

# Jan Socha, Sławomir Safarzyński, Marian Lesiak

---

## Wytwarzanie dekoracyjno-ochronnych warstewek tlenkowych na dużych obiektach w ekspozycji zewnętrznej : na przykładzie konserwacji części metalowych Kolumny Zygmunta w Warszawie

---

Ochrona Zabytków 32/3 (126), 208-220

---

1979

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 presents a program of tasks set for the Centre which is a continuation of activities of the Office for Research and Documentation of Historic Monuments in the voivodship of Gdańsk.

The program goes in three directions:

- spatial scope covering cultural landscape, town- and rural-planning and green planting,
- architecture and building as well as technical constructions,
- movable monuments.

The fundamental task of the Centre is to protect cultural landscape, i.e. historic land as a basic component of „the tradition of the place”. First studies in this field were undertaken in 1978. They were made use of in working out conservation guide lines for the plan of a local spatial development in the Gdańsk voivodship till 1995. The area of historic cultural landscape covers 30 per cent of the voivodship. Still, this form of spatial cultural heritage till the seventies had been left outside interests of the conservatory profession. Documentation and research works as well as recording and legislative operations carried out in the Centre will serve as a scientific-research background in all conservation works.

Tasks set in this field are as follows:

- With respect to the studies on the area of historic cultural landscape there exists a necessity to undertake comprehensive, interdisciplinary studies, which should result in a map of a full stock of examples of spatial cultural landscape, along with a valorization of cultural landscape.
- Studies on urban complexes in the region, on medieval prelocation towns in particular, urban settlements founded at the end of the 19th century and in the 1st half of the 20th cent. Of particular

importance is the emphasis put on problems of preserving an endangered integrity of the historic centre of Gdańsk within present fortifications.

— Studies will be carried out on the protection of rural complexes perceiving their chance of survival in enclaves of cultural landscape parks.

— The studies will also include parks and gardens, avenues and cemeteries.

— The register of building and architecture will be made complete; records to be made up and legislative tasks carried out at regularly; opinions, historic characteristics, scientific and conservatory documentation will — in the first place — be prepared for buildings meant for social use.

— Research works in the field of movable historic monuments will be aimed at a full recognition of their stock. Buildings will also be examined with regard to describing materials, techniques and the condition of their preservation in view of conservatory needs.

— The main task of Documentation Section will be to create a central catalogue covering collections of all archival materials concerning fields of interest and also to prepare a system of informative transformation of the data. „Teka Gdańska” will continue to appear.

— We shall also be interested in cooperation with abroad in the field of our statutory activities, with similar organizations in towns which are on close friendly terms with Gdańsk and especially with Leningrad.

— The above activities are to serve a full recognition of cultural circles, as this the base of the only proper protection and shaping of the human environment.

JAN SOCHA, SŁAWOMIR SAFARZYŃSKI, MARIAN LESIAK

## WYTWARZANIE DEKORACYJNO-OCHRONNYCH WARSTEWK TLENKOWYCH NA DUŻYCH OBIEKTACH W EKSPOZYCJI ZEWNĘTRZNEJ

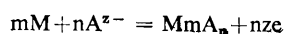
(NA PRZYKŁADZIE KONSERWACJI CZĘŚCI METALOWYCH KOLUMNY ZYGMUNTA W WARSZAWIE)

Kolumna Zygmunta III Wazy w Warszawie — podobnie jak inne pomniki warszawskie — podczas drugiej wojny światowej uległa zniszczeniu. W latach 1948—1949, w czasie odbudowy tego pomnika, odtworzono całkowicie niektóre jego elementy: szablę, krzyż, orły z girlandami oraz dwie tablice fundacyjne (od strony wschodniej i południowej). Wszystkie elementy metalowe oczyszczono i pokryto warstwą dekoracyjną typu siarczkowego. W trakcie konserwacji przeprowadzonej w 1977 r. usunięto korozję z części metalowych i wytworzono na ich powierzchni dekoracyjno-ochronną warstwę barwnych tlenków według nowej metody omówionej w artykule.

