ALTERNATOR
Misliti znanost.

Kako se stara bron – lepota staranja

12. 8. 2021

Number: 37/2021

Authors:

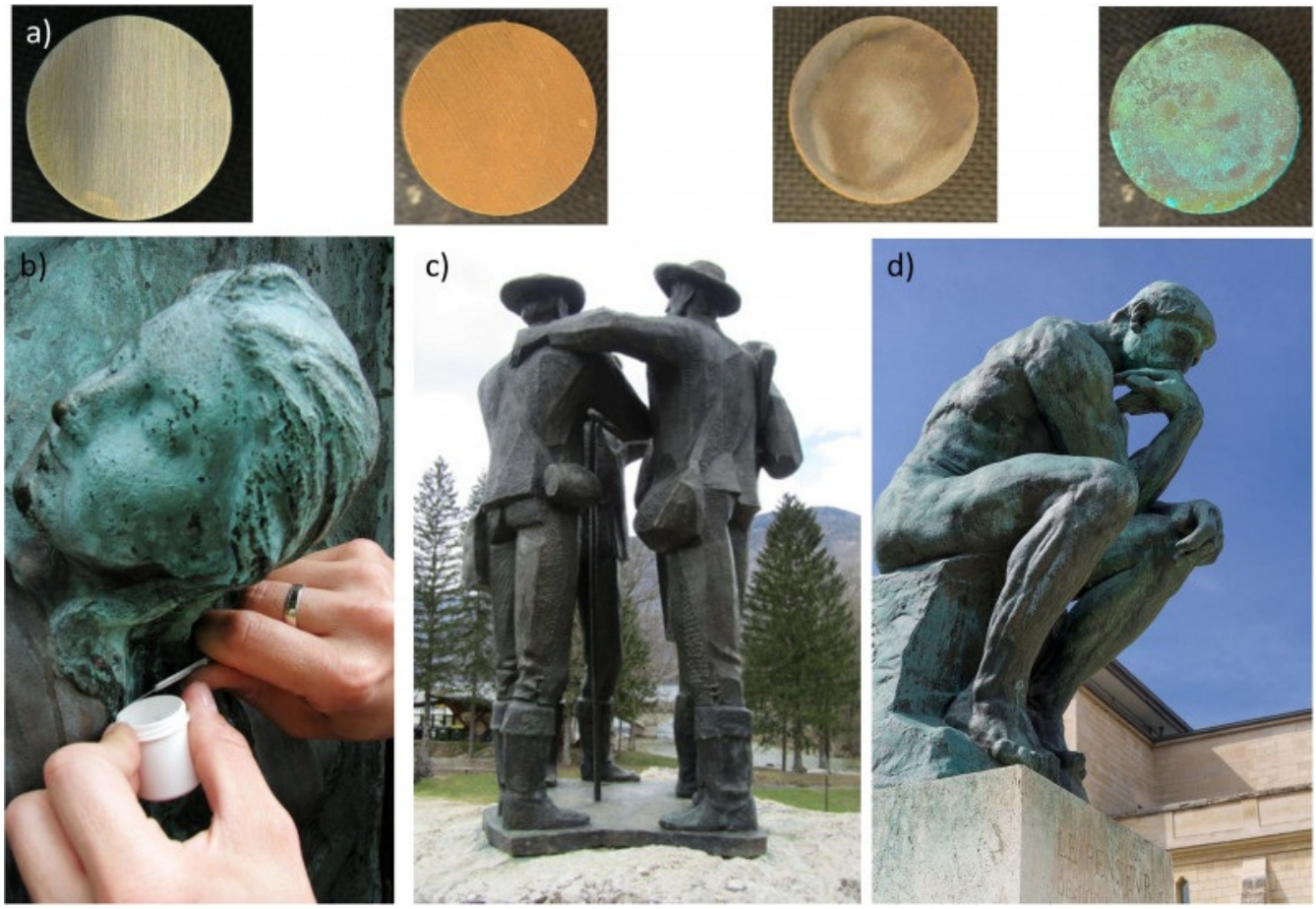
- Tadeja Kosec
- Polonca Ropret

Foto: Arne Hodalič

Ste se že kdaj vprašali, zakaj se površina brona spreminja, zakaj so nekateri bronasti spomeniki rjavi, drugi zelene barve, tretji zlatorjavi? Kako in zakaj se na izpostavljenih delih pojavijo zelene srage? Zeleni deli bronastih kipov včasih lepo poudarijo nekatere oblike, včasih pa zelo iznakazijo videz kipa. Kakšni procesi potekajo na bronu in kako se ta skozi čas spreminja?

