

# Jan Socha, Sławomir Safarzyński

---

## Odporność korozyjna dekoracyjnych warstewek ochronnych wytworzonych na miedzi i jej stopach

---

Ochrona Zabytków 33/1 (128), 72-76

---

1980

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

The article is a report on the conservation of the painting "The Dance with a Guitar" by Zofia Stryjeńska. The painting was done in a distemper technique on the canvas coated with a chalk and glue mortar. Prior to the conservation it was very dirty and stained. A powdered "lean" painting coat had practically no adhesiveness to the mortar.

The conservation works were aimed at:

1. finding the best method of cleaning the painting,
2. selecting such a consolidating agent that would not cause optical changes on the surface, and

3. restoration treatment.

Having checked a number of methods, the painting has been cleaned with soft rubber (made by Rowney), partially prior to and partially after the consolidation. An attempt to consolidate with methylcellulose, a Rowney's fixative and with BEVA 371 gave negative results. Only the application of 3 per cent solution of Lascaux Acrylglasur 40X Glanz (made by Lascaux) has resulted in a positive effect: a fine consolidation without any optical changes in the surface.

The picture has been painted with acryl paints.

JAN SOCHA, SŁAWOMIR SAFARZYŃSKI

### ODPORNOŚĆ KOROZYJNA DEKORACYJNYCH WARSTEWK OCHRONNYCH WYTWORZONYCH NA MIEDZI I JEJ STOPACH

Jak wiadomo<sup>1</sup>, proces stopniowego niszczenia metali i stopów, w wyniku agresywnego oddziaływania otaczającego je środowiska, nazywa się korozją. W wypadku miedzi i jej stopów metale te, w warunkach naturalnych, w pierwszym etapie przebiegu korozji pokrywają się warstewką produktów tego procesu — tlenkami miedziowym (Cu<sub>2</sub>O) i miedziowym (CuO), które hamując dopływ czynników agresywnych chronią je przed dalszą korozją lub znacznie zwalniają jej przebieg.

Aby wytworzona warstewka chroniła metal przed dopływem czynników korozyjnych, musi być ona naturalnie szczelna. Stwierdzono, że warunek ten może być spełniony, gdy objętość molowa<sup>2</sup> powstającego tlenku jest większa od objętości molowej korodującego metalu:

$$V > V$$

Innymi słowy, warstewka będzie wtedy szczelna, gdy stosunek objętości molowej tlenku metalu do objętości molowej metalu będzie większy od jedności. Obliczenia te, wykonane dla kilkunastu metali, zestawiono w tabeli 1. Nierówność stanowi tzw. kryterium Pillinga i Bedwortha. Od kryterium tego są jednak pewne odstępstwa, dotyczące np. warstewek kruchych, które mogą łatwo odpryskiwać, odsłaniając metal podłoża.

<sup>1</sup> J. Socha, S. Safarzyński, *Korozja atakuje. Spotkania z zabytkami*, Wyd. Ośrodek Dokumentacji Zabytków (w druku).

<sup>2</sup> Objętość molowa metalu czy związku chemicznego tego metalu jest to objętość (w cm<sup>3</sup>), jaką zajmuje 1 mol tego metalu czy związku. Np. masa 1 mola miedzi wynosi 63,546 g, gęstość tego metalu 8,92 g/cm<sup>3</sup>, zatem jego objętość molowa wyniesie:

$$\frac{63,546 \text{ g}}{8,92 \text{ g/cm}^3} = 7,12 \text{ cm}^3$$

Tlenek miedziowy CuO (tenoryt) ma masę 1 mola równą 79,54 g, gęstość 6,45 g/cm<sup>3</sup>, zatem objętość molowa tego związku wynosi 12,33 cm<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> N. D. Tomaszow, *Teoria korozji i ochrona metali* (tłum. z jęz. ros.), PWN, Warszawa 1961.

Powłoka tlenkowa, spełniająca warunki omówionego kryterium, może składać się według N. D. Tomaszowa<sup>3</sup> z dwóch warstw: pierwszej, przylegającej ściśle do metalu, szczelnej warstwy pierwotnego tlenku, nie pogrubiającej się w procesie utleniania metalu oraz z drugiej — porowatej, stopniowo pogrubiającej się warstwy wtórnego tlenku, zwiększającej objętość w wyniku stopniowej rekryształizacji tlenku pierwotnego.