Na miedzi i jej stopach (wszelkiego rodzaju brązach i mosiądzach) można wytwarzać powłoki konwersyjne<sup>1</sup> zarówno o charakterze dekoracyjnym, jak i dekoracyjno-ochronnym.

Do powłok typowo dekoracyjnych można zaliczyć warstewki składające się z zasadowych związków miedziowych (zasadowych węglanów lub chlorków). Nie wydaje się, by miały one również charakter ochronny, tzn. by całkowicie hamowały dostęp agresywnych czynników korozyjnych atmosfery do metalu podłoża. Z drugiej jednak strony wiadomo, że powłoki te tworzą się w naturalnych warunkach atmosferycznych, w atmosferze

<sup>1</sup> Powłoką konwersyjną nazywa się taką powłokę, która w odpowiednio dobranym środowisku związków chemicznych tworzy się na powierzchni metalu według reakcji:



gdzie:

M — metal reagujący ze środowiskiem,

A — anion środowiska.

Tak więc proces tworzenia się powłoki konwersyjnej jest sztucznie wywołanym i kierowanym procesem korozji, w wyniku którego na powierzchni metalu tworzy się warstwa (praktycznie nierozpuszczalna w wodzie i środowisku wywołującym proces), ściśle związana z metalem o właściwościach izolatora elektrycznego. W skład powłoki konwersyjnej, w odróżnieniu od powłoki nałożonej np. na drodze galwanicznej wchodzi związek metalu, na którym ją wytworzono.

pozbawionej gazów przemysłowych, na podwarstwie składającej się z tlenków miedziawego i miedziowego. Podobnie jest przy wytwarzaniu zielonej warstwy patynowej<sup>2</sup> na drodze chemicznej czy elektrochemicznej. Tworzy się wtedy na ogół w początkowej fazie stosunkowo ścisła, bardzo cienka warstewka tlenkowa na powierzchni miedzi i jej stopów i dopiero w wilgotnym powietrzu (zawierającym np. CO<sub>2</sub>), w drugiej fazie reakcji, obserwuje się tworzenie zielonych warstw zasadowych związków miedziowych (np. zasadowego węglanu miedziowego). Przeważnie zielone powłoki konwersyjne, typowo dekoracyjne, wytwarza się chemicznie tylko na przedmiotach o charakterze artystycznym, które eksponowane są następnie w muzeach, salach wystawowych i w innych pomieszczeniach zamkniętych, suchych i wolnych od zanieczyszczeń.

Właściwymi warstewkami ochronnymi na miedzi i jej stopach są powłoki tlenkowe, wytwarzane w sposób naturalny, w atmosferze pozbawionej gazów przemysłowych, oraz w sposób sztuczny: elektrochemicznie — w wyniku anodowego utleniania powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów w gorących roztworach wodorotlenku sodowego, lub chemicznie — przez zanurzenie do gorącego roztworu wodorotlenku sodowego zawierającego związek utleniający.

W wypadku monumentalnych obiektów zabytkowych, np. pomników z brązu, nie można przeprowadzić elektrochemicznej czy chemicznej obróbki powierzchni tych obiektów w gorących roztworach alkaliów. Dotychczas ich konserwacja polegała na ogół na chemicznym traktowaniu metalowych powierzchni związkami siarki, przeważnie roztworami wielosiarczku<sup>3</sup>. Roztwory te nanoszono na powierzchnię obiektu pędzlami lub tamponami. Wytworzona w ten sposób warstewka siarczku miedziawego czy miedziowego mogła wprawdzie charakteryzować się dobrą kolorystyką, jednak jej właściwości fizykochemiczne nie były najlepsze. Przede wszystkim budziła zastrzeżenia jej przyczepność do metalu podłoża.

Warstewka związków siarki na pierwszym lub drugim stopniu utlenienia ma ponadto tendencję do dalszego utleniania z wytworzeniem stosunkowo luźnego osadu zasadowych siarczanów miedziowych. Z tych względów powłoki siarczkowe mogą być traktowane tylko jako powłoki dekoracyjne, a nie ochronne. Odporność korozyjną tych powłok starano się na ogół zwiększyć przez dodatkowe nałożenie warstewki związków organicznych, np. warstewki twardego wosku.