Bron je zlitina bakra in kositra, ki se ji včasih doda cink in svinec, včasih pa tudi fosfor in aluminij. Kositer, cink in svinec bronu spremenita lastnosti, kot so barva, trdota in žilavost. Bron je človeški civilizaciji poznan že od bronaste dobe, ki je trajala približno od 2300 pr. n. št do 800 pr. n. št., na različnih območjih različno dolgo. Kot kovino, ki so jo z različnimi livarskimi postopki vlivali v različne oblike, ga poznamo v kipih, kot je *Plesoče dekle* (https://en.wikipedia.org/wiki/Dancing_Girl_(sculpture)) (kip so našli v enem najpomembnejših mest indske civilizacije Mohendžo Daro, narejen je iz brona in datira v obdobje 2300–1750 let pr. n. št), od atleta Apoksiomena, ki so ga našli leta 1999 v Jadranskem morju blizu otoka Vele Orjule ob Malem Lošinju (avtor je grški kipar Lizip, kip je narejen iz brona in datira v 330 pr. n. št), do Rodinovega *Misleca* in Prešernovega spomenika, katerega avtor je akademski kipar Ivan Zajec (1905). Pa ostanimo pri bronastem kipu Prešerna, ki je narejen iz tradicionalne kvaterne zlitine in vsebuje pretežni del bakra (88 %), 5 % kositra, 4 % cinka ter 3 % svinca. Prešernov spomenik je danes rjave do črne barve, na izpostavljenih delih, to so ramena suknjiča, lasje, sprednji del obraza, čevlji, pa je pretežno zelen. Tako rjave kot zelene površine na

bronu so oksidni sloji in korozijski produkti bakra, ki so nastali pod specifičnimi atmosferskimi pogoji. Oksidni sloji in korozijski produkti na bronu tvorijo t. i. patino.



Slika 1: a) Različne patinacije za študije v laboratorijskem okolju, b) vzorčenje iz stranskega reliefa – Ribič na Prešernovem spomeniku, c) rjavo patiniran bronasti spomenik *Štirje srčni možje*, Ribčev laz, ter d) *Mislec* (Auguste Rodin), rjavo patiniran bron s prisotnimi zelenimi sekundarnimi korozijskimi produkti

Lastnosti patin

Patina je izraz za trajno degradacijo materialov. To je tanka plast na površini nekaterih kovin, ki nastane kot posledica oksidacije površine ali kakega drugega kemijskega procesa. Patina nastane na površini bakra, brona, medenine in podobnih kovin, kot sta srebro ali posebna vrsta jekla. Izraz se uporablja tudi v povezavi s kamnom in lesom ter označuje trajno spremembo na površini materiala. Izraz patina se lahko uporablja tudi za spremembo teksture in barve površine, ki sta posledica uporabe predmeta, kot je kovanec ali kos pohištva. Patino se lahko odstrani s peskanjem, brušenjem ali podobnimi postopki. Patina na kovinah je sloj, ki je nastal zaradi reakcije površine z oksidi, karbonati, sulfidi ali sulfati med izpostavljenostjo atmosferskim pogojem. Niso pa atmosferski pogoji edini, ki vplivajo na tvorbo patine.

