

ELEKTROKEMIJSKA KARAKTERIZACIJA BRONCE IZLOŽENE VANJSKOJ ATMOSFERI

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF BRONZE EXPOSED TO OUTDOOR ATMOSPHERE

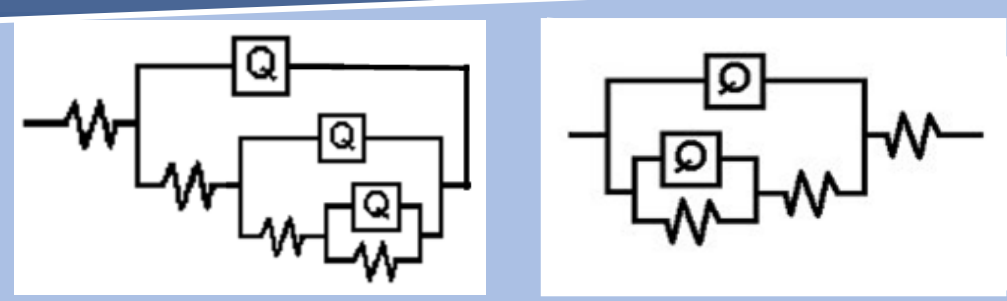
Helena Otmačić Ćurković, Dajana Mikić, Luka Bera, Ema Kovačević, Marijana Marcelja

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
 Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

UVOD

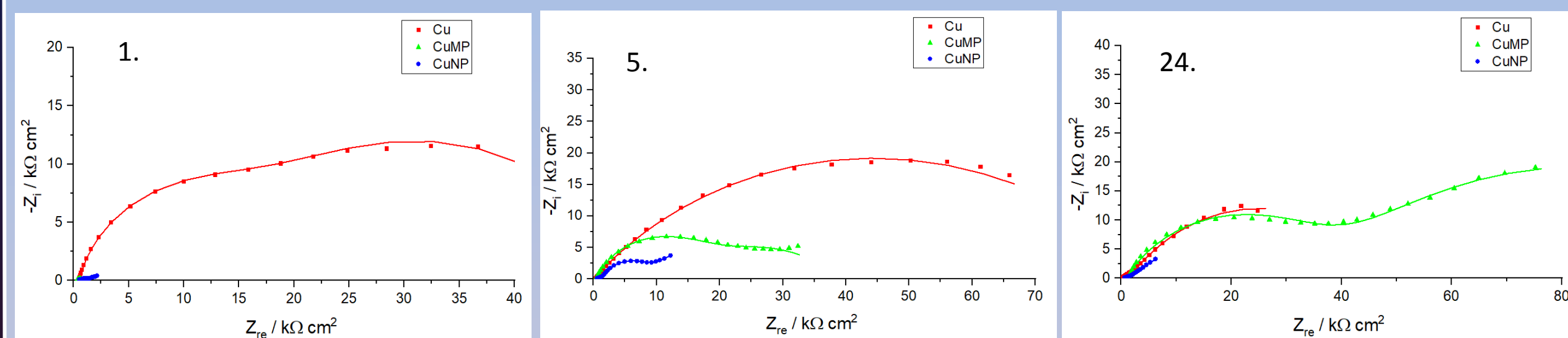
Brončane skulpture čine važan dio umjetničke i kulturne baštine. Degradacija bronce kao i patine koja je na njoj nastala procesom atmosferske korozije (prirodna patina) ili je formirana u umjetničkoj radionici kemijskim putem (umjetna patina) javlja se uslijed korozivnog djelovanja okoliša, posebice u slučaju onečišćenje atmosfere. Elektrokemijske metode, posebice elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), pogodne su za analizu korozijske otpornosti materijala. Za provedbu ispitivanja EIS-om potrebno je koristiti elektrokemijsku ćeliju, što kod terenskih istraživanja nije jednostavno zbog zakrivljenosti i hrapavosti predmeta. U novije vrijeme su stoga razvijene elektrokemijske ćelije koje umjesto vodenog medija koriste elektrolite u obliku gela. U ovom radu konstruirana je elektrokemijska ćelija na bazi agara [1]. Kako bi se ispitala njena primjenjivost, za ispitivanja su izabrane tri vrste brončanih materijala pri čemu je na dijelu uzoraka formirana umjetna patina. Patinirani i nepatinirani uzorci izloženi su korozivnom utjecaju gradske atmosfere te su periodično karakterizirani EIS-om. Naposljetku je ova metoda primijenjena za istraživanje brončanih umjetničkih skulptura koje su dulji niz godina izložene gradskoj korozivnoj atmosferi.