Autorzy badali możliwość wytwarzania ochronnych warstewek tlenkowych na dużych obiektach z brązu, eksponowanych zewnętrznie, przez zwilżanie powierzchni tych obiektów roztworami wodorotlenku sodowego z dodatkiem czynników utleniających. Pozytywne wyniki tych prac wykorzystali następnie przy opracowywaniu metody konserwacji części metalowych Kolumny Zygmunta III Wazy w Warszawie.

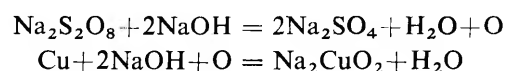
W warunkach naturalnych, w atmosferze pozbawionej gazów przemysłowych, produktów spalania węgla kamiennego i zanieczyszczeń produktami wytwarzanymi przez silniki spalinowe, na powierzchni przedmiotów z miedzi i jej stopów tworzy się cienka, barwna warstewka, składająca się głównie z tlenku miedziowego (CuO) z ewentualną mniejszą lub większą domieszką tlenku miedziawego (Cu<sub>2</sub>O). Warstewka ta, powstająca w sposób naturalny jako produkt reakcji miedzi lub jej stopów z otaczającą atmosferą, jest powłoką dekoracyjno-ochronną, tzn. oprócz efektu dekoracyjnego poprawia w wyraźnym stopniu właściwości antykorozyjne powierzchni przedmiotów.

Warstewki tlenkowe na miedzi i jej stopach wytwarzać można również w sposób sztuczny, chemicznie, w roztworze alkaliów z dodatkiem czynników utleniających. Na ogół konwersyjne powłoki tlenkowe na miedzi i jej stopach wytwarza się chemicznie w roztworze wodorotlenku sodowego (NaOH) z dodatkiem nadsiarczuanu potasowego (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) jako czynnika utleniającego.

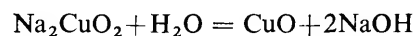
Istnieje wiele poglądów na temat mechanizmu tworzenia się tej warstewki w podanym roztworze. Najbardziej przyjętą się pogląd, że tworzenie się warstewki tlenkowej jest wynikiem krystalizacji tlenków z silnie przesyconego roztworu<sup>4</sup>. W związku z tym w pierwszym stadium powstawania powłoki następuje rozpuszczenie metalu aż do uzyskania przesyconego roztworu. Tworzące się w poszczególnych miejscach krystaliczne zarodki tlenków rozrastają się, tworząc bardziej lub mniej jednolitą powłokę i hamują lub całkowicie zatrzymują jej dalszy wzrost.

Tworzenie się powłoki tlenkowej podczas reakcji miedzi z roztworami alkaliów w obecności związków utleniających przebiegać może zatem w dwóch etapach:

— w pierwszym etapie powstaje związek o charakterze soli, w którym rolę tlenku kwasowego odgrywa tlenek miedziowy



— w drugim etapie związek ten rozkłada się z wydzielaniem tlenku miedziowego, który krystalizuje na powierzchni przedmiotu



(dla uproszczenia zapisu reakcji podano w niej tylko jeden rodzaj kationów — jony sodowe Na<sup>+</sup>).

Szybkość rozpuszczania się metalu w początkowym okresie utleniania jest największa, potem obniża się i po upływie krótkiego czasu (3—4 minuty od początku reakcji) przybiera wartość stałą dla danych warunków prowadzenia procesu.

i nie zniekształca wyglądu powierzchni zabytku, podkreśla natomiast plastyczność obiektu.

<sup>3</sup> Żółty wielosiarczek o wzorze Me<sub>2</sub>S<sub>x</sub> (gdzie x = od 2 do 5 i więcej) jest związkiem powstałym wskutek przyłączenia siarki do alkalicznego roztworu siarczku. Np. mieszaninę różnych wielosiarczków od (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>9</sub> otrzymuje się przez rozpuszczenie siarki w siarczku amonowym (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

<sup>4</sup> A. G. S a m a r c e w, *Okisdyje pokrytia na mietallach*, Izd. AN SSSR, 1944.