Patina na bakru, bronu oziroma na bakrenih zlitinah

V številnih študijah (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X98000961?via%3Dihub) o arheoloških bronih so poskušali ugotoviti kemijske značilnosti in strukturo naravnih patin na bronastih predmetih, ki so bili dalj časa izpostavljeni zemlji, atmosferi, vodi ali morski vodi. Dolgotrajno korozijo brona spremljajo strukturne transformacije, ki vodijo v stabilno stanje. Na površini brona se tvorijo različne strukture patin, ki so odvisne predvsem od korozivnega okolja, kot je kemijska sestava spojin v stiku z bronom, njihova pH-vrednost in prevodnost (prikaz na sliki 2a). Na drugi strani pa na strukturo patine vplivajo tudi drugi parametri, ki prav tako niso zanemarljivi, in sicer tako zgodovinsko obdobje in metalurški postopki izdelave brona kot tudi velikost in oblika predmeta. Patina na bronu, ki se tvori naravno in je posledica izpostavljenosti atmosferskim pogojem, je debela 1–10 mikrometrov, medtem ko je patina na bronu, ki je izpostavljen morski vodi, debelejša in sestavljena tako iz patine kot iz karbonatne obloge ter drugih depozitov. Patina bronastih predmetov, ki so bili izkopani iz zemljin, je različno debela in različno strukturirana: če so bili v zemlji kloridi, je le-ta bolj kompleksna in debelejša – tudi do 250 mikrometrov. Pogost pojav, ki ga lahko opazujemo na bronastih spomenikih, je proces *dekuprifikacije* (https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X08004332) , kjer zaradi selektivnega raztapljanja elementov v zlitini brona nastaja kompleksna strukturirana patina.