REZULTATI

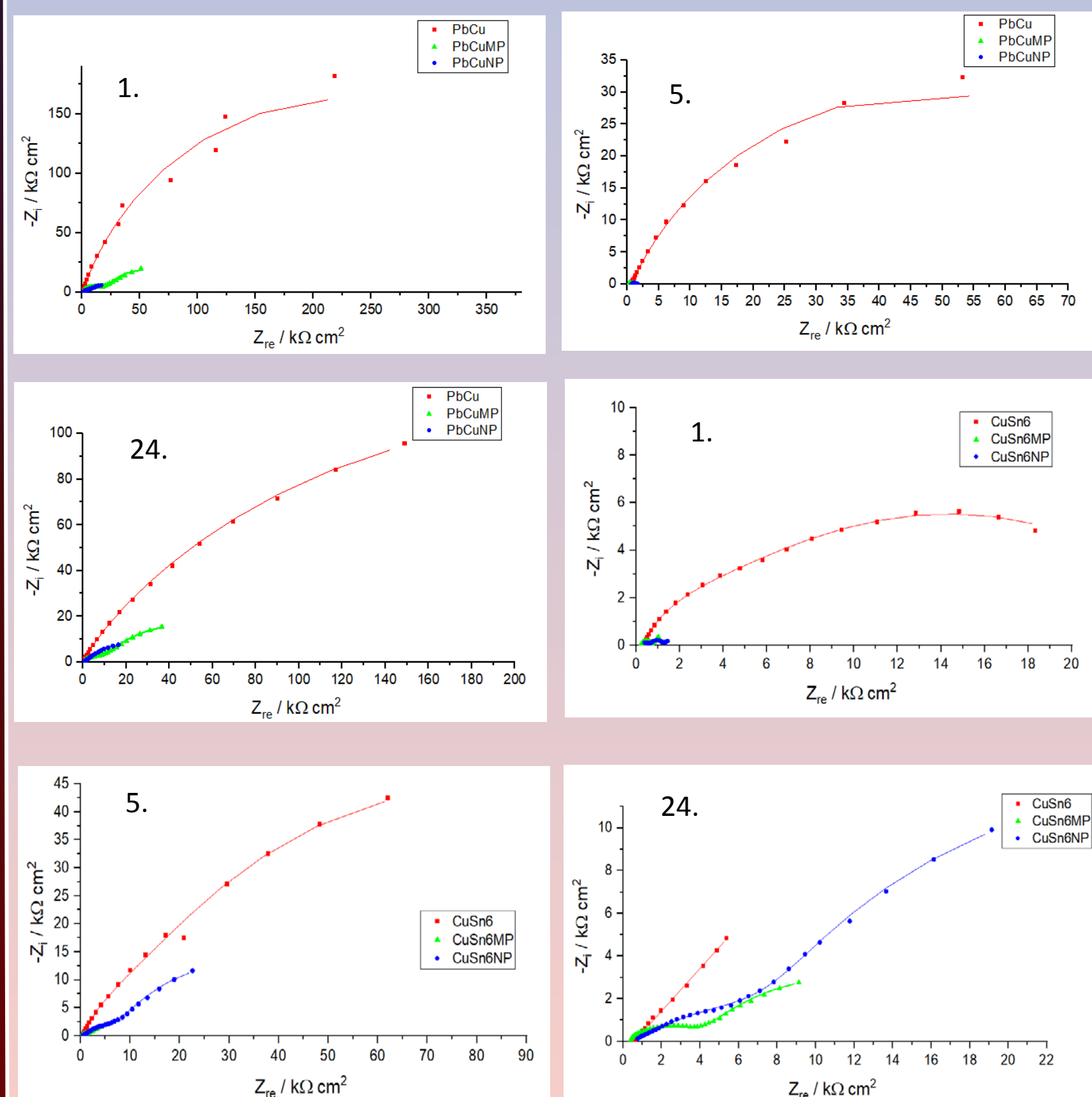


Tablica 2. Vrijednosti parametara ekvivalentnog električnog kruga na čistom i patiniranom bakru