<sup>2</sup> W powszechnym rozumieniu patyna to przede wszystkim zielone warstwy nalotowe na obiektach z miedzi i jej stopów, głównie brązów eksponowanych zewnętrznie. Tego typu warstewki są również powłokami konwersyjnymi, bowiem w ich skład wchodzi związek metalu podłoża. Określając jednak ściślej pojęcie patyny, można stwierdzić, że patyna to nawarstwienia na miedzi i jej stopach (niekoniecznie barwy zielonej), odznaczające się zwartą budową, błyszczącą, o charakterze emalii. Powłoka taka ma wartości estetyczne

## WŁAŚCIWOŚCI KONWERSYJNYCH WARSTEWEK TLENKOWYCH NA MIEDZI I JEJ STOPACH

Warstewki tlenkowe na miedzi i jej stopach mogą mieć zabarwienie (w zależności od składu i grubości warstewki oraz od składu metalu podłoża) od żółtego, poprzez pomarańczowe, czerwone, fioletowe, brązowe, do czarnego<sup>5</sup>).

Grubość powłok tlenkowych wytworzonych chemicznie na miedzi i jej stopach w roztworze alkaliów z dodatkiem czynników utleniających nie przekracza zazwyczaj 2 mikrometrów, przy czym najlepsze antykorozyjne właściwości uzyskuje się przy formowaniu powłoki do grubości 1,2 mikrometra.

Właściwie wytworzona powłoka tlenkowa na miedzi i jej stopach ma lepsze własności mechaniczne niż sam metal. Uwarunkowane jest to jej dobrym związaniem się (przyczepnością) z metalem podłoża. W wypadku słabego związania się powłoki z podłożem naprężenia wewnętrzne, powstające np. pod wpływem nagłych zmian temperaturowych, mogą spowodować mechaniczne jej przerwanie i dostęp agresywnych czynników atmosferycznych do podłoża metalu chronionego. Czynnikiem decydującym o trwałości przyczepności powłoki tlenkowej do metalu podłoża jest podobieństwo struktury krystalicznej tlenku i metali. W czasie narastania powłoki tlenkowej następuje zmiana struktury krystalicznej warstwy wierzchniej metalu. Prawdopodobnie prowadzony proces formowania powłoki tlenkowej polega więc na dążeniu do tego, by te zmiany były jak najmniejsze. Dla miedzi, a również i jej stopów, gdy ilości składników w stopie nie przekraczają: cyny — 16, cynku — 39 i ołowiu — 33%, stwierdzono<sup>6</sup> krystalizację stopu miedzi w układzie regularnym (sześciennym) (il. 1). Z tlenków miedzi, tlenek miedziawy ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) krystalizuje w układzie regularnym, natomiast tlenek miedziowy ( $\text{CuO}$ ) — w układzie jednoskośnym

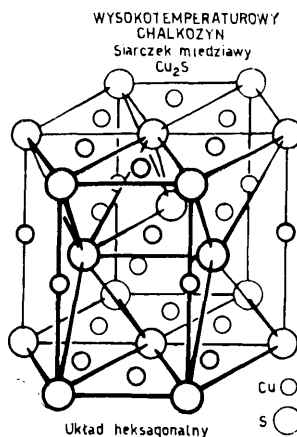
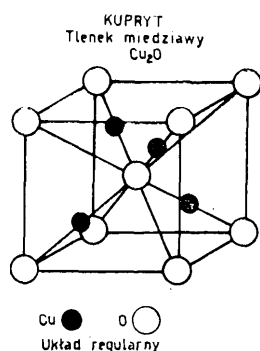
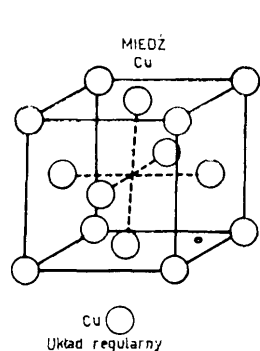
Tabela 1. Skład i budowa związków chemicznych stanowiących warstewki ochronne i dekoracyjne na miedzi i jej stopach

