodnih reakcija, a naročito je pogodna za izučavanje izuzetno ireverzibilnih elektrodnih procesa, kao što su oni koji stvaraju pasivne slojeve, u ispitivanju inhibitora, zaštitnih prevlaka i organskih prevlaka i premaza[32].

Metoda se temelji na odzivu strujnog kruga na izmjenični napon ili struju kao funkciju frekvencije. Kod istosmjernih struja otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \cdot R \quad (13)$$

gdje je E – potencijal, I – struja, R – otpor

Za razliku od istosmjernih struja gdje je frekvencija jednaka nuli, kod izmjeničnih struja frekvencija je različita od nule, pa je analogna jednadžba:

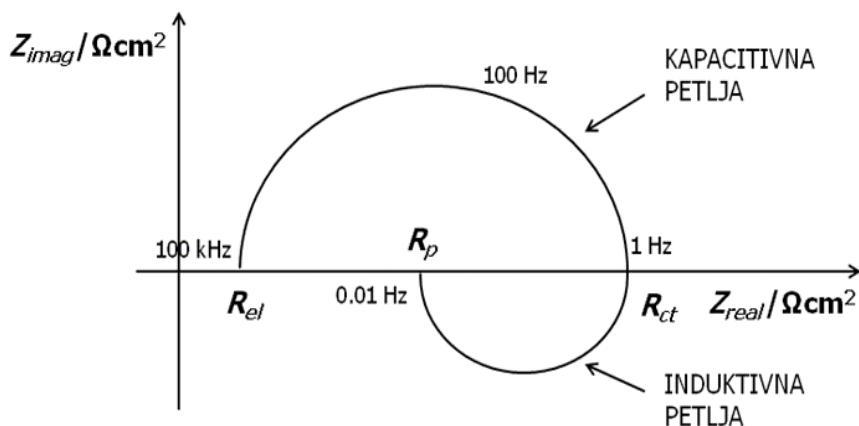
$$E = I \cdot Z \quad (14)$$

gdje je Z – Faradayska impedancija koja je ekvivalent otporu kod istosmjerne struje.

Faradayska impedancija je složeni otpor, predstavlja ukupni otpor strujnog kruga i u najjednostavnijoj kombinaciji sastoji se od serijskog spoja induktivnog otpora R_s i pseudokapaciteta C_s . Te komponente Faradayske impedancije ovise o frekvenciji, a glavna svrha ispitivanja Faradayske impedancije sustava i jest pronalaženje ovisnosti R_s i C_s o frekvenciji, f . Metoda EIS se temelji na mjerenju impedancije u širokom spektru sinusoidnog signala od 0,01 Hz do 100 kHz.

Nakon završenog eksperimenta, dobiveni rezultati se mogu prikazati u različitim oblicima, a neki od njih su Nyquistov prikaz i Bodeov dijagram. Nyquistov prikaz impedancijskog spektra predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije Z_{imag}

u odnosu na realnu komponentu Z_{real} za svaku pobudnu frekvenciju. Na slici 10. je prikazan Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Dijagram se sastoji od kapacitivne i induktivne petlje. Pri najvišim frekvencijama dominira otpor elektrolita, R_{el} , pri srednjim otpor prijenosu naboja (charge transfer resistance), R_{ct} , a pri najnižim polarizacijski otpor, R_p .



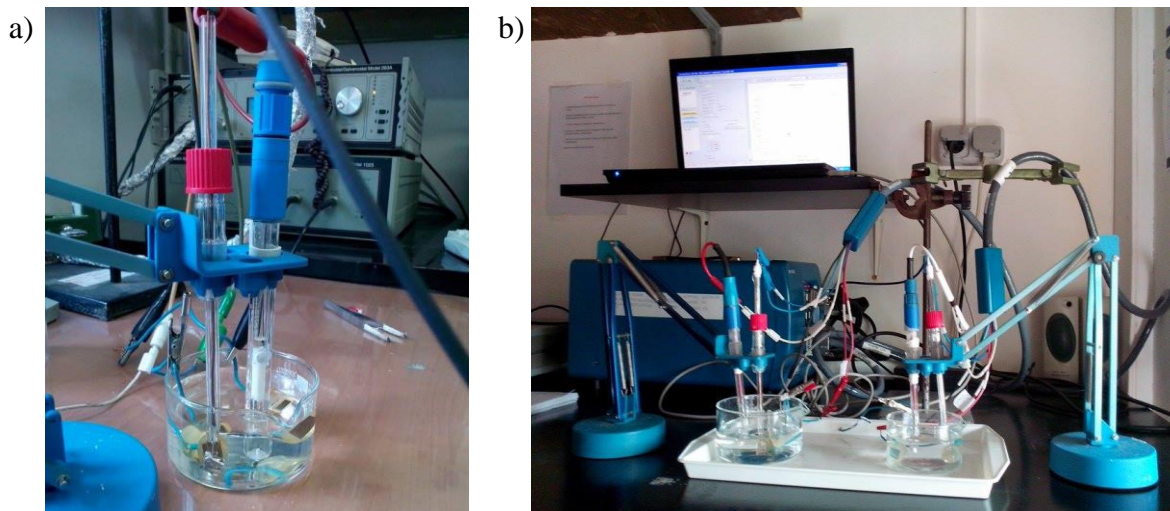
Slika 10. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [3]

3.3.2. Ispitivanje djelovanja inhibitora korozije elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

Elektrokemijska mjerenja provedena su u troelektrodnoj ćeliji u otopini 0,2 g/L NaHCO_3 + 0,2 g/L NaCl + 0,2 g/L NaNO_3 , koja je zakiseljena sa H_2SO_4 na pH=5 ili pH=3, kako bi se simulirala kisela kiša koja se često nalazi u zagađenoj atmosferi, odnosno ekstremni uvjeti kiselih kiša koji se mogu javiti nakon duljeg sušnog razdoblja. Naime, atmosferska korozija je elektrokemijski proces te ju je stoga moguće ispitivati elektrokemijskim metodama.

U troelektrodnom sustavu kao referentna elektroda je upotrebljavana zasićena kalomel elektroda (ZKE), kao protuelektroda patina, dok je kao radna elektroda upotrebljavana već navedena Cu-6Sn elektroda. Elektrode se spajaju na potenciostat, električni uređaj pomoću kojeg se kontrolira električni napon. Mjerenja za sulfatnu patinu (slika 11.) su provedena pomoću uređaja *PAR Potentiostat/Galvanostat Model 263A* i *PAR Analyzer Frequency Model 1025*. Mjerenja za kloridnu patinu (slika 12.) su provedena pomoću uređaju *Bio-Logic SP-3000*. Dobiveni rezultati analizirani su pomoću programa *ZsimpWin*.

Mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije provedena su pri korozivskom potencijalu E_{kor} , u rasponu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz sa amplitudom od 10 mV rms.



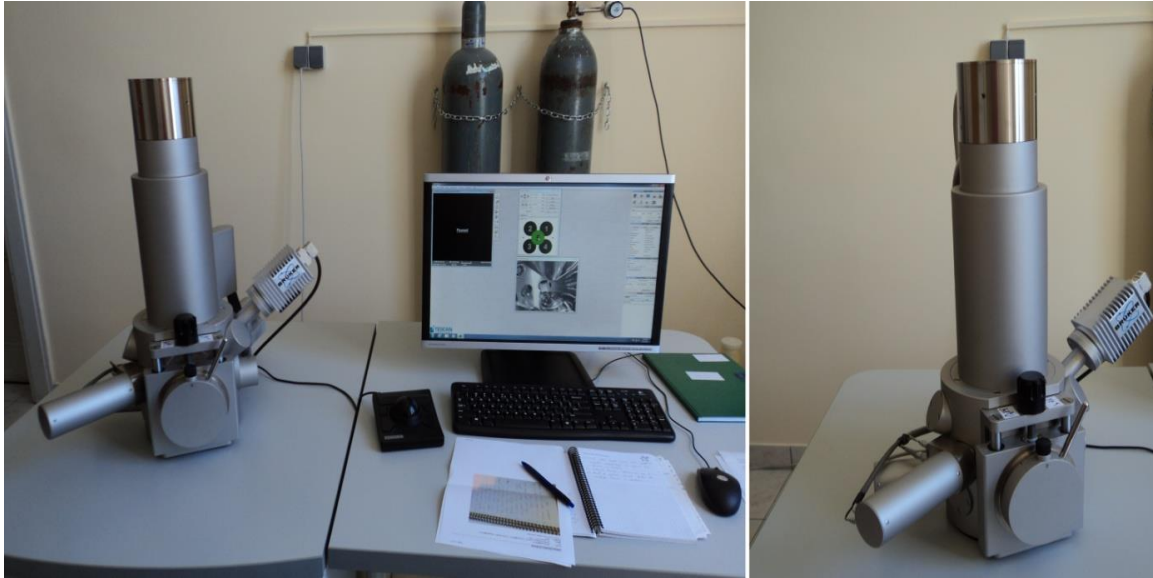
Slika 11. Troelektrodni sustav za ispitivanje zaštitnih svojstava stearinske kiseline na brončanim patinama : (a) sulfatna patina, (b) kloridna patina