tjedan	patina na bakru	$Q_f / \mu F s^n cm^{-2}$	n_f	$R_f / k\Omega cm^2$	$Q_{dl} / \mu F s^n cm^{-2}$	n_{dl}	$R_{ct} / k\Omega cm^2$	$Q_F / \mu F s^n cm^{-2}$	n_F	$R_F / k\Omega cm^2$
1	/	10.30	0.83	19.51	81.32	0.66	31.17			
	MP				51.41	0.73	0.4343	5759	0.51	0.2617
	NP	2.242	0.50	0.4125	27.93	0.56	0.7451	887.4	0.50	1.831
5	/	12.47	0.75	10.61	74.02	0.54	25.53			
	MP	0.7986	0.71	3.391	47.28	0.50	11.57			
	NP	3.155	0.54	0.7229	9.836	0.74	1.922	286.8	0.54	27.19
24	/	35.95	0.54	4.859	46.41	0.66	42.23			
	MP	0.1639	0.71	32.02	12.27	0.50	72.20			
	NP	5.000	0.43	0.6359	19.54	0.67	1.020	221.3	0.51	19.02



Slika 4. EIS spektri patiniranog (CuMP i CuNP) i nepatiniranog bakra (Cu) u 1., 5. i 24. tjednu izlaganja uzoraka vanjskoj atmosferi



Slika 5. EIS spektri ispitivanih bronci, sa i bez umjetne patine u 1., 5. i 24. tjednu izlaganja uzoraka vanjskoj atmosferi

Tablica 3. Izgled površine ispitivanih uzoraka prije izlaganja atmosferskoj koroziji i nakon 24 tjedna

	netretirani	Meštovićeva patina	Nitratna patina
Bakar			
prije			
poslije			
Olova bronca			
prije			
poslije			
Kositrena bronca			
prije			
poslije			

EKSPERIMENTALNI UVJETI

Uzorci (tablica 1.) su prije eksperimenta izrezani na veličinu 5x5cm i očišćeni. Zatim su patinirani i izloženi atmosferskim uvjetima (slika 1.)

Tablica 1. Prikaz sastava korištenih uzoraka

Uzorak	Cu	PbCu	CuSn
Sastav	Cu 100%	Cu-86,2% Sn-9,12% Zn-2,1% Pb-1,17% Fe-0,81% Ni-0,32% Sb-0,16% Si-0,067% Cr-0,06%	Sn-5,85% Si-0,0038% Cu-94,15%



Slika 1. Izlaganje uzoraka atmosferi

Provedene su dvije metode patinacije uzoraka.



ispiranje destiliranom vodom i poliranje papirnatim ručnikom

nitratna patina -NP (30% otopina $Cu(NO_3)_2$ + H_2O_2 (5%) (4x nanošenje)

Meštovićeva patina -MP (nepoznat sastav) (4x nanošenje)

3x zagrijavanje uzoraka na 200°C te prskanje kalijevim polisulfidom (42%)

Istraživanja su provedena metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije korištenjem elektrokemijske ćelije prikazane na slici 2. Kao referentna i protuelektroda korištene su žice od nehrđajućeg čelika.