Tabela 1. Stosunek objętości tlenku (tlenek) do objętości metalu wyjściowego (metal)

Table 1. Ratio of the volume of oxide (V<sub>oxide</sub>) to the volume of initial metal (V<sub>metal</sub>)

| Lp. | Metal           |                | Tlenek                         | $\frac{V_{\text{tlenek}}}{V_{\text{metal}}}$ | Charakterystyka odporności metalu na utlenienie                           |
|-----|-----------------|----------------|--------------------------------|--|---|
|     | nazwa chemiczna | wzór chemiczny |                                |  |   |
| 1   | potas           | K              | K <sub>2</sub> O               | 0,45   | metale stosunkowo szybko utleniające się o porowatych warstewkach tlenków |
| 2   | sód             | Na             | Na <sub>2</sub> O              | 0,55   |   |
| 3   | wapń            | Ca             | CaO                            | 0,64   |   |
| 4   | bar             | Ba             | BaO                            | 0,67   |   |
| 5   | magnez          | Mg             | MgO                            | 0,81   |   |
| 6   | kadm            | Cd             | CdO                            | 1,21   | metale odporniejsze, o szczelnej warstewce tlenkowej                      |
| 7   | glin            | Al             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,28   |   |
| 8   | ołów            | Pb             | PbO                            | 1,31   |   |
| 9   | cyna            | Sn             | SnO <sub>2</sub>               | 1,32   |   |
| 10  | tytan           | Ti             | Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,48   |   |
| 11  | cynk            | Zn             | ZnO                            | 1,55   |   |
| 12  | nikiel          | Ni             | NiO                            | 1,65   |   |
| 13  | miedź           | Cu             | Cu <sub>2</sub> O              | 1,67   |   |
| 14  | chrom           | Cr             | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,07   |   |
| 15  | żelazo          | Fe             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,14   |   |
| 16  | wolfram         | W              | WO <sub>3</sub>                | 3,35   |   |

Wprowadzie kryterium Pillinga i Bedwortha jest warunkiem koniecznym, by w pierwszym etapie zahamować czy zwolnić proces korozyjnego niszczenia metalu, jednak w naturalnych warunkach atmosferycznych, zwłaszcza w atmosferze miejskiej i przemysłowej, warstewka tlenkowa ulega z czasem wielu przeobrażeniom, w wyniku których obiekty ze stopów miedzi (brązy, mosiądze) zaczynają pokrywać się luźnymi osadami produktów korozji, zwłaszcza zielonymi zasadowymi solami miedziowymi, głównie zasadowymi siarczanami.

Odporność korozyjna warstewek ochronnych wytworzonych na miedzi i jej stopach decyduje w głównej mierze o ich przydatności do ochrony przed korozją w przewidzianych dla nich warunkach użytkowania.

Badania odporności korozyjnej miedzi i jej stopów oraz warstewek ochronnych wytworzonych na powierzchni tych metali prowadzić można:

— w naturalnych atmosferach korozyjnych; są to badania długotrwałe, na ogół wieloletnie;

— w warunkach przyspieszonych; przyspieszone badania laboratoryjne polegają na odtworzeniu w sposób sztuczny warunków użytkowania (w atmosferze, w jakiej eksponuje się badany obiekt).

Autorzy, po opracowaniu metody wytwarzania tlenkowych warstewek ochronnych na obiektach (pomnikach) z brązu<sup>4</sup>, eksponowanych zewnętrznie<sup>5</sup>, prowadzili również przyspieszone badania laboratoryjne odporności korozyjnej tych warstewek.