3.4. PRETRAŽNA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA

Kako bi se spriječio prirodni proces propadanja i razvio te unaprijedio postupak zaštite patinirane bronce, važno je razumjeti proces patinacije kao i svojstva nastale korodirane površine. Da bi smo dobili kompletnu fizičku karakteristiku umjetne patine dobivene na bronci potrebna nam je informacija o njoj strukturi na mikroskopskoj razini. Jedna od tehnika mikroskopskog opažanja je i metalografija, koja se bavi istraživanjem strukture metala i legura pomoću svjetlosnog ili elektronskog mikroskopa, korištenog u ovom radu [18].

Osnova rada pretražni elektronskog mikroskopa sastoji se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Energije proizlašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora se stvara pseudotrodimezionalna slika valnih duljina elektrona jedinstven za element koji se nalazi u uzorku. Elektroni u SEM uređaju nikad ne formiraju stvarnu sliku uzorka, već SEM konstruira virtualnu sliku iz signala koji su emitirani iz uzoraka [33].

Analiza površine patinirane bronce sa i bez zaštitnog sloja stearinske kiseline provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom *VEGA 3 SEM TESCAN* pri naponu ubrzanja od 20 kV, pri različitim povećanjima (slika 12.).

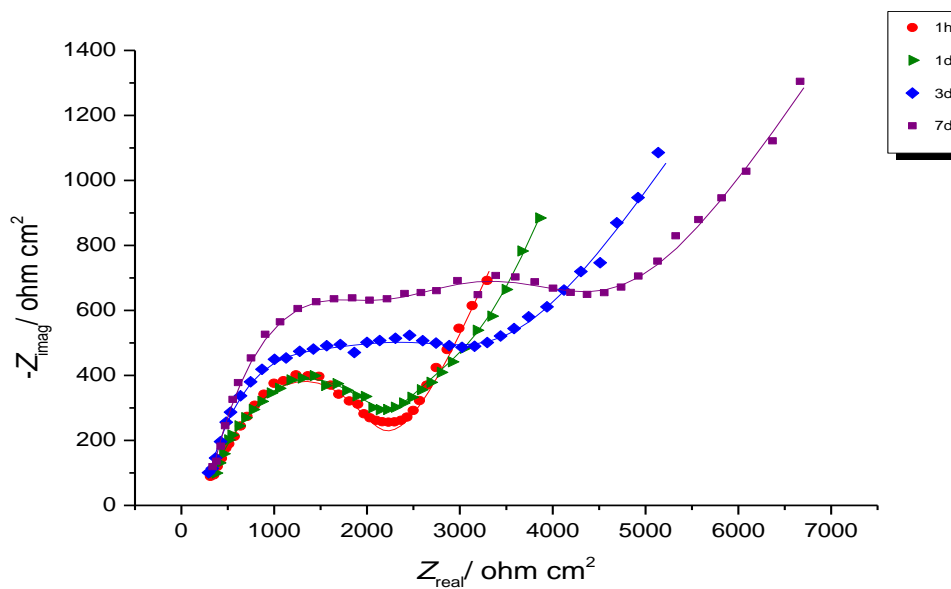


Slika 12. Pretražni elektronski mikroskop

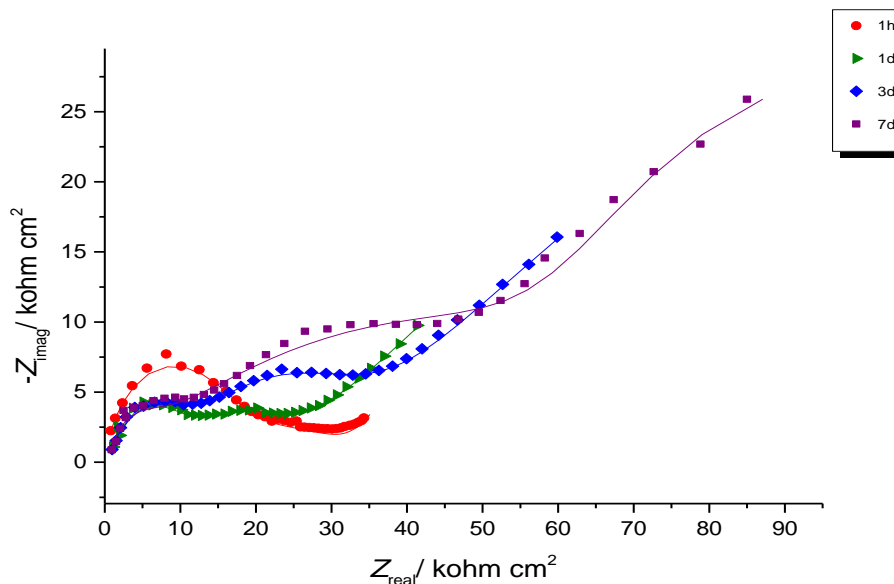
4. REZULTATI

4. 1. SULFATNA PATINA

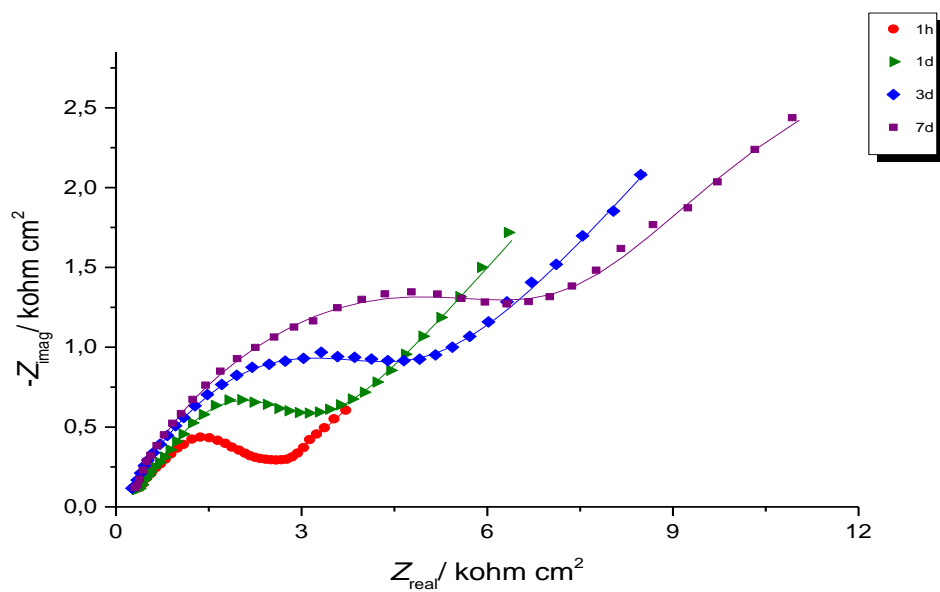
4.1.1. EIS rezultati za sulfatnu patinu sa i bez inhibitora uronjenu u simuliranu kiselu kišu pri pH=5



Slika 13. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za sulfatnu patinu bez zaštitinog sloja stearinske kiseline (linija prikazuju rezultate izračunate prema modelu)



Slika 14. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za sulfatnu patinu sa zaštitnim slojem stearinske kiseline pripremljenih tehnikom uranjanja (linija prikazuju rezultate izračunate prema modelu)