Table 1. Composition and structure of chemical compounds making protective and decorative layers on copper and its alloys

Minerał	Wzór chemiczny	Układ krystalograficzny
miedź, stopy miedzi	Cu	regularny
azuryt	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	jednoskośny
antleryt	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	rombowy
akamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	rombowy
paratakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	trójskośny
botalakit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	rombowy
brochantyt	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	jednoskośny
digenit	$\text{Cu}_2\text{-}_3\text{S}$	regularny
kowelin	CuS	heksagonalny
kupryt	$\text{Cu}_2\text{O}$	regularny
malachit	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	jednoskośny
tenoryt	CuO	jednoskośny
chalkozyn	$\text{Cu}_2\text{S}$	rombowy

kowych tego metalu w naturalnych warunkach atmosferycznych. Trwałość tlenku miedziawego w tym wypadku wynika m.in. z tego, że jego objętość właściwa nieznacznie tylko różni się od objętości właściwej metalu<sup>7</sup>. Im bliższa jedności jest wielkość stosunku objętości właściwej tlenku metalu do objętości właściwej samego metalu, tym większa jest trwałość powłoki tlenkowej; z tab. 2 widać, że spośród kilku metali wartość ta jest najmniejsza właśnie dla miedzi.

Oczywiście wymagana jest również odporność na korozję samej powłoki tlenkowej, powstałej na miedzi i jej stopach.



1. Struktura (sieć przestrzenna) miedzi i struktury cząsteczkowe tlenku miedziawego ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) i siarczku miedziawego ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )

1. Structure of copper and particle structures of cuprous oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) and cuprous sulphate ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )

(tab. 1). Można oczekiwać zatem, że lepszą przyczepność do metalu podłoża z tych dwóch rodzajów tlenków będzie miał tlenek miedziawy, krystalizujący w identycznej sieci przestrzennej co miedź i jej stopy, bogate w ten metal. Badania odporności na korozję przedmiotów z miedzi i jej stopów wykazały niezwykłą odporność powłok tlen-

Cenną właściwością tlenkowych powłok konwersyjnych wytwarzanych na miedzi i jej stopach jest również ich wysoka twardość. Wiadomo bowiem, że prawidłowo wytworzona warstewka konwersyjna winna charakteryzować się podwyższoną odpornością mechaniczną w stosunku do metalu podłoża ze względu na mechaniczne

<sup>5</sup> Tlenek miedziawy ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) ma zabarwienie od żółtego do brązowego, tlenek miedziowy ( $\text{CuO}$ ) — od brązowego do czarnego.

<sup>6</sup> M. K. Kalisz, *Jestestwienytje zaszczytne plenki na miednych*

*splawach*, Izd. Miatallurgia, 1971.

<sup>7</sup> L. I. K a d a n i e r, *Zaszczytne plenki na mietallach*, Izd. Charkowskij Gosudarstwiennyj Uniwersitet, 1956.

Tabela 2. Stosunek objętości właściwej tlenku do objętości właściwej metalu dla kilku materiałów

Table 2. Ratio of oxygen's specific volume to specific volume of some metals

Tlenek	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O	ZnO	MgO
$\frac{V_{\text{tlenek}}}{V_{\text{metal}}}$	2,16	2,03	1,7	1,57	0,79

oddziaływanie otaczającej atmosfery (kurz), a podwyższona twardość może być w pewnym stopniu odpowiednikiem odporności na ścieranie. W tab. 3 przedstawiono mikrotwardości<sup>8</sup> w skali Vickersa typowych związków wchodzących w skład warstewek konwersyjnych na miedzi. Najwyższą twardością charakteryzuje się warstewka zbudowana z tlenków miedzi, której średnia wartość wynosi 145 HV, a w niektórych wypadkach osiągać może wartości dochodzące nawet do 235 HV. Najniższą wartość twardości ma warstewka siarczku miedziowego, która została wytworzona na drodze chemicznej. Badania tej warstewki (CuS) po upływie 5—6 lat eksploatacji w na-

