

Avtor: Zoran Milić

## Vsebina

1. Zgodovina
2. Identifikacija lastnosti in raziskave
3. Korozija
4. Literatura

## 1. Zgodovina

Proizvodnja in uporaba kovin segata v daljno preteklost. Človek je začel zelo zgodaj uporabljati zlato, baker in srebro, ker se te kovine v naravi nahajajo tudi v samorodni obliki. Za njihovo uporabo ni potreboval tehnik taljenja, saj jih je lahko preoblikoval že s kovanjem.

Poznejše ugotovitve, da se kovine lahko toplotno obdelujejo in jih je mogoče taliti, so pripeljale do spoznanja, da je njihove lastnosti mogoče spreminjati z medsebojnim mešanjem. Baker je bil ena od prvih kovin, ki jo je človek začel izkoriščati. Leta 3900 pr.n.št. so v Egiptu, Perziji in Mezopotamiji že dosegli visoko stopnjo obdelave bakra. Najprej so uporabljali relativno čist baker (samorodni), nato bron (zlitino bakra s kositrom) in pozneje še medenino (zlitino bakra s cinkom).

Ljudje so dolgo poznali samo šest kovin (**tabela 1**). Uporabljali so jih samostojno ali pa so jih mešali med

- zlato (Au) pribl. 5000 let pr.n.št.
- baker (Cu) pribl. 4200 let pr.n.št.
- srebro (Ag) pribl. 4000 let pr.n.št.
- svinec (Pb) pribl. 3500 let pr.n.št.
- kositer (Sn) pribl. 1750 let pr.n.št.
- železo (Fe) pribl. 1500 let pr.n.št.

**Tabela 1:** Razvrstitev kovin glede na čas začetka uporabe

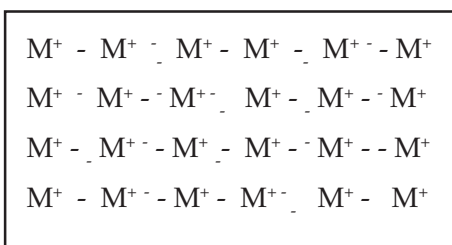
seboj v zlitine bodisi naključno bodisi namenoma. Iz njih so izdelovali orodje, nakit, posodje, orožje, kozmetične in medicinske pripomočke, glasbila, z njimi so okraševali predmete iz lesa in kamna, oblikovali umetniške predmete ter seveda kovali denar.

## 2. Identifikacija, lastnosti in raziskave

Predmet najprej ocenimo vizualno; ali je izdelan iz kovine. Kovino identificiramo bodisi po njegovi kovinski barvi bodisi po korozijskih produktih na površini kovine. Pri tem moramo poznati splošne lastnosti kovin, kot so barva, lesk, teža, oziroma barvo in strukturo korozijskih produktov, ki jih določena kovina tvori s sestavinami iz okolice. Lastnosti kovin in njihovih korozijskih produktov bodo opisane pri posameznih kovinah. Vsekakor je pomembno, da najprej ugotovimo, ali gre za kovinski predmet, kar ni vedno preprosto. Težave imamo lahko že pri popolnoma korodiranih arheoloških predmetih. Pri čistih kovinah je identifikacija kovin relativno enostavna. Ker pa so predmeti večinoma izdelani iz zlitin ali iz kombinacije različnih kovin in njihovih zlitin, je identifikacija težavna in pri tem najraje uporabljamo kemijske, fizikalne ali sodobne fizikalno-kemijske metode. Z njimi največkrat nedvoumno določimo,

za katero kovino gre in v kakšnem razmerju so posamezne kovine mešane.

Kovine imajo kristalno strukturo, v kateri so atomi pravilno razporejeni v atomski mreži. **Skica 1** kaže tridimenzionalno razporeditev kovinskih kationov, ki jih obkrožajo prosti valenčni elektroni v obliki mobilnega elektronskega oblaka. Ti so odgovorni za dobro električno in termalno prevodnost kovin. Razporeditev pozitivnih ionov drugega ob drugem je glavni razlog za dobro kovnost in razteznost kovin.



**Skica 1:** Kovinska kristalna rešetka:  $M^+$  kovinski ion, - elektron

Drobne kovinske kristale, ki tvorijo kovinsko maso, imenujemo **zrna**. Pri temperaturi tališča se kovinska zrna stalijo, kristalna struktura se poruši in kovina preide v tekoče agregatno stanje. Fizikalne lastnosti kovin so delno odvisne od velikosti in oblike kristalnih zrn. S kovanjem bronca se na primer zrna sploščijo, s čimer dobimo tršo, a bolj krhko kovino. Pri nadaljnjem kaljenju nastanejo majhna enakoosna kristalna zrna, ki ohranijo stopnjo dosežene trdote in krhkost se zmanjša. Do teh sprememb pride pri temperaturi rekristalizacije, ki je pri bronu 600°C, pri svincu pa kar sobna temperatura. Na mehanske lastnosti kovin poleg velikosti in oblike zrn vpliva tudi vsebnost dodatkov. V zlitinah, ki so mešanice kovin in drugih elementov, so zrna lahko čiste kovine, mešanice več kovin ali pa spojine, ki nastanejo med različnimi prisotnimi elementi. Vsako od teh prisotnih oblik imenujemo **faza**. Različne faze imajo