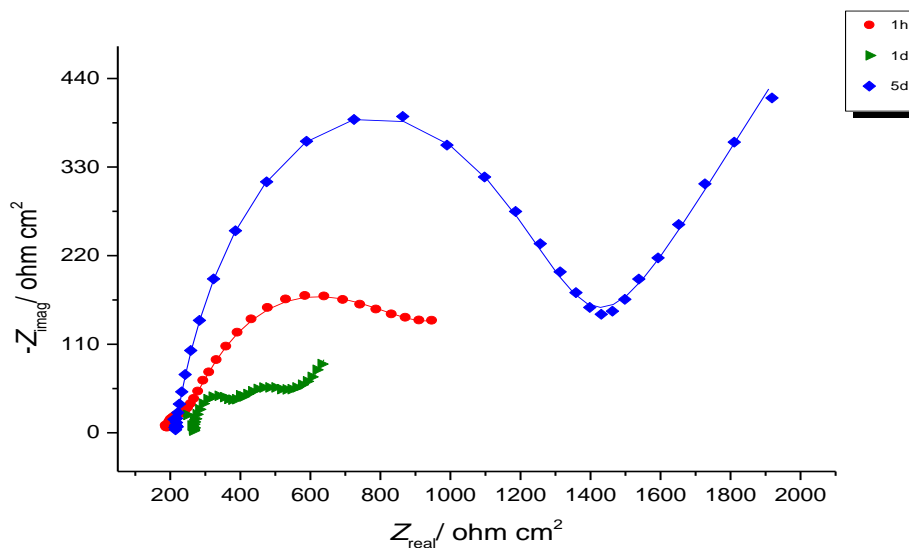


Slika 15. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za sulfatnu patinu sa zaštitnim slojem stearinske kiseline nanesene kistom (linija prikazuju rezultate izračunate prema modelu)

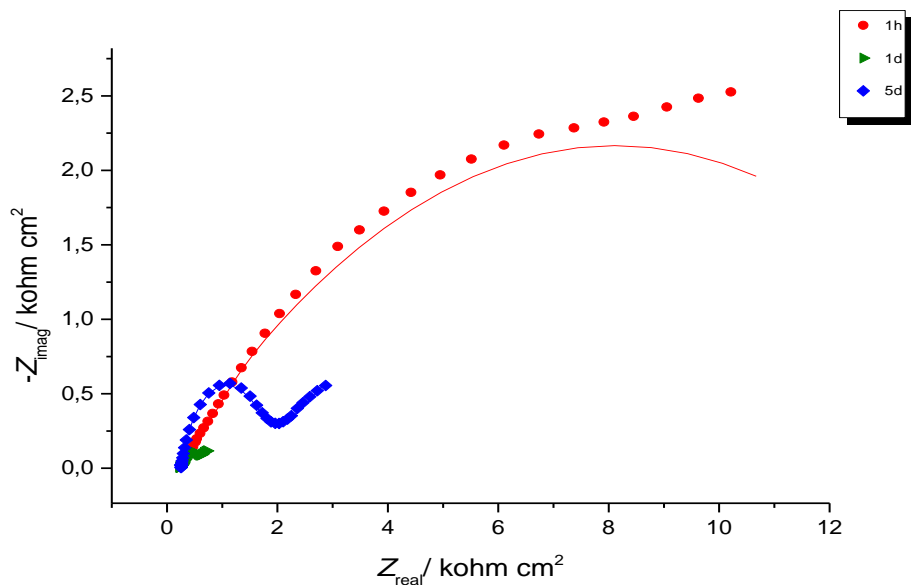
Tablica 3. EIS rezultati izračunati prema modelu. u kiseloj kiši pri pH=5 za sulfatnu patinu tretiranu i netretiranu stearinskom kiselinom (* nedovoljno eksperimentalnih podataka za pouzdano određivanje parametara)

<i>t/h</i>	$R_f / k\Omega cm^2$	$Q_f / \mu S s^n cm^{-2}$	n_f	$R_t / k\Omega cm^2$	$Q_d / \mu S s^n cm^{-2}$	n_d	$R_F / k\Omega cm^2$	$Q_F / \mu S s^n cm^{-2}$	n_F
Bez inhibitora									
1h	2,23	23,9	0,42	2,52	2390	0,39	*	*	*
24h	2,34	23,5	0,40	0,77	709	0,69	*	*	*
72h	1,37	2,17	0,61	1,63	55,8	0,45	*	*	*
168h	1,99	1,38	0,64	2,04	38,9	0,52	*	*	*
Inhibitor(uronjena)									
1h	8,71	0,003	0,89	27,2	8,70	0,22	54,70	960	0,31
24h	9,31	0,013	0,82	15,70	4,84	0,46	31,20	121	0,32
72h	13,30	0,045	0,73	24,70	3,88	0,51	23,30	83,6	0,38
168h	2,75	0,001	1	78,40	6,81	0,31	84,70	122	0,74
Inhibitor(kist)									
1h	0,23	0,021	0,94	1,67	12,6	0,52	2,26	1140	0,23
24h	0,56	1,02	0,65	1,98	8,99	0,58	5,47	519	0,27
72h	0,76	1,94	0,59	3,68	18,7	0,43	9,92	448	0,28
168h	2,26	5,35	0,52	5,88	36,3	0,37	12,8	577	0,48

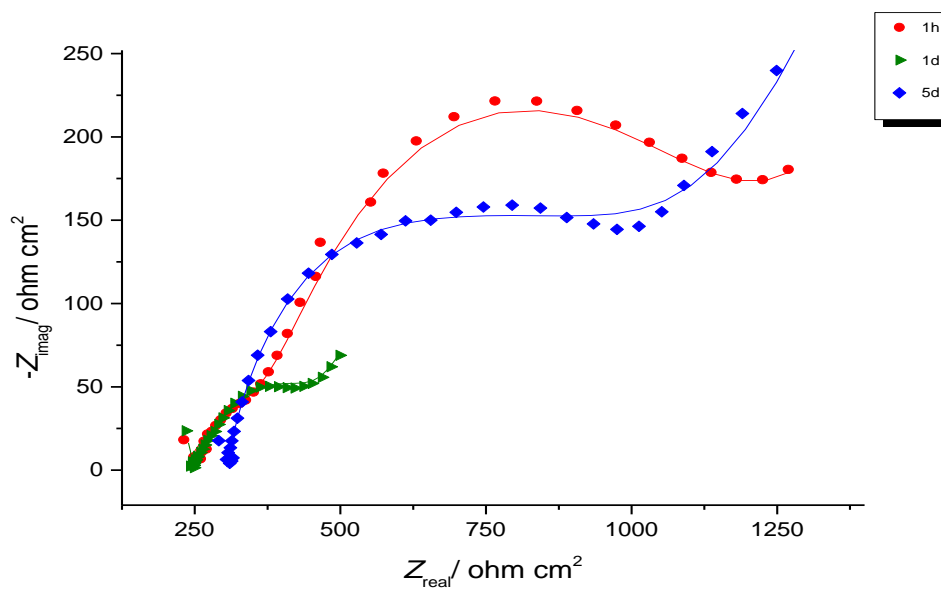
4.1.2. EIS rezultati za sulfatnu patinu sa i bez inhibitora uronjenu u simuliranu kiselu kišu pri pH=3



Slika 16. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za sulfatnu patinu bez zaštitinog sloja stearinske kiseline (linija prikazuju rezultate izračunate prema modelu)



Slika 17. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za sulfatnu patinu sa zaštitnim slojem stearinske kiseline pripremljenih tehnikom uranjanja (linija prikazuju rezultate izračunate prema modelu)