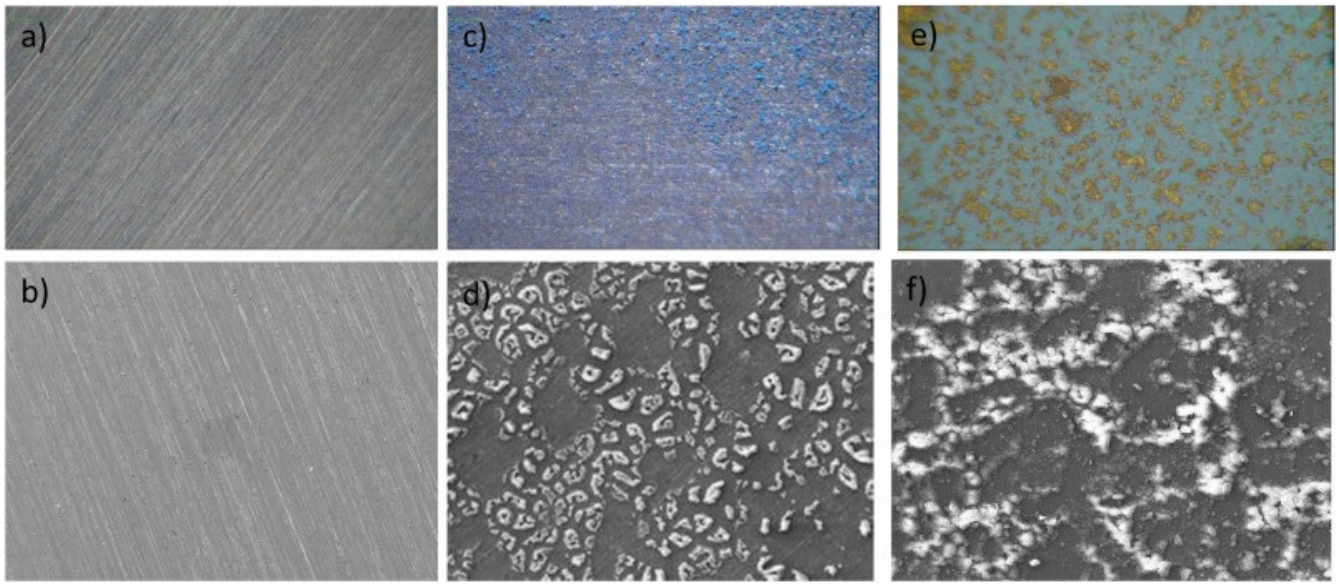
Oksidni sloj na jeklu ni patina

Moderne skulpture, ki jih postavljajo danes, so večinoma iz posebnega jekla z oznako korten (*COR-TEN*). To je vremensko odporno jeklo oziroma t. i. *weathering steel* (https://en.wikipedia.org/wiki/Weathering_steel) . Oksidni sloj pri atmosferskih pogojih na takem jeklu nastane v približno šestih mesecih, s posebnimi postopki pa lahko rjav izgled pridobimo v dveh urah. Tega jekla ni potrebno zaščititi, saj se na njem tvori stabilni in zaščitni oksidni sloj – rja. To jeklo torej tvori posebno vrsto sloja na železu, ki je po svoji sestavi drugačna kot običajna plast rjastih produktov na železu. Oksidni sloj na kortenu ima tako strukturo, da je njen volumen podoben samemu jeklu; obdrži lepo žametno rjavo do rdeče rjavo bravo (prikaz na sliki 2c). Je relativno tanka plast in ščiti jeklo pod njo. V primeru običajnega jekla se v korodirajočih atmosferskih pogojih z minimalno prisotnostjo kloridov lahko oksidni sloj oziroma debela plast rjastih produktov tvori toliko časa, da kovine pod njo zmanjka (prikaz na sliki 2b).

Slika 2: Primeri različnih kompleksnih oksidiranih površin: a) patina in korozijski produkti na bakreni cevi, b) prerjavenje železa zaradi tvorbe oksidnih produktov, c) stabilni oksidni sloj na kortenu

Naravna patinacija na bronu, izpostavljenem atmosferskim pogojem

Bron na zraku v vlažnem okolju prehaja iz rožnato oranžne barve v bolj stabilno termodinamsko oksidno stanje – v rjavo rdeči kuprit, Cu_2O. Pravimo, da se je na bronu razvila patina, in ker se je razvila v atmosferskem okolju brez posredovanja človeka, pravimo taki patini *naravna patina*. Pri dolgi izpostavljenosti takemu okolju bron lahko oksidira vse do tenorita, črnega oksida oziroma CuO. Odvisno od tega, kje je bronasta površina izpostavljena in kako agresivna je ta atmosfera, se na patinirani površini na bronu lahko tvorijo sekundarni korozijski produkti. Ti so ponavadi zeleno obarvani in so sestavljeni pretežno iz Cu(II) zvrsti. Bron je zlitina bakra in zlitinskih elementov, korozijski produkti pa so pretežno bakrove spojine oziroma minerali, ki jih prepoznamo po zelenih do modrih odtenkih. V vodi so ti korozijski produkti različno topni, zato nekateri ostajajo na površini, nekateri pa se raztapljajo, kar lahko opazujemo kot obarvanje kamna ali betona na površinah ob spomeniku. Spreminjanje bronaste površine in nastajanje korozijskih produktov na bronu lahko opazujemo, spremljamo in analiziramo. Izvedli smo preprost preizkus (https://plus.si.cobiss.net/opac7/bib/67011331) , kjer smo vzorec brona izpostavili v 100-kratno koncentracijo simulirane raztopine ljubljanske deževnice, ki smo jo pripravili na podlagi podatkov Agencije Republike Slovenije za okolje (ARSO) za ljubljansko četrtno skupnost Bežigrada v letu 2019. Raztopina s pH 5,4 je vsebovala sulfatne anione, kloridne in nitratne anione. Stanje vzorca brona smo spremljali v različnih časovnih obdobjih. Površino brona smo pregledali pod optičnim mikroskopom in spremljali razvoj korozijskih produktov z elektronskim mikroskopom. Na spodnji sliki so prikazani optični posnetki ter posnetki površine, opazovane z elektronskim mikroskopom ob začetku izpostavitve, po 38 dneh ter po 128 dneh izpostavitve umetnemu dežju.