<sup>4</sup> J. Socha, S. Safarzyński, M. Lesiak, *Wytwarzanie dekoracyjno-ochronnych warstewek tlenkowych na dużych obiektach w ekspozycji zewnętrznej (na przykładzie konserwacji części metalowych Kolumny Zygmunta III Wazy w Warszawie, „Ochrona Zabytków”, nr 3, 1979.*

<sup>5</sup> Metodę opracowano dla przeprowadzenia w 1977 r. konserwacji metalowych fragmentów Kolumny Zygmunta III Wazy w Warszawie, por. J. Socha, M. Lesiak, S. Safarzyński, *Badania i ustalenia metod konserwacji Kolumny Zygmunta III w Warszawie.* Dokumentacja PKZ, Warszawa 1977.

Stosowano w tym celu:

— badania klimatyczne, polegające na wyłącznym oddziaływaniu czynników występujących w warunkach atmosferycznych (wilgotność, temperatura) oraz

— badania w kontrolowanej atmosferze, polegające na stosowaniu oprócz czynników atmosferycznych, stosowanych w badaniach klimatycznych, dodatkowego czynnika korozyjnego, jakim był dwutlenek siarki.

#### OBJĘTOŚĆ MOLOWA NIEKTÓRYCH ZWIĄZKÓW MIEDZI WCHODZĄCYCH W SKŁAD WARSTEWEK OCHRONNYCH

Autorzy niniejszego opracowania sugerują, że kryterium Pillinga i Bedwortha, dotyczące tlenkowych warstewek na metalach, można w wypadku miedzi i jej stopów rozszerzyć na inne dekoracyjne warstewki wytwarzane na tych metalach. Przy takim założeniu, wytworzona na miedzi warstewka dekoracyjna powinna mieć tylko wtedy własności ochronne, gdy stosunek objętości molowej związku chemicznego stanowiącego tę warstewkę do objętości molowej miedzi będzie większy od jedności. Autorzy policzyli ten stosunek dla dziewięciu związków chemicznych stanowiących te warstewki konwersyjne i otrzymane dane zebrali w tabeli 2.

Stosunek objętości molowej związku chemicznego miedzi, stanowiącego warstewkę konwersyjną, do objętości molowej miedzi nie może być jednak za wysoki. Z praktyki wiadomo bowiem, że wszystkie zasadowe (zielone) związki miedzi nie tworzą, przy grubszych warstwach, powłok zwartych; są one na ogół wtedy popękane, niekiedy odwarstwiają się od metalu podłoża.

Z tabeli 2 widać wyraźnie, że tylko powłoki tlenkowe i ewentualnie siarczkowe mogą stanowić skuteczną barierę zaporową przed penetracją agresywnych czynników korozyjnych atmosfery do metalu podłoża. Należy jednak zaznaczyć, że warstewki siarczkowe, w skład których wchodzi siarka na drugim stopniu utlenienia (dwuwartościowa), będą miały w naturalnych warunkach atmosferycznych tendencję do dalszego utleniania z wytworzeniem siarki na czwartym stopniu utlenienia, z wytworzeniem

Tabela 2. Stosunek objętości molowej wybranych związków miedzi, wchodzących w skład warstewek konwersyjnych wytworzonych na tym metalu, do objętości molowej miedzi metalicznej

Tabela 2. Ratio of the molar volume of selected copper compound entering into the composition of conversive layers formed on the metal to the molar volume of metallic copper