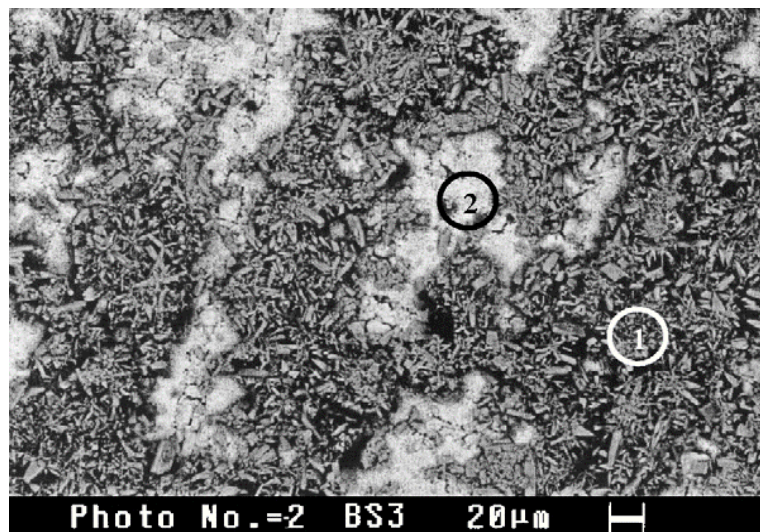


Slika 18. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za sulfatnu patinu sa zaštitnim slojem stearinske kiseline nanese kistom (linija prikazuju rezultate izračunate prema modelu)

Tablica 4. EIS rezultati izračunati prema modelu, u kiseloj kiši pri pH=3 za sulfatnu patinu tretiranu i netretiranu stearinskom kiselinom

<i>t/h</i>	$R_f / k\Omega cm^2$	$Q_f / \mu S s^n cm^{-2}$	n_f	$R_t / k\Omega cm^2$	$Q_d / \mu S s^n cm^{-2}$	n_d	$W / S s^{0,5}$
Bez inhibitora							
1h	0,17	664	0,37	0,74	325	0,69	0,047
24h	0,14	46,8	0,70	0,18	1750	0,59	0,034
120h	0,75	16,5	0,79	0,72	699	0,20	0,003
Inhibitor(uronjena)							
1h	1,25	40,3	0,35	11,6	6,11	0,49	0,001
24h	0,09	389	0,46	0,35	504	0,67	0,026
120h	1,51	14,3	0,78	2,65	1120	0,41	0,005
Inhibitor(kist)							
1h	0,26	372	0,36	0,87	256	0,67	0,028
24h	0,02	0,166	0,90	0,26	2580	0,44	0,057
120h	0,26	34,0	0,72	0,73	724	0,37	0,008

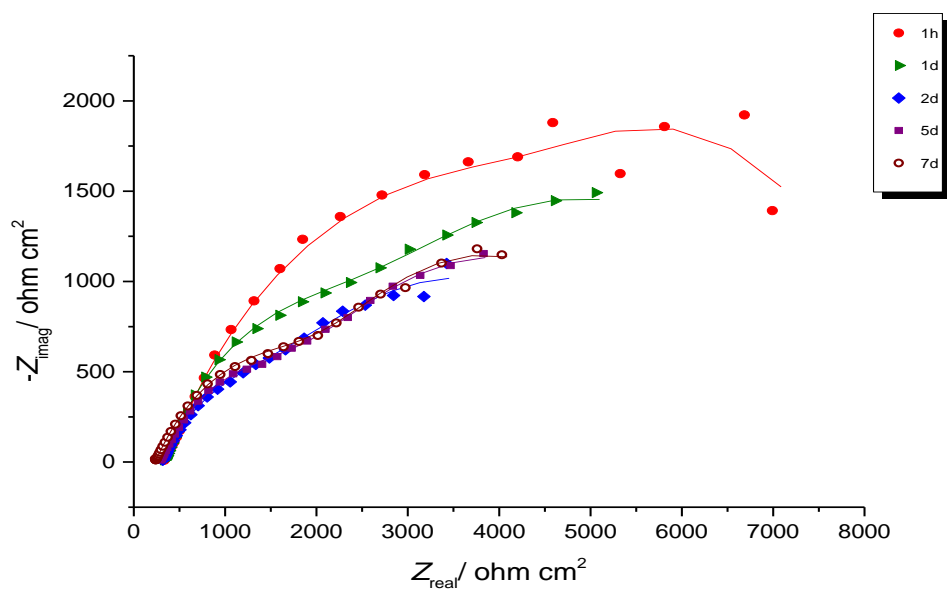
4.1.3. Rezultati analize površine



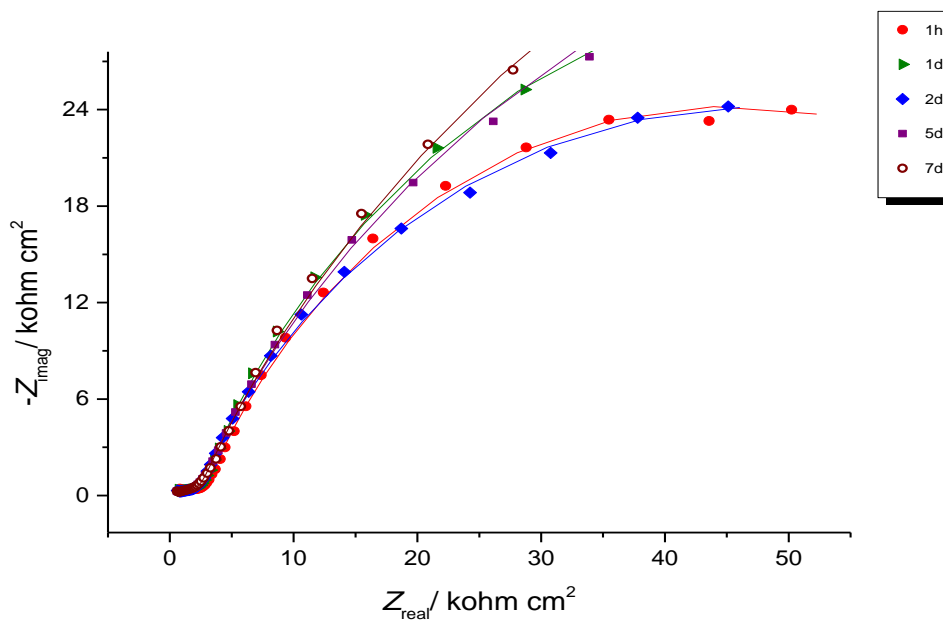
Slika 19. Literaturna SEM slika koja pokazuje morfologiju sulfatne patine kemijski formirane na površini bronce u otopini CuSO_4 [2]

4.2. KLORIDNA PATINA

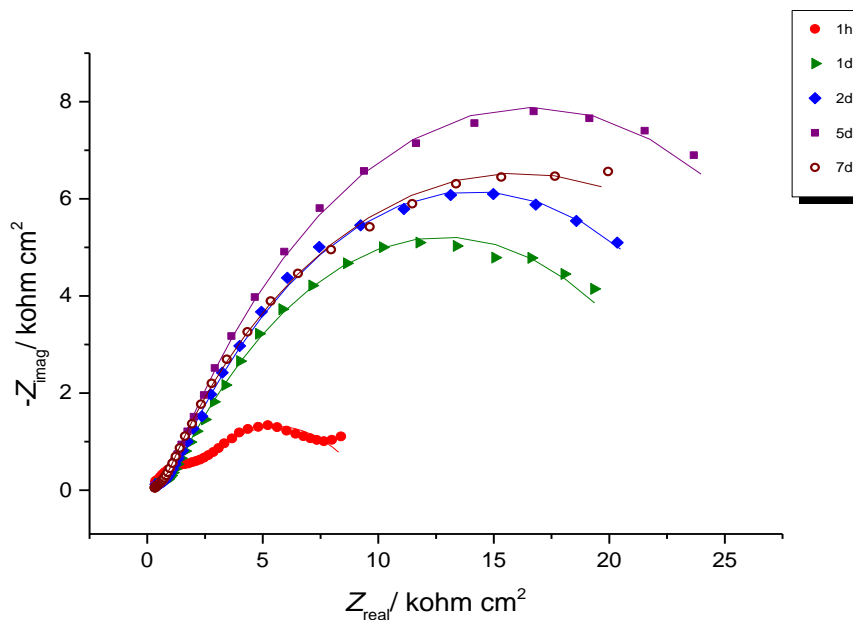
4.2.1. EIS rezultati za kloridnu patinu sa i bez inhibitora uronjenu u simuliranu kiselu kišu pri pH=5