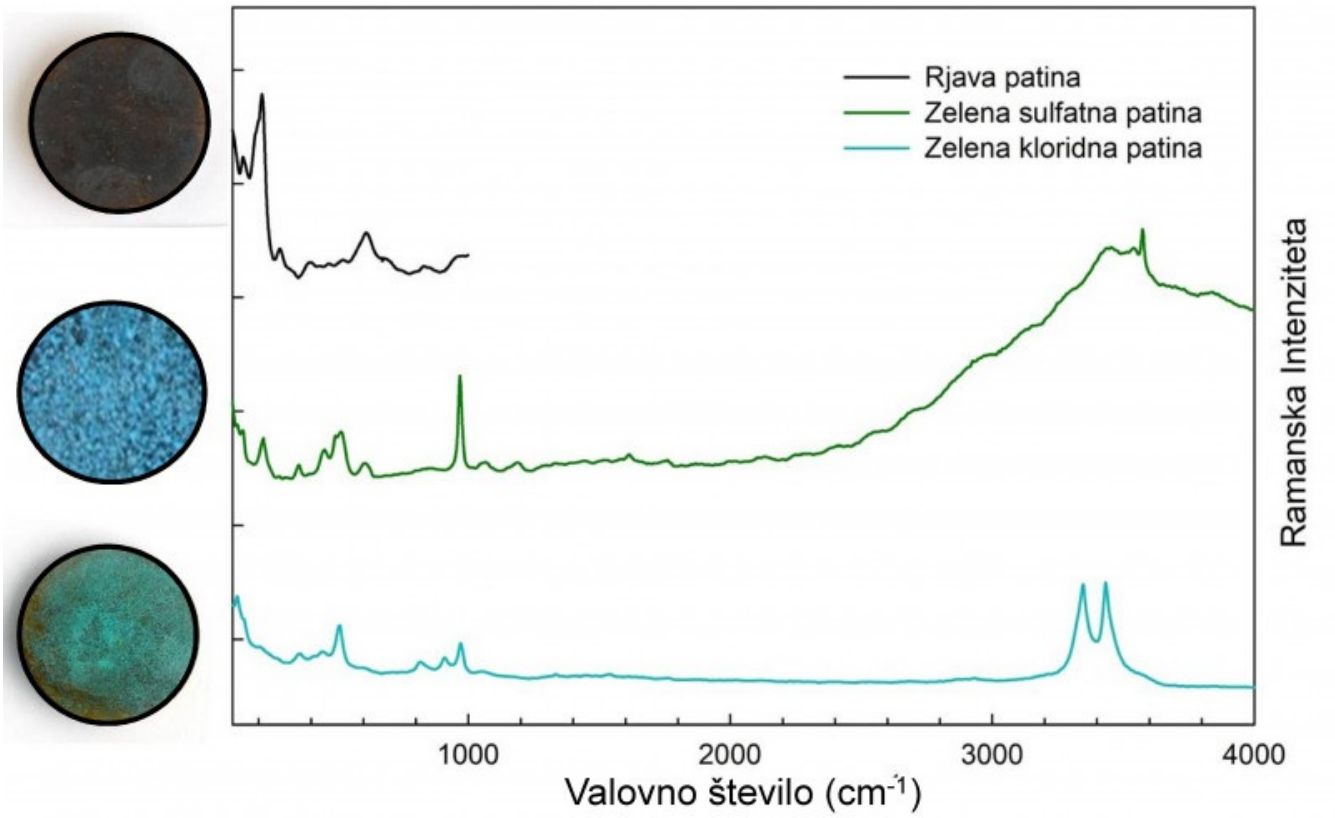


Slika 3: Posnetek brona (levo) na optičnem in elektronskem mikroskopu pri 100× povečavi pred in po izpostavitvi deževnici po 38 dneh (sredina) in 128 dneh (desno)

Kot je razvidno z zgornje slike, smo pri preizkusu lahko opazovali spreminjanje barve brona iz rožnate v zeleno (optično) ter morfologijo razvoja korozijskih produktov (z elektronskim mikroskopom).