| Lp. | Minerał   | Nazwa chemiczna                  | Wzór chemiczny<br>Cu <sub>x</sub> A   | Masa<br>cząstecz. | Gęstość<br>g/cm <sub>3</sub> | Objętość<br>molowa<br>cm <sub>3</sub> | $\frac{V_{Cu_xA}}{V_xCu}$ | Kolor<br>związku |
|-----|-----------|----------------------------------|---|-------------------|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|------------------|
| 1   | miedź     | miedź                            | Cu  | 63,546            | 8,92                         | 7,12                                  | 1,0                       | czerwony         |
| 2   | kupryt    | tlenek miedziawy                 | Cu <sub>2</sub> O   | 143,08            | 6,0                          | 23,84                                 | 1,67                      | czerwony         |
| 3   | tenoryt   | tlenek miedziowy                 | CuO   | 79,54             | 6,45                         | 12,33                                 | 1,73                      | czarny           |
| 4   | chalkozyn | siarczek miedziawy               | Cu <sub>2</sub> S   | 159,14            | 5,6                          | 28,42                                 | 1,99                      | czarny           |
| 5   | kowelin   | siarczek miedziowy               | CuS   | 95,60             | 4,6                          | 20,78                                 | 2,92                      | czarny           |
| 6   | malachit  | węglan miedziowy,<br>zasadowy    | CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>   | 221,11            | 4,0                          | 55,27                                 | 3,88                      | ciemnozielony    |
| 7   | atakamit  | trójwodorotlenochlorek miedziowy | Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl<br>lub<br>CuCl <sub>2</sub> · 3Cu(OH) <sub>2</sub> | 213,56            | 3,77                         | 56,64                                 | 3,98                      | zielony          |
| 8   | azuryt    | węglan miedziowy,<br>zasadowy    | 2CuCO <sub>3</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>  | 344,65            | 3,88                         | 88,82                                 | 4,15                      | niebieski        |
| 9   |           | wodorotlenochlorek miedziowy     | Cu(OH)Cl<br>lub<br>CuCl <sub>2</sub> · Cu(OH) <sub>2</sub>                              | 116,0             | 3,78                         | 30,68                                 | 4,30                      | zółtozielony     |

rzeniem siarczanów, a później zasadowych siarczanów miedzi.

Można przyjąć, że tylko te warstewki dekoracyjne, wytworzone na miedzi i jej stopach, w których związki chemiczne nie wykazują stosunku objętości molowej do objętości molowej metali podłoża wyższego niż 2, mogą być pozbawione większych naprężeń własnych, nie mieć tendencji do pęknięcia i stanowić warstewki ochronne na tych metalach.

**PRZYSPIESZONE BADANIA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ WARSTEWEK TLENKOWYCH I SIARCZKOWYCH WYTWORZONYCH NA MIEDZI**

Przyspieszone badania korozyjne przede wszystkim mają na celu odtworzenie działania czynników występujących w naturze, a szczególnie czynników klimatycznych. Czynniki te występują stosunkowo najczęściej w warunkach użytkowania metali z wytworzonymi na nich warstewkami dekoracyjnymi, niemniej jednak zarówno ich rodzaj, jak też intensywność działania ulegają bardzo znacznym zmianom. Odtworzenie i uwzględnienie w badaniach laboratoryjnych wszystkich zmian występujących w naturze jest więc niemożliwe, tym bardziej że warunki istniejące w różnych rodzajach klimatu (np. przemysłowy, wiejski, miejski itp.) oraz w poszczególnych porach roku są bardzo znacznie zróżnicowane.

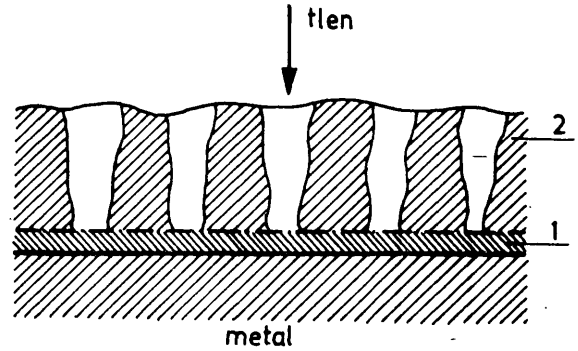
Przyspieszone badania korozyjne prowadzi się w tak dobranych warunkach laboratoryjnych, aby proces korozji przebiegał szybciej niż w warunkach naturalnych. Stosowanie czynników powodujących przyspieszenie korozji utrzymuje się w takich granicach, aby nie ulegał zmianie sam charakter procesu. Przyspieszenie korozji osiąga się zwykle przez zwiększenie intensywności działania czynników wywołujących korozję.

Jedną z najważniejszych i najczęstszych przyczyn niewłaściwej oceny wyników przyspieszonych badań korozyjnych jest przypisywanie im cech uniwersalnych. Sądzi się nie-

kiedy, że badania te mogą być stosowane z tym samym efektem do wszystkich rodzajów metali i wytworzonych na ich powierzchni warstewek czy powłok ochronnych, i których wyniki można następnie odnosić do wszystkich rodzajów środowisk korozyjnych. Tego rodzaju opinia jest z gruntu fałszywa i daje fatalne skutki.