Slika 20. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za kloridnu patinu bez zaštitinog sloja stearinske kiseline (linija prikazuju rezultate izračunate prema modelu)



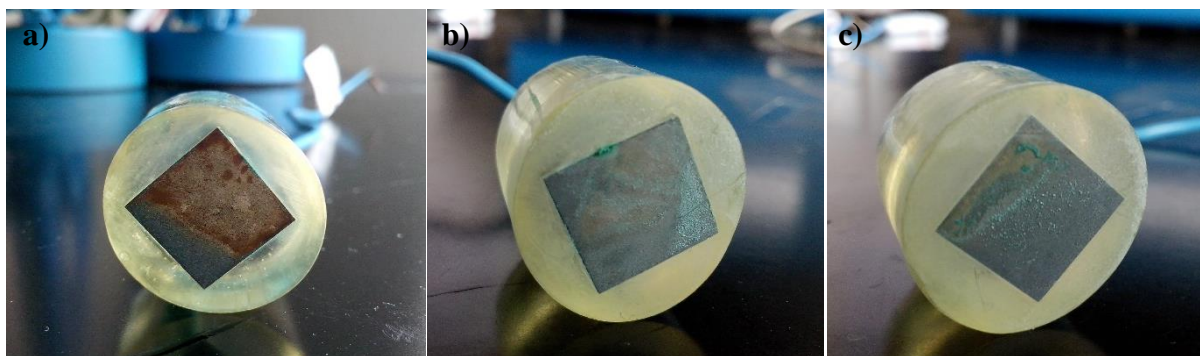
Slika 21. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za kloridnu patinu sa zaštitnim slojem stearinske kiseline pripravljene tehnikom uranjanja (linija prikazuje rezultate izračunate prema modelu)



Slika 22. Nyquistov prikaz rezultata dobivenih metodom EIS za kloridnu patinu sa zaštitnim slojem stearinske kiseline nanosene kistom (linija prikazuje rezultate izračunate prema modelu)

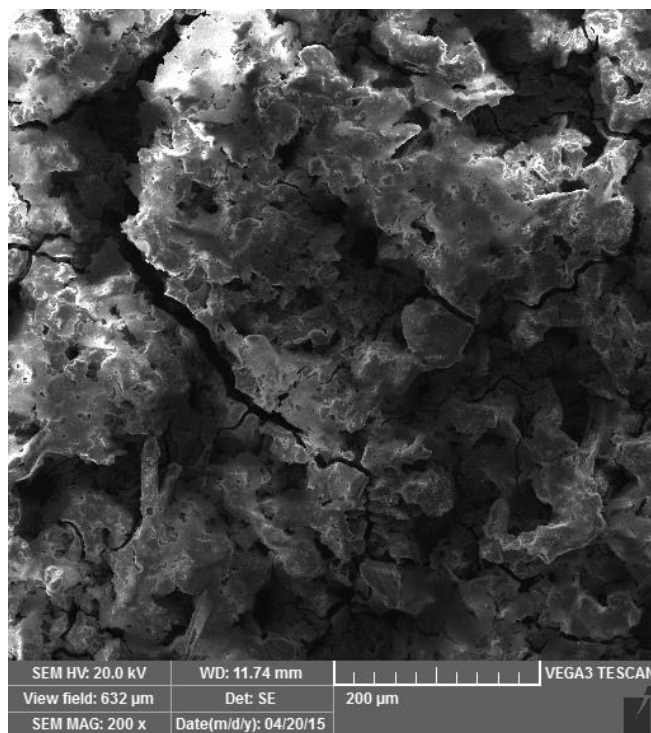
Tablica 5. EIS rezultati izračunati prema modelu. u kiseloj kiši pri pH=5 za kloridnu patinu tretiranu i netretiranu stearinskom kiselinom

<i>t/h</i>	$R_f / k\Omega cm^2$	$Q_f / \mu S s^n cm^{-2}$	n_f	$R_t / k\Omega cm^2$	$Q_d / \mu S s^n cm^{-2}$	n_d	$R_F / k\Omega cm^2$	$Q_F / \mu S s^n cm^{-2}$	n_F
Bez inhibitora									
1h	0,79	137	0,53	6,01	10,5	0,84	1,77	2880	0,98
24h	0,34	0,089	0,5988	2,79	133	0,62	4,85	928	0,57
48h	0,26	0,002	0,87	1,85	79,7	0,65	10,7	662	0,47
120h	0,29	0,005	0,79	2,00	1,51	0,55	4,11	1170	0,56
168h	0,24	0,002	0,87	2,35	143	0,55	3,49	1290	0,64
Inhibitor(uronjena)									
1h	1,14	0,022	0,75	2,04	13,3	0,46	89,4	43,4	0,73
24h	0,95	0,016	0,78	1,94	15,3	0,47	11,9	41,8	0,75
48h	0,69	0,003	0,90	2,06	20,9	0,42	103	45,4	0,74
120h	0,71	0,021	0,77	2,08	19,1	0,46	150	43,1	0,71
168h	7,27	0,022	0,76	2,27	19,4	0,45	199	39,2	0,72
Inhibitor(kist)									
1h	0,35	0,001	1	1,48	2,01	0,61	7,85	93,1	0,39
24h	0,43	0,008	0,98	0,59	7,02	0,56	23,8	55,6	0,52
72h	0,37	0,001	0,98	0,65	14,1	0,53	26,5	58,8	0,55
120h	0,33	0,002	0,95	0,72	22,3	0,53	31,7	48,8	0,61
168h	0,28	0,003	1	1,06	58,6	0,43	31,6	30,2	0,65

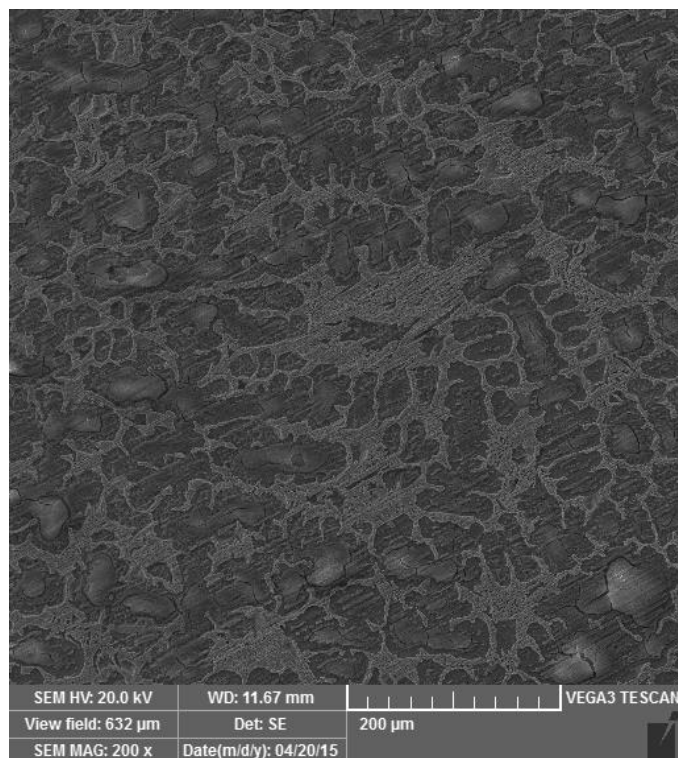


Slika 23. Kloridna patina: (a) netretirana stearinskom kiselinom, (b,c) tretirana stearinskom kiselinom pripremljena tehnikom uranjanja nakon tjedan dana izlaganja korozivnoj kiseloj kiši