Umetna patinacija na bronu

Na bronu pa lahko dosežemo barvni učinek tudi z umetno patinacijo. Pri umetniškem izražanju sta barva in njeno prelivanje del ustvarjalnega procesa. Ker dajo določene kemikalije specifično barvo bronasti skulpturi, lahko umetnik že vnaprej planira barvni izgled svoje stvaritve. Z namerno uporabo kemikalij in temperaturne obdelave tako lahko dosežemo želeni učinek. Baker oziroma bron ponuja široko paleto možnih barvnih učinkov (https://thamesandhudson.com/colouring-bronzing-and-patination-of-metals-a-manual-for-fine-metalworkers-sculptors-9780500015018) , ko nastane umetna patina s tvorbo Cu(II) zvrsti na površini brona. Kipi, ki so dandanes izpostavljeni na prostem, v notranjih prostorih ali pa so restavrirani, že imajo na svoji površini določeno umetno patino. Tako kot naravna patina se tudi umetna patina na površini, ki je izpostavljena zunanjemu okolju, spreminja. Na bolj izpostavljenih delih površin se korozijski produkti iztekajo, na zaščitenih površinah, po katerih se ne cedi dež, pa se umetno patinirana bronasta površina spreminja drugače. Svetlo- do temnozeleni korozijski produkti v urbanih naseljih, kjer je bil v preteklosti kot posledica gorenja z uporabo premoga bolj prisoten žveplov dioksid (SO_2), so zeleni produkti na površini bronastih spomenikov minerali na osnovi žveplovih spojin (https://doi.org/10.1002/jrs.4124) : brochantit ($Cu_4(SO_4)(OH)_6$), posnjakit ($Cu_4[(OH)_6SO_4]\cdot H_2O$), langit ($Cu_4[(OH)_6SO_4]\cdot 2H_2O$), v zaščitnih delih pa antlerit ($Cu_3[SO_4(OH)_4]$). V morskih atmosferah se največkrat pojavlja atakamit, to je bakrov hidroksi klorid s formulo $Cu_2Cl(OH)_3$. Pri raziskavah brona, patin in spreminjajočih se bronastih površin uspešno uporabljamo Ramanovo spektroskopijo, ki omogoča indentifikacijo različnih spojin. Z laserjem vzbujamo Ramanov signal vzorcev in dobimo značilen Ramanov spekter (https://sl.wikipedia.org/wiki/Ramanova_spektroskopija) , ki predstavlja prstni odtis za določeno spojino. Metoda je zelo uporabna za karakterizacijo materialne sestave različnih vzorcev, denimo pigmentov, barvil, mineralov, korozijskih produktov, patine itd. Na zgornji sliki so prikazani Ramanovi spektri na umetno tvorjenih patinah: na rjavi patini smo identificirali bakrov sulfid (Cu_2S), Ramanov spekter v tem primeru posnamemo samo do 1000 cm^{-1}, ker ima bakrov sulfid trakove le pri nižjih valovnih številih, na zeleni sulfatni patini posnjakit ter na zeleni kloridni patini atakamit.



Slika 4: Umetno tvorjene patine in njihovi Ramanovi spektri: rjava patina – bakrov sulfid, zelena sulfatna patina – posnjakit ter zelena kloridna patina – atakamit.

Z analizo Ramanovega spektra rjave patine, odvzete na bronastem spomeniku, običajno določimo prisotnost bakrovega sulfida Cu_2S, ki je posledica uporabe kemikalij pri umetni patinaciji brona. Na rjavih površinah Prešernovega in tudi Tartinijevega spomenika smo denimo našli bakrov sulfid, zato z veliko verjetnostjo lahko rečemo, da sta bila bronasta spomenika v izvirniku rjava. Ramanova analiza zelenih patin pa je pokazala prisotnost brohantita na Prešernovem spomeniku ter atakamita in brohantita na Tartinijevem spomeniku, iz česar lahko sklepamo, da so v kislem dežju v Ljubljani prisotni sulfati, v obmorski atmosferi pa poleg kloridov tudi sulfati. Iz analize patin na bronu tako lahko pridobimo informacije o umetnikovi/avtorjevi tehnologiji in informacije o okolju, v katerem je spomenik izpostavljen.

Vsaka bronasta površina se pri izpostavljenosti atmosferskim pogojem spreminja, naj bo to bron kot kovina zlate barve, umetno patiniran bron z uporabo kemikalij ali pa naravno patinirana bronasta površina – torej patina v katerem koli stanju, stara nekaj ur ali nekaj deset let. Vsaka patina se spreminja, njene spremembe pa so odvisne od začetnega stanja in pogojev, ki jim je izpostavljena, najsi bo to čista ruralna atmosfera, obmorska atmosfera z veliko solnega aerosola ali pa mestna urbana atmosfera. Stanje Prešernovega spomenika danes je precej zanimivo in odločevalci so pred zahtevno nalogo (https://plus.si.cobiss.net/opac7/bib/2429543) : ali ga pustiti v trenutnem stanju, ko je na nekaterih mestih že »nekontrolirano zelen in nevzdrževan«, ali ga restavrirati in obnoviti. Bo novi Prešeren rjav ali zelen, bo rjav in počasi postajal zelen? Staranje je sicer občutljiva tema, a v primeru brona je staranje lep in zanimiv proces.

https://www.alternator.science/en/long/kako-se-stara-bron-lepota-staranja/