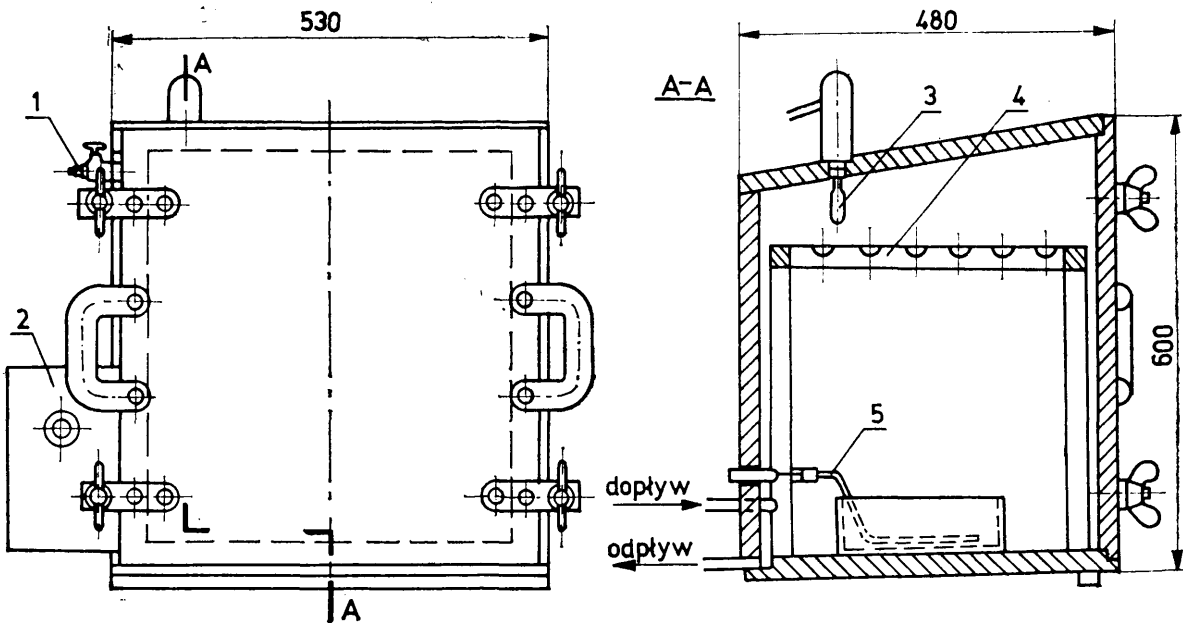
Autorzy do przyspieszonych badań korozyjnych wybrali dwie metody:

- przyspieszone badania klimatyczne,
  - badania w kontrolowanej atmosferze dwutlenku siarki.
- Badaniom korozyjnym poddawano próbki z miedzi pokryte następującymi warstewkami:
- tlenkowymi,



1. Schemat budowy warstewek tlenkowych na metalach; 1 — warstewka tlenku pierwotnego, cienka, szczelna warstewka tlenku, nie pogrubiająca się w procesie utleniania metalu; 2 — warstewka tlenku wtórnego, porowata, stopniowo grubiejąca warstewka tlenku, zwiększająca objętość w wyniku rekryształizacji tlenku pierwotnego

1. The structural scheme of oxide coatings on metals: 1 — a coat of primary oxide, a thin tight layer of the oxide which does not get thicker in the process of metal oxidation; 2 — a coat of secondary oxide; a porous and gradually thickening secondary coat of the oxide which increases its volume as a result of the recrystallization of primary oxide



2. Schemat komory do badań w atmosferze dwutlenku siarki, przy zwiększonej wilgotności oraz w podwyższonej temperaturze: 1 — zawór gazowy; 2 — obudowa przekaźnika rtęciowego; 3 — termometr stykowy; 4 — wieszak na próbki; 5 — grzałka

2. Diagram of the chamber for the examination of sulfur dioxide in the atmosphere with increased humidity and temperature: 1 — gas valve, 2 — casing of mercuric transmitter, 3 — contact thermometer, 4 — rack for samples, 5 — heater

- siarczkowymi — czas wytwarzania — 5 min.,
  - siarczkowymi — czas wytwarzania — 10 min.,
  - siarczkowymi — czas wytwarzania — 20 min.
- oraz identyczne próbki pokryte ponadto warstwą wosku mikrokrystalicznego. Do badań stosowano po trzy próbki każdego rodzaju.