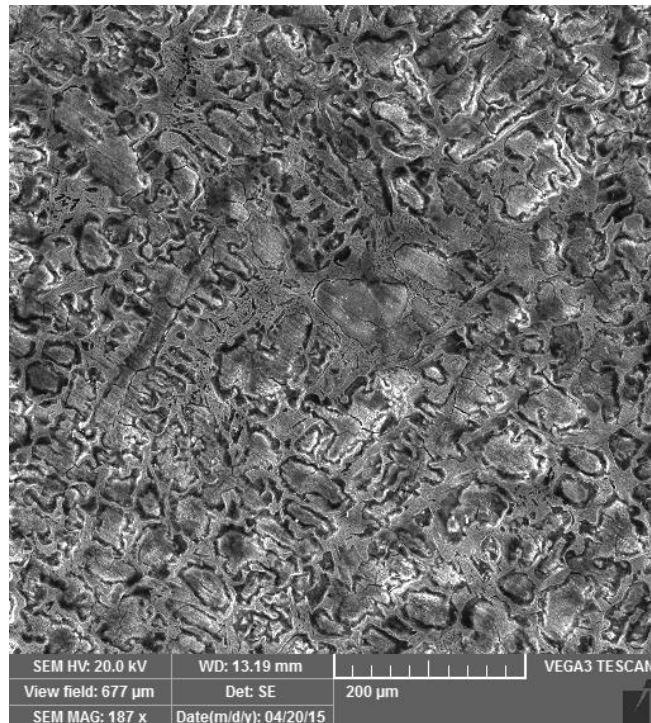
4.2.2. Rezultati analize površine



Slika 24. SEM slika koja pokazuje morfologiju kloridne patine bez zaštitnog sloja stearinske kiseline



Slika 25. SEM slika koja pokazuje morfologiju kloridne patine bez zaštitnog sloja stearinske kiseline nakon tjedan dana izlaganja kiseloj kiši



Slika 26. SEM slika koja pokazuje morfologiju kloridne patine sa zaštitnim slojem stearinske kiseline pripremljene tehnikom uranjanja nakon tjedan dana izlaganja kiseloj kiši

5. RASPRAVA

5.1. SULFATNA PATINA

Uzorci netretirane patinirane bronce kao i one na koju je zaštitni sloj stearinske kiseline nanesen kistom odnosno uranjanjem u etanolnu otopinu stearinske kiseline izloženi su korozivnom djelovanju umjetne kisele kiše čiji je pH=5. Elektrokemijsko ponašanje ovih uzoraka praćeno je u vremenu metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (slika 13-15.). Iz dobivenih impedancijskih spektara vidljivo je da najmanju impedanciju, odnosno najmanju otpornost prema koroziji pokazuje netretirani uzorak dok je ona znatno veća za uzorak na koji je stearinska kiselina nanescena kistom, a posebice za uzorak koji je bio uronjen u otopinu stearinske kiseline. Kod sva tri uzorka uočeno je da impedancija raste u vremenu što se može povezati sa stabilizacijom patine u kiseloj kiši uslijed otapanja reaktivnije i slabije zaštitne patine. Kako bi se bolje opisalo ponašanje patinirane bronce u kiseloj kiši dobiveni spektri analizirani su pomoću ekvivalentnog električnog kruga predloženog u literaturi [1,2]. Ovaj električni krug (slika 27.) opisuje odvijanje tri procesa. Odziv kod najviših frekvencija predstavlja $R_f - Q_f$ krug koji opisuje dielektrična svojstva filma koji prekriva elektrodu. Područje nižih frekvencija opisano je sa krugom $R_t - Q_{dl}$. Ovaj krug opisuje samu elektrokemijsku reakciju, dok se kod najnižih javlja treći krug $R_F - Q_F$ koji opisuje ponašanje korozijskih produkata na površini bronce.

Gdje je:

R_e – otpor elektrolita, $\Omega \text{ cm}^2$

R_f – otpor filma inhibitora, $\Omega \text{ cm}^2$

Q_f – konstantno fazni element koji opisuje kapacitet filma inhibitora, $\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$

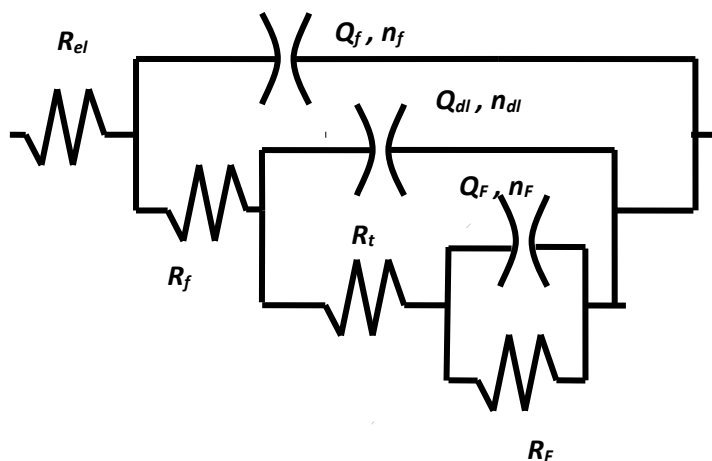
R_{ct} – otpor prijenosu naboja, $\Omega \text{ cm}^2$

Q_{dl} – konstantno fazni element koji opisuje kapacitet elektrokemijskog dvosloja, $\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$

R_F – Faradayski otpor korozijskih produkata, $\Omega \text{ cm}^2$

Q_F – konstantno fazni element koji opisuje kapacitet korozijskih produkata, $\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$

n – koeficijent koji pokazuje odstupanje od idealnog kapacitivnog ponašanja

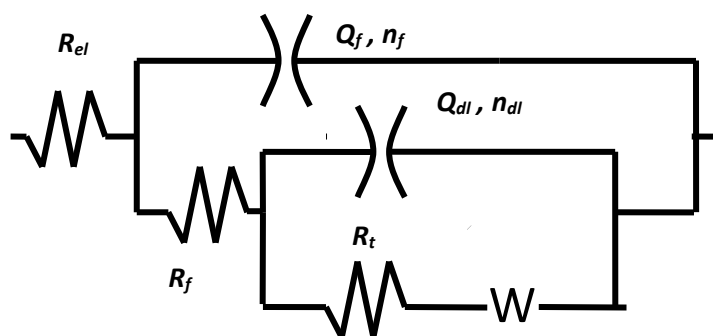


Slika 27. Električni ekvivalentni krug korišten za analizu impedancijskih spektara kod pH=5

Rezultati dobiveni usklađivanjem eksperimentalnih rezultata s odabranim modelom dani su u tablici 3. Za nezaštićeni uzorak nisu dani podaci za R_F - Q_F par s obzirom da se on javlja kod vrlo niskih frekvencija pa imamo premalo eksperimentalnih podataka za njegovo pouzdano određivanje. Usporedbom impedancijskih parametara za nezaštićenu i tretiranu broncu uočava se da kod postupka uranjanjem dolazi do značajnog porasta otpora filma kao i otpora prijenosu naboja što ukazuje da stearinska kiselina veže i na oksidni sloj patine kao i na površinu bronce to potvrđuje i činjenica da su Q_f i Q_d značajno manji tretiranom nego na nezaštićenom uzorku. Kada je stearinska kiselina nanescena kistom također dolazi do smanjenja Q_f i Q_d što ukazuje na adsorpciju organske faze, ali zaštitno djelovanje nije tako visoko kao kod metode uranjanjem. Važno je uočiti da nakon 7 dana izlaganja umjetnoj kiseloj kiši pri pH=5 oba tretirana uzorka pokazuju veći otpor prijenosu naboja nego netretirani uzorak što ukazuje da nije došlo do desorpcije stearinske kiseline, već ona još uvijek štiti patinu i broncu.

Ispitivanja su provedena i u agresivnijim uvjetima, ekstremnih kiselih kiša pri pH=3. Zbog veće korozivnosti medija dobivene vrijednosti impedancije za sve uzorke su manje nego kod pH=5, no uočava se analogan trend porasta impedancije netretirani uzorak < inhibitor nanescen kistom < inhibitor nanescen uranjanjem. Kod sva tri uzorka uočava se zanimljiv trend da impedancija najprije opada u vremenu, a zatim raste. To se može protumačiti prvobitnim otapanjem reaktivnijeg dijela patine te novim formiranjem stabilnijih korozivskih produkata. Impedancijski spektri su analizirani ekvivalentnim krugom prikazanom na slici 28. , a dobiveni rezultati su prikazani u tablici 4. Kod ovih impedancijskih spektara se kod nižih

frekvencija uočava pojava difuzijske komponente koja se može opisati tzv. Warburgovim elementom W . U početku uzorci tretirani stearinskom kiselinom pokazuju veće vrijednosti otpora filma i otpora prijenosu naboja nego netretirani uzorak, no duljim izlaganjem agresivnom mediju ovaj efekt se gubi što ukazuje da s vremenom dolazi do desorpcije stearinske kiseline s površine bronce i patine.