Tabela 3. Mikrotwardość miedzi, brązu i mosiądzu oraz konwersyjnych warstewek naturalnych i sztucznych wytworzonych na tych metalach

Table 3. Microstrenth of copper, bronze and brass and conversional natural and artificial coatings formed on them

Rodzaj materiału	Mikrotwardość, HV kG/mm <sup>2</sup>
Miedź	73
Brąz	91
Mosiądz	121
Czarna warstewka naturalna	91
Zielona warstewka naturalna	46—115
Tlenek miedziowy	120—235
Siarczek miedziowy	29—30

turalnych warunkach atmosferycznych wykazały, że twardość jej spadła po upływie tego czasu z 20—32 do 12—14 HV.

Miedź oraz jej stopy charakteryzują się następującymi wartościami mikrotwardości: miedź — 73, brąz — 91, mosiądz — 121 HV.

Warstewka tlenkowa wytworzona na tych metalach jest zatem znacznie twardsza od metalu podłoża.

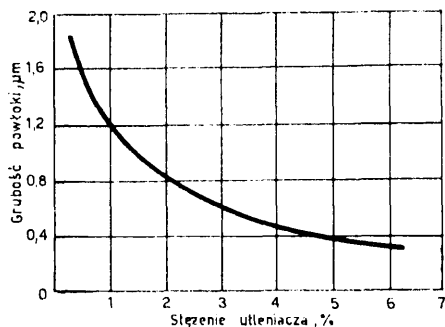
Z tab. 3. widać również, że warstewki konwersyjne wytworzone ze związków siarczkowych, ze względu na ich bardzo małą odporność mechaniczną i chemiczną, nie mogą być trwałe w normalnych warunkach atmosferycznych, w ekspozycji zewnętrznej.

W wielu wypadkach wytworzone na przedmiotach z miedzi lub jej stopów tlenkowe warstewki ochronne są jed-

nocześnie warstewkami ochronno-dekoracyjnymi wtedy, gdy uzyskany kolor powłoki mieści się w skali barw charakterystycznych dla tych powłok, tj. od jasno- do ciemnobrązowej, a nawet czarnej (w wypadku czystej miedzi).

## WYTWARZANIE WARSTEWK TLENKOWYCH NA MIEDZI I JEJ STOPACH W WODNYCH ROZTWORACH ALKALIÓW

Tlenkowe warstewki konwersyjne na miedzi i jej stopach wytwarza się chemicznie w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego (NaOH) z dodatkiem nadsiarczuanu potasowego (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) jako czynnika utleniającego. Ten ostatni związek jest dość nietrwały w warunkach procesu i znaczna jego część rozkłada się z wydzielaniem tlenu. Intensywność rozkładu uzależniona jest od temperatury, stężenia wodorotlenku sodowego w roztworze oraz zawartości stałego tlenu miedziowego w roztworze i na dnie wanny. W 5-procentowym roztworze NaOH na przykład i w temperaturze roztworu 50°C stężenie jego zmienia się nieznacznie; w temperaturze 65°C już po upływie 5 godzin rozkłada się połowa utleniacza, a w temperaturze 80°C po upływie 3 godzin pozostaje w roztworze już tylko 1,5% początkowego stężenia K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>9</sup>.



2. Wpływ czynnika utleniającego w alkalicznym roztworze do wytwarzania powłok tlenkowych na miedzi na grubość tych powłok. Roztwór zawiera 5% NaOH; temperatura kąpeli 65°C