različne fizikalne lastnosti in vsaka od faz prispeva svoj delež k celotni lastnosti zlitine. Od vrste in koncentracije legirnih elementov, od temperature obdelave kovine ter od hitrosti ohlajanja zlitine je odvisno, katere faze bodo prisotne v kovinski masi. Primer: bron s petimi odstotki kositra bo tvoril samo eno vrsto zrn (eno fazo) - mehko mešanico bakra in kositra. S povečevanjem vsebnosti kositra se bo zniževala temperatura tališča nastale zlitine ter nastajala trda in krhka spojina bakra s kositrom, ki bo vplivala na mehanske lastnosti nastalega bronca. S hitrim hlajenjem takega bronca se bodo krhka zrna spojine bakra in kositra prekomerno izločala in se z dodatnim rahlim segrevanjem do določene mere razpršila. V nekaterih primerih prihaja do takšnih faznih sprememb že pri sobni temperaturi, vendar v zelo dolgem časovnem obdobju. Pri raziskavah arheoloških predmetov je treba to upoštevati.

Kovine vsebujejo tudi manjše količine nečistoč ali pa kar večje količine žilindre. Žilindra je vrsta stekla, ki vsebuje tudi kristalne snovi (steklo ni kristalna, temveč amorfna snov). Nastaja v procesu taljenja kovin iz silicijevih spojin, ki so večinoma prisotne v rudah. Najdemo jo bodisi v zrnih bodisi na meji med njimi. Žilindra vpliva na lastnosti kovin in ima podolgovato obliko v smeri obdelave kovine oziroma predmeta. Z raziskovanjem kovinskih kristalnih zrn ter vrste, količine in oblike žilindre lahko razumemo lastnosti posameznih kovin, kakor tudi sledimo zgodovini tehnologij izdelave kovin in kovinskih predmetov. Postopki se imenujejo metalografske raziskave, ki se opravljajo na polarizacijskem mikroskopu. Za takšno analizo je treba vzeti manjši vzorec (okoli 50 mm<sup>3</sup>), ga viliti v plastično maso in spolirati. Treba je poudariti, da so takšne analize brezpredmetne, če je po izkopu predmeta, še posebno

med konzerviranjem in restavriranjem, prišlo zaradi pretiranega segrevanja predmeta ali zaradi mehanskih deformacij do rekristalizacije. Kritična temperatura rekristalizacije se spreminja od kovine do kovine oziroma zlitine. Zato moramo pri konzerviranju in restavriranju kovinskih predmetov paziti, da kovine preveč ne segrejemo, ker ji lahko spremenimo metalografsko strukturo in s tem osnovne mehanske lastnosti. Pri sušenju kovine, pri prekuhavanju, če pri tem izhlapi voda, in pri segrevanju z IR lučjo pri utrjevanju se pojavi nevarnost, da bi kovino pregreli.

Lastnosti kovin lahko razdelimo v dve glavni skupini: fizikalne in kemijske.

1. Fizikalne lastnosti so zunanji videz kovin (barva, lesk, oblika itd.), električna in toplotna prevodnost, mehanske lastnosti (trdota, trdnost, žilavost, elastičnost, kovnost in razteznost) ter struktura snovi (kristalna ali amorfna; kovina ima kristalno strukturo).

**Trdota** je odpornost snovi proti vdiranju orodja.

**Trdnost** je odpornost snovi proti vplivom zunanjih sil.

**Žilavost** je lastnost snovi, da se ob pogostem zvijanju ne trga ali lomi.

**Elastičnost** je lastnost snovi, da obliko, ki jo pod vplivom zunanjih sil izgubi, po prenehanju delovanja teh ponovno pridobi ali obnovi.

**Kovnost** je lastnost snovi, da s kovanjem ali prešanjem pridobi želeno obliko (kovanje, valjanje).

**Razteznost** je lastnost snovi, da se lahko razteguje po dolžini (izdelava žice).

2. Kemijske lastnosti so posledica kemijske sestave snovi in se razlikujejo od snovi do snovi. Kemijske lastnosti so odvisne od težnje kovine, da odda nekovinskiemu elementu svoj valenčni elektron, tj. od elektropozitivnosti oziroma elektronegativnosti. Posledica oddajanja elektronov je korozija kovine.

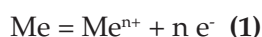
Tipična lastnost kovin je, da tvorijo zlitine. To so raztopine kovin v kovini, delno pa tudi kemijske spojine kovin med seboj. Nastanejo z medsebojnim raztapljanjem kovin ali nekovin v kovini. Zlitine dobijo nove lastnosti, kot so npr. večja trdnost, odpornost proti koroziji, barva, livnost in drugo. V **tabeli 2** so navedene nekatere zlitine, ki se uporabljajo v obdobju od antike do danes.