Slika 28. Električni ekvivalentni krug korišten za analizu impedancijskih spektara kod pH=3

5.2. KLORIDNA PATINA

Inhibitorska djelotvornost stearinske kiseline istražena je i na drugom tipu patine, dobivene u kloridno-karbonatnom mediju. Dobiveni impedancijski spektri ukazuju da ovaj tip patine ima nešto bolju korozivnu otpornost od sulfatne patine. I kod ovog tipa patine uočava se pozitivan utjecaj stearinske kiseline na korozivnu otpornost patinirane bronce posebice kod postupka uranjanja uzorka u otopinu stearinske kiseline. Impedancijski spektri su analizirani pomoću električnog modela na slici 27. , a dobiveni rezultati prikazani u tablici 5. Za razliku od sulfatne patine, ovdje se dobiva da se stearinska kiselina veže samo na vanjski sloj patine (porast R_F i smanjenje Q_F), a ne i na broncu i kompaktni oksidni sloj. Nakon 7 dana izlaganja korozivnom mediju stearinska kiselina još uvijek efikasno štiti vanjski sloj patine sprečavajući njegovo otapanje.

Prema rezultatima analize površine kloridne patine vidi se da je morfologija kloridne patine bez zaštitnog sloja stearinske kiseline nehomogena s brojnim pukotinama i porama (slika 24.). Nakon tjedan dana izlaganja korozivnoj kiseljoj kiši vidljiva je promjena u morfologiji patine pri čemu je došlo do otapanja vanjskog sloja (slika 25.). Prema SEM slici (slika 26.) koja pokazuje morfologiju kloridne patine sa zaštitnim slojem stearinske kiseline

pripremljene tehnikom uranjanja, nakon tjedan dana izlaganja korozivnoj kiseloj kiši vidi se da je morfologija slična morfologiji na slici 24. što ukazuje da stearinska kiselina još uvijek štiti površinu patine što je u skladu s EIS rezultatima.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu istražena je mogućnost zaštite patiniranih brončanih artefakata od korozivne kisele kiše korištenjem stearinske kiseline. U tu svrhu formirani su različiti tipovi patine na Cu-6Sn bronci: sulfatna i kloridna. Na takve umjetno stvorene patine nanesen je netoksični inhibitor, stearinska kiselina, tehnikama prihvatljivim u konzervatornoj praksi: nanošenje kistom i uranjanje. Ovisnost zaštitnog djelovanja inhibitora o tipu patine te načinu nanošenja zaštite ispitivana je elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u otopini $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ pri $\text{pH}=5$ i $\text{pH}=3$ koja simulira kiselu kišu u urbanoj atmosferi odnosno ekstremne uvjete kiselih kiša nakon duljeg sušnog razdoblja.

Rezultati ispitivanje pokazuju analogan trend porasta impedancije, odnosno otpora prema koroziji za sva tri uzorka; za sulfatnu patinu pri $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$ te kloridnu patinu pri $\text{pH}=5$. Najmanju impedanciju pokazuje netretirani uzorak dok je ona znatno veća za uzorak na koji je stearinska kiselina nanescena kistom, a posebice za uzorak koji je uronjen u otopinu stearinske kiseline.

Nakon tjedan dana izlaganje umjetnoj kiseloj kiši pri $\text{pH}=5$ oba tretirana uzorka sulfatne patine pokazuju veći otpor prijenosu naboja nego netretirani uzorak što ukazuje da nije došlo do desorpcije stearinske kiseline, već ona još uvijek štiti patinu i broncu. Pri duljem izlaganju agresivnijim uvjetima ekstremnih kiselih kiša pri $\text{pH}=3$ na sulfatnoj patini s vremenom dolazi do desorpcije stearinske kiseline s površine bronce i patine.

Rezultati elektrokemijskog ispitivanja kloridne patine sa i bez inhibitora pokazuju da ovaj tip patine ima nešto veću korozijsku otpornost od sulfatne i da se stearinske kiselina veže samo na vanjski sloj patine. Nakon tjedan dana izlaganja korozivnom mediju stearinska kiselina još uvijek efikasno štiti vanjski sloj patine sprečavajući njeno otapanje.

7. ZAHVALE

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem svojoj mentorici doc.dr.sc. Heleni Otmačić Ćurković, koja je nesebično i strpljivo prenosila svoje znanje i upoznavała me s novim metodama i tehnikama rada, na brojnim znanstvenim i stručnim savjetima, podršci i povjerenju, te sugestijama usmjerenim na podizanje znanstvene razine rada.

Zahvaljujem Zani Hajdari, mag.ing.cheming i Ekatarini Kristan, mag.ing.cheming, na pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela rada, dobronamjernim savjetima i sugestijama koje su uvelike pomogle pri izradi rada, kao i na pomoći pri snimanju rezultata na skenirajućem elektronskom mikroskopu.

Dodatno zahvaljujem svim članovima Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije koji su svojim radom pomogli u stjecanju mog znanja o elektrokemiji i ugodnoj atmosferi pri izradi eksperimentalnog dijela.

Posebno se želim zahvaliti svojoj obitelji na potpori i razumijevanju tokom čitavog mog školovanja.

Hvala Vam svima!

8. POPIS LITERATURE

1. Otmačić Ćurković, H.; Kosec, T.; Legat, A.; Marušić, K. (2012). An electrochemical impedance study of corrosion protection of artificially formed patinas on recent bronze, *Electrochimica Acta* 83,28-39
2. Marušić, K.; Otmačić Ćurković, H.; Horvat-Kurbegović, Š; Takenouti, H.; Stupnišek-Lisac, E.(2009). Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronza patinas and their protection by corrosion inhibitor, *Electrochimica Acta* 54, 7106-7113
3. Stupnišek-Lisac, E., *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, FKIT, Zagreb,2007.
4. Stupnišek-Lisac, E.; Otmačić Ćurković, H. (2015). *Skripta iz kolegija Korozija i okoliš*; FKIT, Zagreb
5. Walker, R. (1980). Corrosion and Preservation of Bronze Artifacts, *Journal of Chemical Education*, vol.57, no.4, pp. 277-280
6. Scholes, I.R.; Jacob, W.R. (1970). *J.Inst.Metals*, 98,272
7. Davis, J.R. (2001). *Copper and copper alloys* ,ASM international, USA
8. Kosec, T.; Legat, A.; Milošev, I. (2010). The comparison of organic protective layers on bronze and copper, *Progress in Organic Coatings* 69, 199-206
9. Angelini, E.; Rosalbino, F.; Grassini, S.; Ingo, G.M. (2007). Simulation of corrosion processes of buried artefacts, *Corrosion of metallic heritage artefacts, Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, European Federation of Corrosion Publications, no.48, pp.203-217
10. David A.Scott (1990). Bronze disease: A review of some chemical problems and the role of relative humidity, *Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 29, no. 2, Article 7 , pp. 193-206
11. Bradley, S. (2005). Preventive Conservation research and practice at the British museum, *Journal of the American Institute for Conservation*, vol.44. no.3, Article 2, pp.159-173
12. Agrawal, O.P. (1987). Conservation of metals - Problems and prospects in: "Conservation of metals in humid climate" ; Proceedings of The Asian Regional Seminar held from 1.-12. December 1987., Lucknow:NRLC, pp.1-17
13. Vernon, W.H.J., *J.Inst.Metals*, 49, 153 (1932).
14. Deutsches Kupfer Institut "Chemische Faerbungen von Kupfer und Kupferlegierungen", Berlin, 1974.