#### 1. Przyspieszone badania klimatyczne

Badania te prowadzono w komorze korozyjnej, w której wilgotność względna powietrza wynosiła 95%, a temperatura — w granicach od 37 do 39°C. Całkowity czas trwania badań wyniósł 20 dni, przy czym próbki w podanych warunkach przebywały w komorze 6 godzin na dobę, pozostałe 18 godzin w ciągu doby próbki pozostawiano w atmosferze otoczenia.

Wyniki tych badań scharakteryzować można pokrótce w sposób następujący:

- powłoki tlenkowe bez warstewki wosku mikrokrystalicznego nie wykazały zaatakowania korozyjnego;
- powłoki tlenkowe bez warstewki wosku mikrokrystalicznego zachowały się tak, jak wszystkie pozostałe powłoki pokryte warstwą wosku mikrokrystalicznego;
- w wypadku powłok siarczkowych bez warstewki wosku mikrokrystalicznego zauważono zmianę odcienia barwy powłoki, niejednolite plamy na powierzchni powłoki barwy szaroniebieskiej, pogłębiające się w miarę wzrostu grubości powłoki siarczkowej.

#### 2. Badania w kontrolowanej atmosferze dwutlenku siarki

Badania te, prowadzone zgodnie z polską normą PN-66/H-04636 — *Badania korozyjności metali* — polegały na umieszczeniu próbek w komorze korozyjnej, w której stężenie dwutlenku siarki wynosiło 0,5% objętościowych. Temperatura w komorze, w czasie prowadzenia badań, wynosiła  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ , wilgotność względna — powyżej 95%. Badania prowadzono w cyklach dziennych, w których czas trwania, a tym samym czas przebywania badanych próbek, w podanych warunkach, wynosił 6 godzin. Na pozostałe 18 godzin w ciągu doby próbki pozostawiano w otwartej komorze bez ogrzewania, w atmosferze otoczenia, bez oddziaływania dwutlenku siarki i podwyższonej wilgotności. Próbki poddawano oględzinom wzrokowym po każdym cyklu oraz po zakończeniu badań. Całkowity czas trwania badań wyniósł 4 dni.

Wyniki tych badań scharakteryzować można pokrótce w sposób następujący:

- wszystkie powłoki — tak tlenkowe, jak i siarczkowe — również z dodatkowo nałożoną warstwą wosku mikrokrystalicznego, zostały podczas próby korozyjnej zaatakowane przez korozję;
- warstewki tlenkowe bez warstewki wosku mikrokrystalicznego są nieco lepsze od wszystkich pozostałych powłok;
- warstewki tlenkowe bez warstewki wosku mikrokrystalicznego są nieznacznie lepsze od identycznych warstewek pokrytych warstwą wosku mikrokrystalicznego;
- wszystkie warstewki siarczkowe pokryte warstwą wosku mikrokrystalicznego są na ogół gorsze od identycznych warstewek, ale bez dodatkowej powłoki wosku mikrokrystalicznego;
- pomiędzy poszczególnymi próbkami tego samego rodzaju występują różnice w stopniu zmian korozyjnych.

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Z wieloletnich obserwacji obiektów wykonanych z brązu i eksponowanych zewnętrznie wiadomo, że obiekty takie z wytworzoną na ich powierzchni konwersyjną warstwą dekoracyjną i pokryte dodatkowo warstwą twardego wosku bardziej opierają się agresywnemu działaniu otaczającej je atmosfery niż obiekty nie pokryte woskiem.