### 3. Korozija

Korozija je po definiciji neželjeno propadanje kovin. Propadanje pomeni prehod kovine iz atomskega stanja v ionsko obliko po enačbi oksidacije (1). To je kemijski proces. Če sta anodni in katodni prostor ločena, pa je to elektrokemijski proces (**skica 2**). Ker pri njem ni prednapetosti, saj tok poganja napetost galvanskega člana, korozija praviloma poteka lažje, kot pri kemijskem procesu, kjer pride do korozije ob stiku kovine z okoljem. Pri tem nastajajo različni korozijski produkti, ki vsebujejo kovinske ione. Za kemijsko korozijo ni potrebno, da je prisotna vlaga. Za nastop elektrokemijske korozije pa sta potrebna dva predpogoja:

1. V okolju mora biti prisotna voda. Zadostuje že tanka plast vode, ki se nakopiči na površini kovine ob visoki relativni vlagi v zraku.
2. V okolju mora biti prisotno oksidacijsko sredstvo. Obstaja veliko oksidacijskih sredstev, vendar je za korozijo najpomembnejša prisotnost kisika iz zraka.

Vsako korozijo lahko predstavimo s splošno kemijsko enačbo:



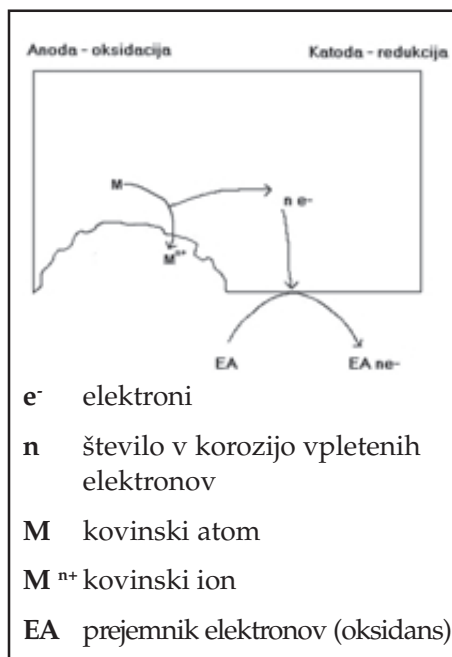
**Me** - kovinski atom

**Me<sup>n+</sup>** - kovinski ion (kation)

**e<sup>-</sup>** - elektron

osnovna kovina	zlitina
baker (Cu)	medenina: 10-50% Zn bron: 5-20% Sn zvonovina: 20-25% Sn bron za kovance: 4-5% Sn, 1-3% Zn topovina: ca. 10% Sn nemško srebro: 34% Ni, 20% Zn
kositer (Sn)	britanska kovina: 10-20% katere koli mešanice Sb, Cu, Pb, Zn pewter (trdi kositer): 10-20% Pb (v moderni zlitini je Sn zamenjan z Sb) lot: 50-70% Pb
železo (Fe)	kovno železo: 0.5% C lito železo: 3-5% C jeklo: 0.5-3% C
zlato	elktrum: do 25% Ag
srebro	srebro za kovance: 5-25% Cu

**Tabela 2:** Nekateri zlitine, ki se uporabljajo v obdobju od antike do danes



**Skica 2:** Elektrokemijska korozija kovine

To je enačba oksidacije in tako vsako korozijo lahko označimo z **oksidacijo**. Vidimo, da kovine pri oksidaciji oddajajo elektrone.

Nekatere kovine lažje oddajajo elektrone kot druge. Tiste kovine, ki zlahka oddajajo elektrone, hitro korodirajo in so nežlahtne kovine, tiste pa, ki težje oddajajo elektrone, tudi težko korodirajo in jih označujemo kot žlahtne kovine. Mera za sposobnost oddajanja elektronov oziroma korodivnost je **elektrodni potencial kovine** (glej pogl. 6). Kovine razvrščamo po korodivnosti glede na njihov normalni elektrodni potencial ( $E_0$ ) (**tabela 3**) in v galvansko vrsto od najbolj korodivne (nežlahtne) do najmanj korodivne (žlahtne).

Element E <sub>0</sub>	v voltih (V)
Al	- 1,66
Zn	- 0,76
Cr	- 0,71
Fe	- 0,44
Ni	- 0,23
Sn	- 0,14
Pb	- 0,13
H	± 0,00
Cu	+ 0,52
Ag	+ 0,8
Au	+ 1,7

**Tabela 3:** Normalni elektrodni potenciali nekaterih kovin

Zgoraj navedene kovine lahko v istem vrstnem redu razvrstimo tudi v **galvansko vrsto**:

**žlahtnost** → **narašča**

Al, Zn, Cr, Fe (kovano), Fe (lito), Ni, Sn, Pb, medenina, Cu, bron, Ag, Au

**pada** ← **žlahtnost**

### Vrste korozije

Zaradi mnogih pojavnih oblik je pri koroziji težko izdelati enotno sistematiko. Korozijo lahko delimo na kemijsko (v suhem okolju) in elektrokemijsko (v vlažnem okolju), korozijo v vodi, na zraku ali v zemlji, v aerobnih in anaerobnih razmerah, interkristalinično, napetostno, medplastno, selektivno, kontaktno itd. Vzrok korozije ostaja v vseh primerih isti, in sicer v termodinamični nestabilnosti kovin. Te namreč pridobivamo iz mineralov (rud) s pomočjo določene količine energije. S tem kovine pridobijo