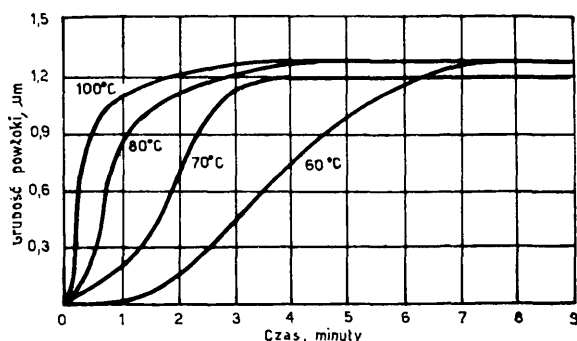
2. Effects of an oxidizing agent in an alkaline solution for the production of oxide coatings on copper on thickness of the coatings. The solution contains 5% NaOH; bath temperature 65°C

Wzajemny stosunek stężeń obu składników kąpeli, tj. wodorotlenku sodowego i nadsiarczuanu potasowego, oraz temperatura odgrywają bardzo ważną rolę w procesie formowania się warstewki tlenków na miedzi i jej stopach. Wraz ze zwiększeniem stężenia utleniacza w kąpeli zmniejsza się grubość powłoki tlenkowej (il. 2) oraz ilość metalu rozpuszczającego się podczas procesu utleniania (pasywowanie powierzchni miedzi). Jednakże grubsze powłoki tworzące się przy mniejszych stężeniach utleniacza są kruche i wrażliwe na udary mechaniczne. Optymalne stężenie nadsiarczuanu potasowego mieści się w granicach 1—1,5%. Zwiększenie stężenia alkaliów w kąpeli prowadzi do zwiększenia grubości pokrycia i ilości rozpuszczonego metalu, a także do zwiększenia szybkości rozkładu utleniacza. Zbyt małe stężenie utleniacza natomiast powoduje tworzenie się zielonkawych

żeniem poniżej 1 kG.

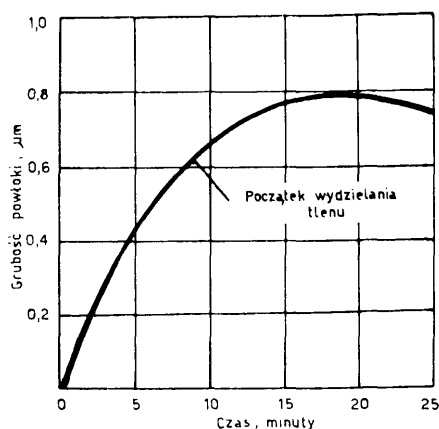
<sup>9</sup> W. J. Łajner, N. T. Kudriawcew, *Podstawy galwanostegii*, PWT, Warszawa 1960.

<sup>8</sup> Mikrotwardością nazywa się próbę twardości prowadzoną pod małym obciążeniem. Przyjęło się określenie, że mikrotwardością nazywa się taką próbę twardości, która zostaje dokonana pod obciąż-



3. Narastanie powłoki tlenkowej na miedzi w roztworze zawierającym 5% NaOH, 1%  $K_2S_2O_8$  w zależności od temperatury prowadzenia procesu

3. Formation of an oxide coating on copper in the solution containing 5% NaOH, 1%  $K_2S_2O_8$  depending on the temperature of the process



4. Narastanie powłoki tlenkowej na mosiądku w roztworze zawierającym 5% NaOH i 1%  $K_2S_2O_8$ ; temperatura roztworu 60°C

4. Formation of oxide coating on brass in the solution containing 5% NaOH and 1%  $K_2S_2O_8$ ; temp. of the solution 60°C

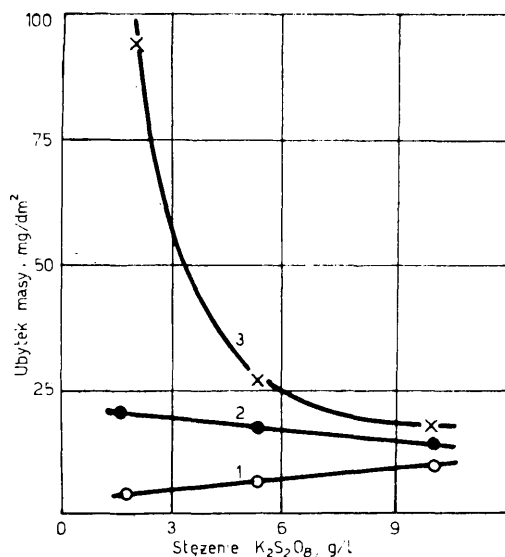
lub szarych powłok o złej jakości. Z kolei podwyższenie temperatury powoduje gwałtowny wzrost szybkości tworzenia się powłoki tlenkowej (il. 3), z równoczesnym zwiększeniem szybkości rozpuszczania się miedzi, przechodzącej do roztworu, i szybkości rozkładu utleniacza.