Potwierdzeniem tego spostrzeżenia są również uzyskane wyniki przyspieszonych badań klimatycznych powłok tlenkowych i siarczkowych, pokrytych warstwą wosku mikrokrystalicznego (Cosmolloid). W ciągu 20 cykli badawczych na powierzchni tych próbek nie stwierdzono śladu korozji (podobnie jak również na powierzchni warstewek tlenkowych, bez warstewki wosku mikrokrystalicznego). Obserwowano natomiast plamy i naloty korozyjne na powierzchni warstewek siarczkowych (bez wosku).

Badania klimatyczne w zastosowaniu do oceny własności ochronnych warstewek konwersyjnych oraz odporności korozyjnej metali są stosunkowo łagodne i w związku z tym długotrwałe. Próby te są stosowane na ogół jedynie dla stwierdzenia wpływu wilgotnej atmosfery na powierzchniowe zmiany (plamy i naloty korozyjne) konwersyjnych warstewek na metalach. Autorzy, po stwierdzeniu takich zmian na powierzchni warstewek siarczkowych i określeniu zależności intensywności ich powstawania od grubości tych powłok, przegrali po 20 cyklach badania klimatyczne. Dalsze próby nie wniosłyby bowiem nowych spostrzeżeń.

Należy krytycznie rozważyć również wyniki przyspieszonych badań korozyjnych w kontrolowanej atmosferze dwutlenku siarki. Jak już zaznaczono, przedmioty z brązu pokryte woskiem w naturalnych warunkach atmosferycznych, również w atmosferze przemysłowej, są bardziej odporne na korozję atmosferyczną niż bez warstewki wosku. W przyspieszonych badaniach korozyjnych w atmosferze dwutlenku siarki okazało się, że wszystkie warstewki konwersyjne — tak tlenkowe, jak i siarczkowe — bez warstewki wosku mikrokrystalicznego zachowują się lepiej niż pokryte woskiem. Należy jednak zaznaczyć, że przyspieszone badania korozyjne w kontrolowanej atmosferze dwutlenku siarki są stosunkowo ostrą próbą odporności korozyjnej tworzyw metalowych i stosowane są na ogół do badania odporności korozyjnej powłok galwanicznych (zwłaszcza cynkowych i kadmowych) na stali. Jak okazuje się, badania te były zbyt agresywne w odniesieniu do powłok konwersyjnych na miedzi, zwłaszcza pokrytych dodatkową warstwą wosku mikrokrystalicznego.

Zgodnie z założeniem, przy doborze określonej metody przyspieszonych badań korozyjnych winno się kierować odpowiednimi wytycznymi, z których najważniejsza jest ta, by uzyskane wyniki były porównywalne z korozją atmosferyczną, by miały określoną korelację z wynikami badań w warunkach naturalnych. Zastosowana metoda badania szybkości korozji w kontrolowanej atmosferze dwutlenku siarki nie jest porównywalna z warunkami naturalnymi w odniesieniu do powłok konwersyjnych, niemniej jednak w wyniku tych ostrych badań można było stwierdzić, że warstewki tlenkowe w każdym wypadku zachowują się nieco lepiej niż warstewki siarczkowe.

## PODSUMOWANIE

1. W wyniku przeprowadzonych badań porównawczych odporności korozyjnej tlenkowych i siarczkowych warstewek konwersyjnych wytworzonych na miedzi stwierdzono, że niezależnie od przyspieszonej metody badania odporności korozyjnej tych warstewek powłoki tlenkowe są bardziej odporne na korozję niż powłoki siarczkowe.
2. Stosunkowo wysoką odporność korozyjną warstewek

tlenkowych wytworzonych na miedzi i jej stopach przypisać można ich dużej szczelności, co związane może być z tym, że stosunek objętości molowej tlenku miedziawego i miedziowego do objętości molowej miedzi metalicznej jest większy od jedności ( $V_{\text{tlenek}}/V_{\text{metal}} > 1$ ), nie przekracza natomiast dwóch ( $V_{\text{tlenek}}/V_{\text{metal}} < 2$ ).

doc. dr Jan Socha  
mgr Sławomir Safarzyński  
Instytut Mechaniki Precyzyjnej  
Warszawa

## CORROSIVE RESISTANCE OF DECORATIVE PROTECTIVE COATS (PATINA) FORMED ON COPPER AND ITS ALLOYS (BRONZE AND BRASS)

On the basis of comparative studies carried out by the authors of the present article on a corrosive resistance of oxide and sulfide conversive coatings formed on copper it has been found out that irrespective of the accelerated method of examining the corrosive resistance of the coatings, oxide coats are more resistant to cor-

rosion than sulfide ones. This high resistance should be ascribed to a high density of sulfide coatings. In the author's view this may be related to the fact that the ratio of the molar volume of cuprous and cupric oxide to the molar volume of metallic copper is bigger than the unit but it does not exceed two.