**Skica 3:** Korozija na suhem

energijsko vsebnost. Čim več energije vložimo v njihovo pridobivanje, večjo energijsko vsebnost imajo. Kovine z večjo energijsko vsebnostjo hitreje in lažje prehajajo v svojo osnovno mineralno obliko, oziroma lažje in hitreje korodirajo kot druge, ki jih pridobimo z manjšo porabo energije. Tako opazimo, da so kovine, ki jih v naravi najdemo v samorodni obliki, tudi najbolj odporne na korozijo (zlato, platina). Korodivnost kovin je podana z galvansko vrsto.

### Korozija na suhem

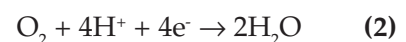
Glede na to, da je v naravnem okolju vedno prisotna tudi vlaga, je ta vrsta korozije redka in manj pomembna. Do tovrstne korozije pride predvsem pri višjih temperaturah, ko kovino segrejemo in ta pri tem potemni. Železo dobi modro barvo, baker pa rdečo ali rjavo. Pri sobni temperaturi in na suhem zraku polirana kovinska površina počasi potemni. To se zgodi zaradi reakcije kovine s kisikom iz zraka oziroma z nečistočami, npr. vodikovim sulfidom, ki so prisotne v zraku. Če imata tako nastali oksid ali sulfid podobno kristalno strukturo kot spodaj ležeča kovina, se nastala plast tesno prilega kovinski površini in jo ščiti pred nadaljnjo korozijo. V nasprotnem primeru do zaščite ne pride in korozija počasi napreduje.

### Korozija v vlažnem

Ta vrsta korozije je v naravi najbolj pogosta in povzroča zelo veliko škodo. Pri normalnih atmosferskih pogojih je vlaga prisotna v obliki

vodnih hlapov v zraku. Lahko se kondenzira na hladni kovini, lahko se adsorbira na kovinski površini zaradi elektrostatičnih sil ali pa se absorbira v higroskopskih snoveh, ki kot umazanija prekrivajo kovinsko površino (prah). Ob prisotnosti vlage ne poteka več navadna kemijska korozija, temveč gre za elektrokemijsko korozijo (**skica 2**). Reakcija oksidacije kovine **(1)** ponazarja propadanje ali raztapljanje kovine in poteka na strani, ki jo označujemo kot anoda. Elektrone, ki jih odda kovina na anodi, sprejme oksidant na katodi. Kisik, ki je prisoten v vlažnem okolju, sprejme elektrone in predstavlja katodo. Na katodi torej poteka redukcija kisika po enačbi:

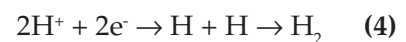
v kislem mediju



v alkalnem mediju



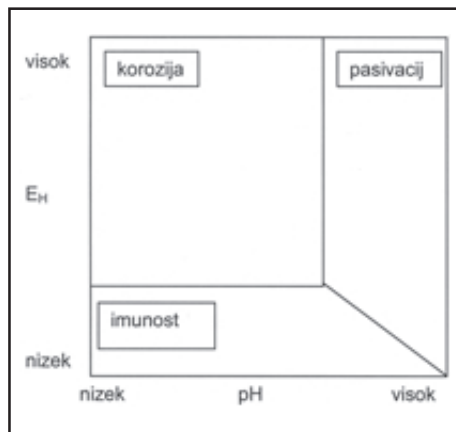
Če pa je kisika premalo ali je odsoten, prevzamejo elektrone vodikovi ioni:



Ta reakcija je počasna in poteka z opazno hitrostjo šele pri višjih koncentracijah vodikovih ionov (pod pH 4), torej v zelo kislem mediju.

**Skica 2** ponazarja korozijsko celico, v kateri potekata reakciji oksidacije **(1)** na anodi in redukcije na katodi **(2)** ali **(3)** oziroma **(4)**). Pri tem med anodo in katodo tečejo elektroni oziroma električni tok. Energijo, ki poganja tok v galvanski celici, označujemo z **redoks potencialom** E<sub>H</sub> (glej pogl. 6). Ta predstavlja razliko elektrodni potencialov katode in anode.

Ali bo v nekem okolju prišlo do korozije kovine, je odvisno od redoks potenciala  $E_H$  in vrednosti pH okolja. Odnos obeh vrednosti in njun vpliv na kovino podaja **Pourbaixov diagram**.