15. Fischer, W.R.; Wagner, B.D.; Siedlarek, H.; Fűbinger, B.; Hűnűel, I.(1995). The Influence of Chloride Ions and Light on the Corroison Behavior of Copper, Proceedings of the International Conference on Metals Conservation, Metal 95, UK, pp.89-94
16. Kreislova, K.; Knutkova, D.; Geiplova, H. (2013) Atmospheric corroison of historical industrial structures, *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, European Federation of Corrosion Publications, No. 65, pp.311-343
17. Piccardo, P.; Mille, B.; Robbiola, L. (2007). Tin and coper oxides in corroded archaeological bronze, *Corrosion of metallic heritage artefacts, Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, European Federation of Corrosion Publications, no.48, pp.239-262
18. Piccardo, P.;Bongiorno, V.; Campodonico S. (2013). Artistic patinas on ancient bronze statues, *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, European Federation of Corrosion Publications, No. 65, pp.193-210
19. Hayez, V.; Segato, T.; Hubin, A.; Terryn, H. (2006). Study of copper nitrate-based patinas, *Journal of Raman spectroscopy*, 37:1211-1220
20. Merzer, A.D. (1976). *Corrosion Inhibitors: Principles and Practice*, (Shreir, L. L. Ed), Butterworth, London
21. Rocca, E.; Mirambet, F. (2007). Corrosion inhibitors for metallic artefacts: temporary protection, *Corrosion of metallic heritage artefacts, Investigation, conservation and prediction for long-term behaviour*, European Federation of Corrosion Publications, no.48, pp.308-334
22. Bierwagen, G.; Shedlosky, T.J.; Stanek, K. (2003). Developing and testing a new generation of protective coatings for outdoor bronze sculpture, *Progress in Organic Coatings* 48, 289-296
23. Maruűic, K.; Otmaűic Ćurkoviűc, H.; Takenouti, H.; Mance, A.D.; Stupniűsek-Lisac, E. (2007). Corrosion Protection of Synthetic Bronze Patina, *Chem. Biochem. Eng.Q.* 21(1) 71-76
24. E. Stupniűsek-Lisac, A. Lonűariűc Boűiűc, I. Cafuk, *Corrosion* 54 (1998) 713.
25. Gunstone, F.D.; Harwood, J.L.; Dijkstra, A.J., *The Lipid Handbook*, 3rd edition, Boca Raton: CRC Press, 2007

26. Hajdari, Z.; Marušić, K.; Otmačić Ćurković, H. (2014). Optimizing the Preparation Procedure of Self-Assembled Monolayer of Stearic Acid for Protection of Cupronickel Alloy, *Acta Chim. Slov.* 2014, 61, 328-339.
27. Hajdari, Z.; Marušić, K.; Otmačić Ćurković, H., Zaštita bakar-niklenih legura samoorganizirajućim monoslojem stearinske kiseline, 21. Savjetovanje o zaštiti materijala i industrijskom finišu, KROMAT 2014.
28. Shustak, G.; Domb, A.J.; Mandler, D., *Langmuir*, 2007, 20, 7499-7506
29. Raman, A.; Gawalt, E.S. (2007). Adsorption and Desorption of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Aluminum Oxide, *Langmuir* 23, 2444-2452
30. Tao, Y.T. (1993). Structural comparison of self-assembled monolayers on n-alkanoic acid on the surface of silver, copper and aluminum, *J. Am. Chem. Soc.* , 115, 4350-4358
31. Budija, G., Collection of formulas for the chemical, electrochemical and heat colouring of metals, the cyanide free immersion plating and electroplating, Zagreb, 2011.
32. Jarić, B.; Rešetić, A., Elektrokemijske osnove i katodna zaštita, Korexper, Zagreb, 2003.
33. Mršić, G.; Žugaj, S. (2007). Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), *Polic. sigur. (Zagreb)*, no.4, pp.179-200

9. SAŽETAK

ZAŠTITA BRONČANE KULTURNE BAŠTINE EKOLOŠKI PRIHVATLJIVIM INHIBITOROM KOROZIJE

Mirna Markusi

Umjetnička djela i kulturna baština od bronce su često prekriveni patinom, slojem korozijskih produkata, dobrog zaštitnog djelovanja koja ima estetsku i/ili povijesnu vrijednost. Zbog sve značajnijeg povećanja onečišćenja atmosfere i kiselih kiša, povećava se brzina korozije kulturnih i povijesnih spomenika što istiskuje dodatnu zaštitu patine kako ne bi došlo do gubitka izvorne patine ili gubitka estetske kvalitete umjetnine. Cilj ovog rada je utvrditi da li stearinska kiselina, kao ekološki prihvatljiv inhibitor, može pružiti brončanim artefaktima djelotvornu zaštitu od korozijskog utjecaja kisele kiše.

Na Cu-6Sn(mas%) bronci kemijski su sintetizirane dvije umjetne patine: sulfatna (u sulfatnoj otopini) i kloridna (u kloridno-karbonatnoj otopini) na koje je nanesena stearinska kiselina. Kako bi se utvrdila mogućnost njene primjene u konzervatornoj praksi ispitivana je ovisnost zaštitnog djelovanja o tipu patine i o načinu nanošenja zaštite (kist, uranjanje). Ispitivanja zaštitnih svojstava patinirane bronce sa i bez stearinske kiseline provedena su u otopini koja simulira kiselu kišu u urbanoj i morskoj atmosferi, 0,2 g/L NaHCO₃ + 0,2 g/L NaCl + 0,2 g/L NaNO₃ pri pH=3 i pH=5, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Analiza površine umjetno stvorene patine netretirane i tretirane inhibitorom provedena je pretražnim elektronskim mikroskopom. Dobiveni rezultati pokazuju da pri pH=5 stearinska kiselina pruža dobra zaštitna svojstva sprečavajući otapanje patine i nakon duljeg izlaganje korozivnom mediju pri čemu se viši stupanj zaštite postiže kod postupka uranjanja.

Ključne riječi: brončani artefakti, umjetna patina, stearinska kiselina, kiselu kišu, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, skenirajući elektronski mikroskop

10. SUMMARY

PROTECTION OF BRONZE OBJECTS OF CULTURAL HERITAGE BY ENVIRONMENT FRIENDLY CORROSION INHIBITOR

Mirna Markusi

Works of art and cultural heritage of bronze are often covered with a patina, a layer of protective corrosion products, which has an aesthetic and / or historical value. Due to the significant increase in air pollution and acid rain occurrence, the rate of corrosion of cultural and historical monuments increases which requires additional protection of patina to avoid losing the original patina or loss of aesthetic qualities of art. The aim of this study is to determine whether stearic acid, as an environmentally friendly inhibitor, may provide efficient protection to bronze artifacts against corrosion impacts of acid rain.

On Cu-6Sn(wt%) bronze were chemically synthesized two artificial patinas: sulphate (in sulphate solution) and chloride (in chloride-carbonate solution) to which was applied stearic acid. In order to examine the possibility of its application in conservation practice dependence of the protective effect on the type of patina and on the method of protection application (brush, immersion) was investigated. The measurements on the protective characteristics of patinated bronze with or without stearic acid were carried out in a solution which simulates acid rain in urban and marine environment, 0.2 g / L NaHCO₃ + 0.2 g / L NaCl + 0.2g / L NaNO₃ at pH = 3 and pH 5, by electrochemical impedance spectroscopy. Surface analysis of the artificially created patina untreated and treated with inhibitor was performed by scanning electron microscopy. The results have shown that at pH = 5 stearic acid provides good protective properties preventing the dissolution of patina even after prolonged exposure to corrosive media. Especially good protection was observed when stearic acid was applied by immersion method.

Key words: bronze artefacts, artificial patina, stearic acid, acid rain, electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscope

11. ŽIVOTOPIS

Mirna Markusi rođena je u Slavonskom Brodu 22. veljače 1991. Osnovnu školu završila je u Slavonskom Brodu, a potom pohađala i završila opću gimnaziju "Matija Mesić". 2009. godine upisala je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primijenjena kemija. U sklopu obavezne stručne prakse volontirala je u Pliva Hrvatska d.o.o. Preddiplomski studij završila je 2013. godine, sa završnim radom *Ispitivanje stabilnosti potencijala Cu/CuSO₄ referentne elektrode u prisustvu kloridnih iona*, pod vodstvom doc.dr.sc. Helene Otmačić Ćurković, a sada je redovna studentica diplomskog studija Primijenjena kemija, modul Specifični materijali i napredne tehnologije. U lipnju 2014. godine sudjelovala je na 15. međunarodnoj školi ionske kromatografije održane na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.