## UWAGI NA TEMAT WYKORZYSTANIA TELEWIZJI PRZEWODOWEJ W OBSERWACJI OBRAZÓW

W związku z komunikatem, jaki ukazał się w „Ochronie zabytków” nr 2-1979 nasuwają się nam następujące uwagi:

1. Wykorzystanie telewizji do badań w podczerwieni, jak również prace nad zastosowaniem tego promieniowania do badań dzieł sztuki są znane od dawna. Wystarczy przytoczyć pracę zamieszczoną w „Studies in Conservation”<sup>1</sup> czy przeglądowy artykuł<sup>2</sup> i wyjaśnienie do niego „Maltechnik-Restauro”.<sup>3</sup>

2. W niektórych rozwiązaniach infraskopu przetwornik do podczerwieni stanowi samodzielną, nie połączoną na stałe z mikroskopem część. W takim przypadku przetwornik ten można łatwo zaadaptować do obiektu fotograficznego, dzięki czemu można wygodnie oglądać każdy obiekt, bez względu na jego format.

Umieszczając zaś mikroskop na odpowiednim statywie można za jego pomocą oglądać dowolny fragment obiektu — a nie tylko jego obrzeża.

3. Pominięcie w publikacji danych dotyczących zakresu spektralnej czułości kamery stwarza wątpliwości co do jej przydatności do badań w podczerwieni. Wątpliwości te powstają w kontekście wymienionych wyżej prac<sup>4</sup>, z których wynika, że kamera rejestrująca obrazy w podczerwieni wyposażona jest w specjalną lampę analizu-

jącą — vidicon, której warstwa światłoczuła reaguje na ten zakres widma (podczerwień).

Dodać może należy, że zastosowanie kamery telewizyjnej do badań w podczerwieni powstało w związku z możliwością powiększenia zakresu czułości spektralnej w kierunku dalekiej podczerwieni, jednakże przy zastosowaniu odpowiednich vidiconów. Dla przykładu materiały fotograficzne dostępne w Polsce (płyty ORWO I 1050) mają zakres spektralnej czułości do 1050 nm, przetwornik mikroskopu „minfra” (w publ. zwanego infraskopem) — do 1200 nm, kamery telewizyjne wyposażone w odpowiednią lampę analizującą do 2500 nm.

4. W pracy nie wspomniano o możliwości ujawnienia tzw. rysunku autorskiego — jest to bardzo ważny element w badaniach niektórych obrazów. Decydującą rolę odgrywa tutaj zakres spektralnej czułości stosowanej metody.

5. Ilustracje wymagałyby, naszym zdaniem, innego doboru. Np. sześć zdjęć z monitora przedstawia ten sam fragment malowidła, prawdopodobnie współczesnego, oglądany w różnych rodzajach oświetlenia. Nie informują one jednak, jakie dane o obiekcie można na ich podstawie uzyskać. Być może dodanie szerszego komentarza do opisu nie nasunęłoby tych wątpliwości.

<sup>1</sup> J. R. J. van Asperen de Boer, *Reflectography of paintings using an infrared vidicon television system*, „Studies in Conservation”, 14, 3, 1969.

<sup>2</sup> K. Nicolaus, *Infrarotuntersuchung von Gemalden*, „Maltechnik-Restauro”, 2, 1976.

<sup>3</sup> M. Koller, F. Mairinger, *Bemerkungen zur Infrarotuntersuchung von Malereien*, „Maltechnik-Restauro”, 1, 1977.

<sup>4</sup> J. R. J. van Asperen de Boer, op. cit., oraz K. Nicolaus, op. cit.