Skica 4: Poenostavljen Pourbaixov diagram za aktivnost Cu v vodi

#### Aktivna korozija, pasivacija, imunost

**Aktivna korozija** poteka nepretrgano in jo prepoznamo po tem, da so korozijski produkti prašnati, se slabo držijo osnovne kovine in od nje odstopajo ter odpadajo. Predmet poka, se praši, drobi in ga je vedno manj. Korozija poteka, dokler je na razpolago še kaj kovine. Kovina aktivno korodira v okolju z visokim redoks potencialom ( $E_H$ ) in nizkim pH (torej v kislem okolju); glej Pourbaixov diagram. Če pa je okolje alkalno (visok pH), nastajajo na kovinski površini oksidni in karbo-natni korozijski produkti v tanki kompaktni plasti, ki se tesno prilega kovinski površini predmeta. Opazimo, da ta plast kovino ščiti pred nadaljnjo korozijo kljub visokemu  $E_H$ . Tu gre za patino, ki je nastala pri visokem pH in ki tvori bariero med kovino in njeno korozivno okolico, zato govorimo o **pasivaciji** kovin. Včasih pride do korozije kovine tudi v okolju, kjer pasivacijo pričakujemo. To se zgodi, kadar so prisotni agresivni ioni, ki prodirajo skozi zaščitni sloj in pod njim povzročajo korozijo. Gre

predvsem za kloridne ione, ki so za razliko od drugih sposobni prodrati v zaščitno plast. Če je energija sistema nizka, torej nizek redoks potencial  $E_H$ , do oksidacije ne pride, čeprav so drugi pogoji izpolnjeni, npr. nizek pH. V takšnih okoliščinah govorimo o **imunosti** kovine pred korozijo. To se dogaja v redukcijskem okolju (pomanjkanje oksidanta), ki pa je v normalni prsti zelo redko, ker pretok deževnice oskrbuje prst z vedno svežim kisikom.

#### Anaerobna mikroba korozija

Do korozije kovin (razen bakra in njegovih zlitin) prihaja tudi v razmerah, ko je odsoten kisik oziroma ko je nizek  $E_H$  (-150 do +110mV) in pri visokem pH (5,5-8). V tem primeru ne more potekati nobena od katodnih (redukcijskih) enačb (2), (3) ali (4). Tako prihaja do oksidacije s pomočjo sulfatnoredukcijskih bakterij. Te proizvajajo sulfidne ione, ki se povezujejo z železovimi ioni, ki nastajajo na anodi ter tako omogočajo vedno novo nastajanje železovih ionov in s tem njihovo kontinuirano raztapljanje oziroma oksidiranje ali korodiranje.

#### Kontaktna korozija

**Kontaktna korozija** nastopi, ko preko vodne raztopine nastane stik med dvema točkama z različnima elektrodnama potencialoma (galvanski člen). Dve točki z različnima elektrodnama potencialoma lahko predstavljata:

- dve različni kovini,
- dve točki heterogene kemijske sestave kovine na njeni površini,
- dve točki s fizikalno heterogenostjo kovinske površine ali
- homogene kovinske površine, ko ima vodna raztopina na kovinski površini v dveh točkah različno sestavo.

V vsakem od naštetih primerov pride do potencialne razlike (redoks potenciala  $E_H$ ) in s tem do pretoka

elektronov z anode na katodo, torej do raztapljanja kovine na anodi oziroma njene korozije.

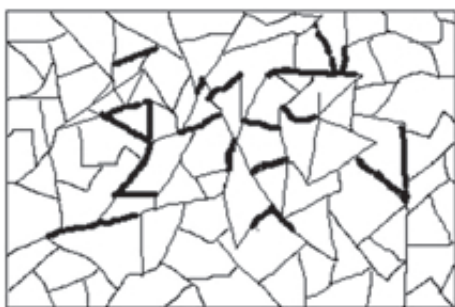
V primeru a. gre za tipično kontaktno korozijo, ko sta na predmetu v stiku dve kovini, npr. srebrni vložki v železni osnovi pri tavširanih predmetih, železen nož z bronastim ročajem in podobno. Potencialna razlika med obema kovinama je odvisna od njunega normalnega elektrodnega potenciala ( $E_0$ ) oziroma položaja v galvanski vrsti in temu primeren je tudi obseg korozije. Tako sta srebro ali bron na račun popolnoma propadlega železa dobro ohranjena. Zunanji dejavniki lahko privedejo do spremembe potenciala, ko bolj žlahtna kovina korodira na račun manj žlahtne. Takšen primer je npr. kositrena železna pločevina ob prisotnosti šibkih organskih kislin, kjer žlahtnejši kositer korodira in s tem ščiti manj žlahtno železo.

#### Interkristalinična korozija, napetostna korozija

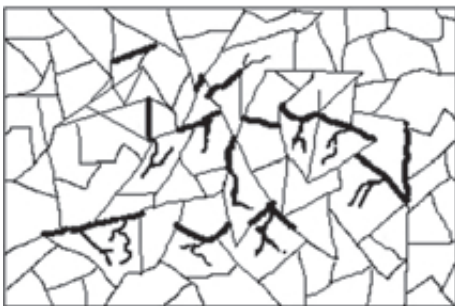
**Interkristalinična korozija** nastaja v notranjosti kovinske mase in načinja kovino od znotraj navzven. Zato je tovrstna korozija težko prepoznavna in jo odkrijemo, ko kovinski predmet že razpada. Osnovni vzroki za to obliko korozije so labilno kovinsko stanje, koroziven medij in mehanska obremenitev predmeta, npr. napetosti, ki ostanejo v kovini po hitrem ohlajanju kovinske mase pri obdelavi ali izdelavi predmeta ali tam, kjer je predmet trajno najbolj fizično obremenjen. Korozija se najraje pojavlja na meji kovinskih kristalov oziroma kovinskih zrn. Na teh mestih se začne postopno raztapljanje kovine. Zaradi tega so kovinska zrna slabše povezana, kar povzroči razpad kovine in lomljenje predmeta. Veliko kovin, še posebej zlitin, podlega tej vrsti korozije. Če je kovina pod trajno statično mehansko napetostjo, lahko zaradi takšne korozije hitro