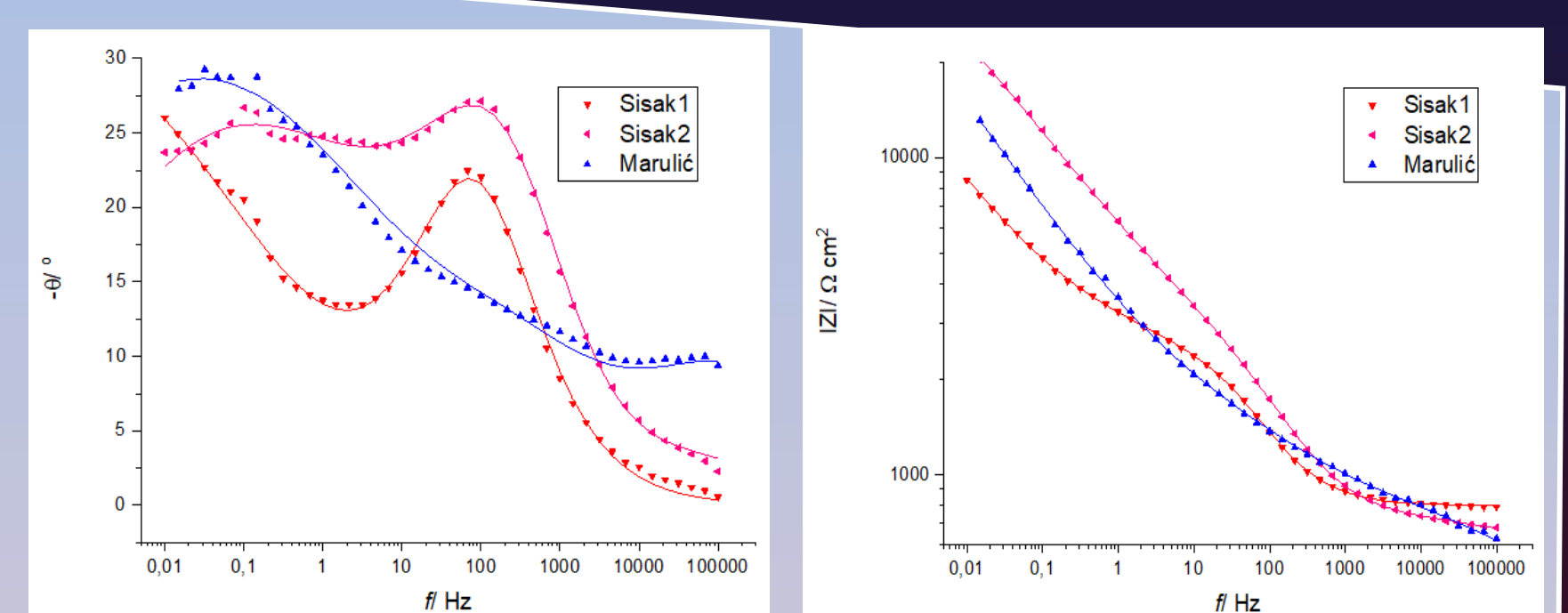
Elektrolit unutar ćelije → 3% otopina agara u umjetnoj kiselj kiši (pH 6,5).