pride do interkristaliničnega ali transkristaliničnega preloma, kar označimo za napetostno korozijo. Med interkristalinično in napetostno korozijo ni mogoče potegniti jasne meje. Interkristalinična korozija pogosto nastopi pri umetniških in umetnoobrnih predmetih, medtem ko je napetostna korozija omejena na tehnične predmete.

Mehanizem interkristalinične korozije je zelo kompleksen, vendar je v bistvu tudi posledica lokalnih potencialnih razlik med posameznimi kovinskimi zrn.



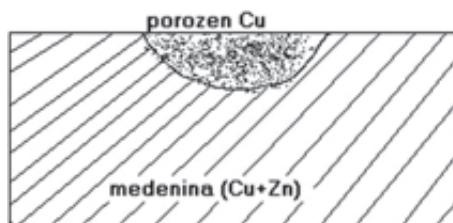
Skica 5: Interkristalinična korozija



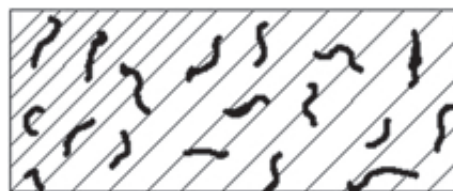
Skica 6: Transkristalinična korozija (napetostna korozija)

### Selektivna korozija

Kadar ena od komponent korodira na račun druge, se pri zlitinah večkrat pojavi *selektivna korozija*. Komponenta z bolj pozitivnim elektrodnim potencialom ostaja nespremenjena, druga, z bolj negativnim, pa se raztaplja - korodira. Primer slednje je površinsko razcinkanje medenine. Naslednji zanimiv primer je korozija sive litine, ko se raztaplja faza ferit-perlit in predmet postaja porozen, zato temu pojavu rečemo spongioza.



Skica 7: Selektivna korozija - razcinkanje



Skica 8: Selektivna korozija - spongioza

### Kositrna kuga

Ta pojav štejemo h koroziji, čeprav gre pravzaprav za spremembo kristalne strukture kovinskih zrn kositra. Pri temperaturah pod 13°C pride do pretvorbe Sn  $\beta$ -modifikacije v Sn  $\alpha$ -modifikacijo, ki je sive prašne oblike. Zato včasih v hladnih prostorih kositrni predmet dobi sive madeže, ki se širijo in počasi spreminjajo predmet v prah. Tega procesa ni mogoče ustaviti in je zelo nevaren za obstoj kositrnih predmetov. Zato jih nikakor ne smemo hraniti v prostorih, kjer temperatura pade pod 13°C. Pojava kositrne kuge pa ne smemo zamenjevati z oksidacijo kositra v SnO ali SnO<sub>2</sub>, saj je pojavna oblika obeh procesov podobna.

### Korozivno okolje

Predmeti korodirajo v vsakem okolju, kjer se nahajajo. To je lahko voda, zemlja ali zrak. Okolje ima zelo pomembno vlogo na potek korozije in od njega sta odvisna način in hitrost korozije.

### Atmosferska korozija

Korozija na zraku lahko poteka na zelo različne načine, kar je odvisno od lokalnih okoliščin, npr. splošnih klimatskih razmer, stopnje in vrste onesnaženosti zraka, zračne vlage in temperature ter vremenskih vplivov. Za muzejske predmete je

zelo pomembna mikroklima. To je stanje zraka v zaprtih prostorih - depojih, vitrinah, omarah, škatlah itd. Bistveni element, ki vpliva na korozijo, je medsebojni vpliv vlage in sestavin zraka (kisika, ozona in ogljikovega dioksida) ter komponent, ki onesnažujejo zrak (žveplove in dušikove spojine).

### Vlažnost in temperatura zraka

Zračna vlaga se useda na kovinsko površino v obliki vode. To se zgodi zaradi:

- kondenzacije vlage pri določeni temperaturi zaradi razlik v temperaturi rosišča;
- kondenzacije vlage na kondenzacijskih jedrih na površini kovine (prah, saje, oljne kapljice in drugo);
- adsorpcije vlage na površini v obliki tanke vodne plasti. Čim višja je relativna vlažnost zraka, debelejša je plast. Pri visoki relativni vlagi zraka jo opazimo celo s prostim očesom.

Močna korozija nastopi pri zračni vlagi nad 60% RH in se ustavi pod 40% RH. Korozivnost se poveča zaradi prisotnosti zračnih onesnaževalcev. Ti vplivajo tudi na spodnjo in zgornjo mejo zračne vlage, pri kateri se korozija upočasni ali pospeši. V zelo čistem zraku je korozija relativno počasna, ne glede na stopnjo zračne vlage.

### Onesnaženost zraka

Zračni onesnaževalci imajo zelo pomembno vlogo pri zračni koroziji. Najnevarnejši je žveplov dioksid (SO<sub>2</sub>), ki deluje posebno agresivno ob prisotnosti katalizatorjev, kot so prah, saje, oljni delci itd. Drobnih delčkov železa ali njegovih soli katalizirajo oksidacijo žveplovega dioksida v žveplov trioksid (SO<sub>3</sub>), ki skupaj z vodo daje zelo agresivno žveplovo kislino (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). V obmoških krajih je vsebnost kloridnih soli (NaCl) v zraku odločilna za

pospešeno korozijo kovin. Drugi zračni onesnaževalci, ki pospešujejo korozijo, so žveplovodik ( $H_2S$ ), dušikovi oksidi ( $N_xO_y$ ) ter hlapi organskih kislin in drugih snovi. V to skupino spadajo snovi, ki se sproščajo iz sintetičnih lakov, lepil in tekstilnih apretur, ki jih uporabljamo za konstrukcijo vitrin. Te snovi se v notranjosti vitrine koncentrirajo in povzročajo korozijo razstavljenih kovinskih predmetov.

#### Korozija v vodi

Za korozijo kovin v vodi je včasih odgovoren čisti kemijski proces. Za močno korozijo v vodi pa je vendarle odgovoren elektrokemijski proces. Korozijo v vodnem okolju povzročajo tudi mikroorganizmi, ki jim ustrezajo rastlinske in zemeljske usedline na predmetu. Primesi, ki so prisotne v vodi, so odločilne za potek korozije. Tako ločimo vode z visoko vsebnostjo primesi – soli (morska voda) in vode z malo teh primesi (sladke vode).

Korozija v vodi poteka večinoma po principu tvorbe lokalnih galvanskih členov. K poteku korozije pa pripomorejo tudi drugi dejavniki, kot na primer onesnaženost voda, vsebnost soli, gibanje vode, gibanje peska, prisotnost mulja in podobno. Karbonatne obloge, pomešane s peskom, muljem in rastlinskimi ostanki, lahko ščitijo predmet pred korozijo, da se ta skozi dolga stoletja ohrani v odličnem stanju. Prav tako so lahko kovinski predmeti, zakopani v mulj rečnega dna, odlično ohranjeni in samo površinsko korodirani. Pri tem ni pomembno ali gre za baker ali za železo.

#### Korozija v prsti

Zaradi zelo različne kemijske sestave in fizične strukture prsti je korozija v zemlji zelo zapleten in večplasten problem. Tej koroziji podlegajo predvsem arheološki kovinski predmeti. Dejavniki, ki vplivajo na potek korozije in stopnjo propadlosti predmetov, so naslednji:

##### *a. Prisotnost vode, ki miruje ali se giblje*

Voda v prsti deluje kot fizikalni ali kemijski dejavnik. Fizikalno delovanje vode opazimo v peščenih ali prodnatih tleh, ki jo zlahka prepuščajo. Lahek pretok vode v takšnih tleh povzroča na korodiranih predmetih fizične poškodbe. Med fizikalne učinke vode štejemo tudi zmrzal, zaradi katere mokri predmeti pokajo. Kemijski vplivi vode so splošni, ker voda raztaplja soli ter učinkuje kot kemijski in elektrokemijski medij. V vodi se raztaplja kisik, ki sodeluje pri oksidaciji kovin.

##### *b. Zračnost zemlje in s tem količina prisotnega kisika*

V bolj zračni zrnati zemlji je večja prisotnost kisika kot v bolj klejnati zemlji. S tem je povezana večja ali manjša stopnja korozivnosti okolja oziroma njen vpliv na korozijo kovin.

##### *c. Kislost oziroma alkalnost prsti*

Kislost oziroma alkalnost prsti določa količina prisotnih vodikovih ionov. Stopnjo kislosti opredeljujemo z vrednostmi pH. Zemeljske plasti v splošnem nimajo skrajnih vrednosti pH. Do močne korozije kovin pride v kisli zemlji. Klejnate in humusne prsti, ki ne vsebujejo baz ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ), so kisle. Kislost je še posebno izražena tam, kjer nastajajo aluminijevi ioni ( $Al^{3+}$ ), ki zaradi hidrolize povzročajo padec pH celo na 3. Bazne komponente nastajajo z raztapljanjem kamnin ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ), vendar jih voda zlahka odplakne. Zato so prsti bolj kisle na področjih, kjer je veliko padavin, ki odplakujejo nastale bazične komponente, kot v suhih klimatskih predelih. V nekaterih prsteh je veliko bikarbonatov, ki nastajajo z raztapljanjem apnenca in krede, v katerih je pH med 7 in 8,5, kar prištevamo v alkalno območje. V takem okolju so kovine bolj stabilne in odporne na korozijo. Lokalne spremembe pH pa povzročajo tudi procesi okrog rastlinskih korenin zaradi delovanja

aerobnih organizmov, prisotnost ogljikovega dioksida, onesnaževanja prsti zaradi industrijskih odplak in gnojila v poljedelskih območjih. Kislost zemeljskega okolja je izredno kompleksen problem, ki ga ni mogoče na kratko in poenostavljeno opisati.