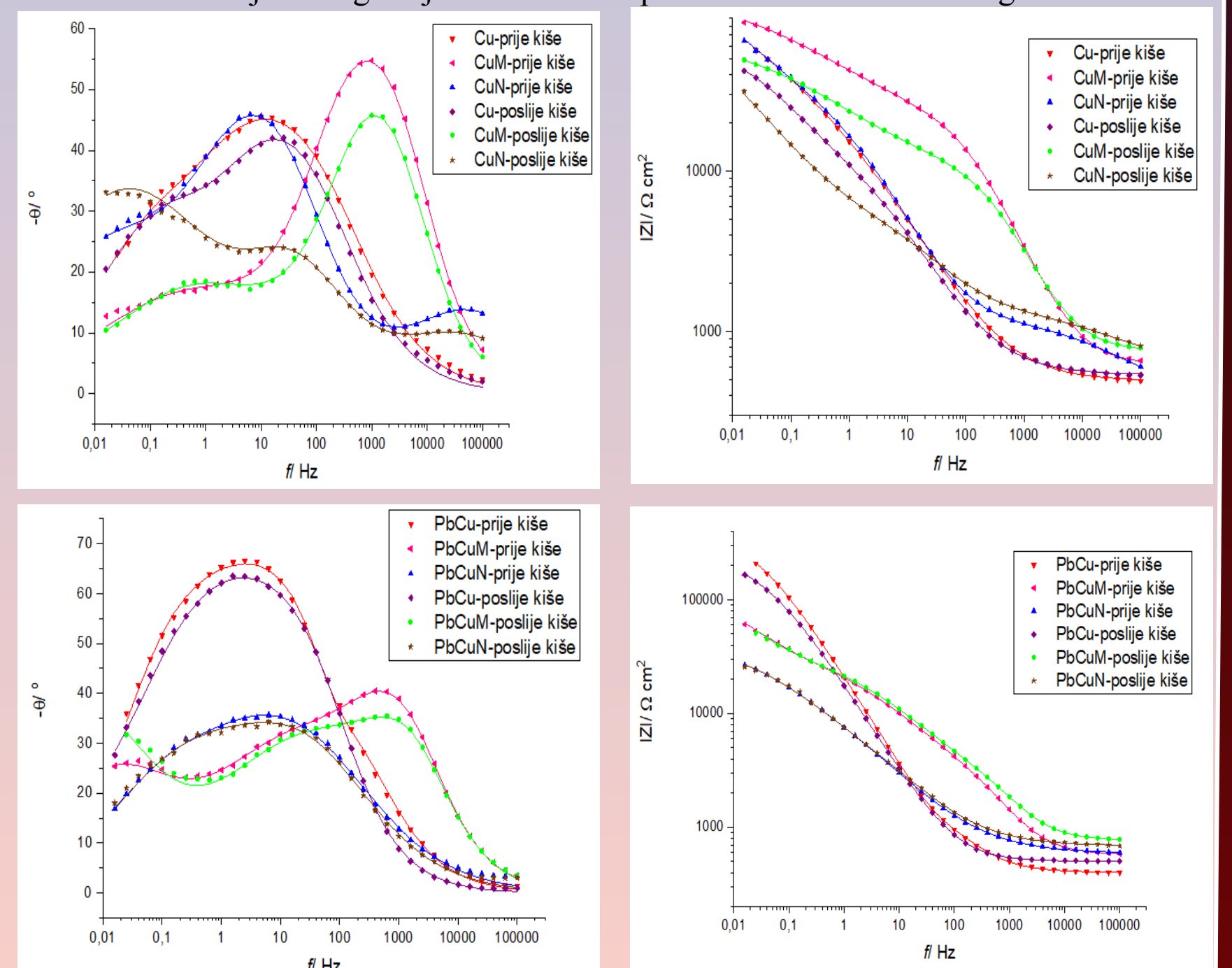
Slika 2. Prikaz elektrokemijske ćelije



Slika 3. Prikaz provedbe mjerenja



Slika 6. Bodeov prikaz EIS spektara dobivenih na brončanoj skulpturi na Memorijalnom groblju u Sisku i skulpturi Marka Marulića u Zagrebu



Slika 7. Bodeov prikaz EIS spektara bakrenih uzoraka prije izlaganja kiši i 5h po završetku padalina.

ZAKLJUČAK

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija sa modificiranom elektrokemijskom ćelijom pokazala se kao dobra metoda za praćenje korozijske stabilnosti uzoraka izloženih vanjskoj atmosferi. Njome se jasno detektiraju promjene u korozivnoj stabilnosti uslijed djelovanja atmosferilija. Dobiveni rezultati također ukazuju da dobiveni rezultati ovise o uvjetima mjerenja te da pod utjecajem padalina dolazi do transformacija patine, a time i promjena u korozivnoj stabilnosti patinirane bronce. Također je pokazano da sastav podloge na kojoj se formirala patina bitno utječe na svojstva dobivene patine, a time i na izgled dobivenih EIS spektara. Ispitivanja provedena na laboratorijskim uzorcima - pločicama i realnim skulpturama pokazuju da je korištenjem ćelije sa agarom moguće dobiti dobre rezultate u oba slučaja bez obzira na to što površina skulptura nije ravna.

REFERENCE

- [1] B. Ramírez Barat, E. Cano, P. Letardi, Sens. Actuators B 261 (2018) 572
- [2] G. Budija, (2001), Čišćenje, zaštita i održavanje umjetničkih predmeta i starina od bakra i njegovih slitina, Vijesti muzealaca i konzervatora, 4., Str. 137 - 150.

Zahvala: Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2019-04-5030