##### *d. Oksidacijsko oziroma redukcijsko okolje*

Na oksidacijsko oziroma redukcijsko stanje zemeljskega okolja vpliva veliko dejavnikov. Eden pomembnejših je kisik. Če je tega veliko, so elementi prisotni v oksidirani obliki in je torej železo prisotno v Fe(III) obliki. Poleg kisika vplivajo na redoks stanje prsti tudi drugi dejavniki, predvsem nekatere kemikalije. Sovplivanje vseh dejavnikov opredeljuje redoks potencial prsti, ki ga označujemo z  $E_H$  in merimo v milivoltih (mV). Tako prsti lahko kategoriziramo po vsebnosti  $E_H$ :

oksidirajoči depoziti	+700 do +400 mV
zmerno reducirajoči depoziti	+400 do +100 mV
reducirajoči depoziti	+100 do -100 mV
visoko reducirajoči depoziti	-100 do -300 mV

V zemlji z manjšim  $E_H$  od 200 mV imamo prisotno stabilno črno obliko železa Fe(II). V prsti z  $E_H$  nad 200 mV pa rdečerjavo obliko železa Fe(III). Soodvisnost  $E_H$  in pH ter njenega vpliva na korozijo kovin je omenjena že pri Pourbaixovem diagramu (**skica 4**).

##### *e. Prisotnost soli*

Prisotnost soli v prsti predstavlja za kovinski predmet nevarnost zaradi vsaj dveh razlogov. Sol se raztaplja v vodi in tvori elektrolit, ki je potreben pri formiranju galvanskega člana, torej elektrokemijske korozije kovin. Prekristalizacija soli, ki so prodrle v predmet, povzroča v njem napetosti in njegovo pokanje

(podobno učinkuje zmrzal na kamnine). Običajen izvor soli v zemlji so kamnine, ki preperevajo. Drug izvor soli so kosti, ki so zakopane v zemlji ob predmetu, tretji je onesnaženje iz okolja (gnojenje zemlje, onesnažen zrak). Nekatere prisotne soli oziroma njihovi ioni so  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  in silikati. Količina in vrsta soli v prsti sta odvisni od posameznih okoliščin. Za korozijo so nevarne soli v svoji disocirani obliki, torej njihovi ioni. Ko količine posameznih ionov dosežejo kritično koncentracijo (topnost), se izloči sol v kristalni obliki. Kritična koncentracija se doseže bodisi z dotokom novih količin ionov bodisi z izhlapevanjem vode, v kateri so raztopljeni.

#### f. Prisotnost kompleksirajočih spojin

Nekateri kovinski kationi tvorijo z organskimi snovmi iz prsti komplekse, ki so vodotopni. Tako sicer netopni oksidi, ki obstanejo na predmetu in velikokrat ohranjajo njegovo obliko, postanejo topni in odtečejo z vodo v okolico. Na ta način pride do

raztapljanja predmeta in njegovega izginotja.

#### g. Temperatura

Učinki temperature na površju zemlje so večji kot v globini. Tako tik pod površjem pogosteje prihaja do zmrzali in njenega uničujočega učinka na predmete. Tudi povišana temperatura pospešuje kemijske reakcije razkroja in s tem propadanje predmeta.

#### h. Teža zemlje, ki se nahaja nad predmetom

Teža prsti ali objektov (ceste, zgradbe), ki se nahajajo nad predmeti, lahko pri krhkih predmetih, kar korodirana kovina vsekakor je, povzroči njihovo deformiranje, pokanje in uničenje.

#### i. Mikroorganizmi

Sulfatnoreducirajoče bakterije povzročajo korozijo kovin tudi v okolju, kjer je premalo kisika za njihovo oksidacijo (opisano pri vrstah korozije v poglavju Anaerobna mikrobnna korozija).

## 4. Literatura

1. T. Stambolov, *The corrosion and conservation of the metallic antiquities and works of arts*, Amsterdam 1985
2. H.J.Plenderleith, *The conservation of antiquities and works of art*, London 1971
3. J.C.Scully, *The Fundamentals of Corrosion*, Oxford 1990
4. Metal 98, Proceedings of the international conference on Metals Conservation, France 27-29 May 1998
5. Metal 95, Proceedings of the international conference on Metals Conservation, Semur en Auxois 25-28 September 1995
6. V. Koesling, *Vom Feuerstein zum Bakelit*, AdR Schriftenreihe zur Restaurierung und Grabungstechnik, Band 5/6
7. Metals, English Heritage Research Transactions, Volume 1, April 1998
8. P. Heinrich, *Metall-Restaurierung*, München 1994
9. J.M. Cronyn, *The Elements of Archaeological Conservation*, London 1990
10. D. Burgess, *Chemical science and conservation*, London 1990