Do wytwarzania warstwek tlenkowych na miedzi i jej stopach stosować można kąpiel o następującym składzie: wodorotlenek sodowy (NaOH) — 45—50 g/l, nadsiarczan potasowy ( $K_2S_2O_8$ ) — 5—20 g/l, przy czym optymalna zawartość  $K_2S_2O_8$  w temperaturze kąpeli 60—65°C wynosi 10—12 g/l; czas obróbki w tych warunkach — około 5 minut. Stopy miedzi o zawartości Cu powyżej 85% można utleniać w tych samych alkalicznych kąpielach z dodatkiem nadsiarczanu potasowego, przy zachowaniu tych samych warunków prowadzenia procesu. Stopy uboższe w miedź, o zawartości 30—40% cynku, utlenia się w roztworze o zmniejszonym stężeniu utleniacza. Można w tym celu stosować kąpiel o następującym składzie: wodorotlenek sodowy (NaOH) — 45—50 g/l, nadsiarczan potasowy ( $K_2S_2O_8$ ) — 7,5 g/l. Czas obróbki w temperaturze 60—65°C jest dłuższy i wynosi około 20 minut. Charakterystyczne w tym wypadku jest to, że po utworzeniu się na mosiądku powłoki tlenkowej o określonej grubości na powierzchni przedmiotu zaczyna wydzielać się tlen (il. 4).

## WYTWARZANIE WARSTWEK TLENKOWYCH NA MIEDZI I JEJ STOPACH PRZEZ ZWILŻANIE POWIERZCHNI TYCH METALI ROZTWOREM ALKALIÓW

Metoda wytwarzania warstwek tlenkowych na miedzi i jej stopach w wodnym roztworze alkaliów z dodatkiem związków utleniających nadaje się z powodzeniem do barwienia przedmiotów o stosunkowo niewielkich rozmiarach, które można poddawać obróbce utleniającej przez zanurzenie ich w kąpeli. Nie stosowano jej natomiast do wytwarzania powłok tlenkowych na obiektach monumentalnych, np. na pomnikach w ekspozycji zewnętrznej. Autorzy, rozważając możliwość wytwarzania powłok tlenkowych w temperaturze otoczenia na stopach miedzi (brązach) przez zwilżanie powierzchni obiektów z tych metali roztworami alkaliów z dodatkiem związków utleniających, przeprowadzili badania szybkości powstawania w temperaturze otoczenia powłok tlenkowych na miedzi dla różnych składów roztworu utleniającego (tab. 4). Z tab. 4 widać, że w roztworze o stężeniu 25 g/l wodorotlenku sodowego i od 2 do 10 g/l związku utleniającego ( $K_2S_2O_8$ ) nie otrzymuje się powłok o zadowalającej jakości. Jest to przypuszczalnie spowodowane przewagą procesu rozpuszczania miedzi nad procesem wytwarzania powłoki tlenkowej. Podwyższenie stężenia wodorotlenku sodowego do wartości 50 g/l, przy utrzymaniu stężenia  $K_2S_2O_8$  na poprzednim poziomie, prowadzi do otrzymania dobrych powłok, powoduje jednak zwiększenie ilości rozpuszczonej miedzi. Dalsze zwiększanie stężenia wodorotlenku sodowego przyspiesza proces rozpuszczania miedzi i, gdy w kąpeli jest za mało związku utleniającego (2 g/l), nie obserwuje się w ogóle wytwarzania powłoki tlenkowej.

Wpływ stężenia wodorotlenku sodowego i związku utleniającego ( $K_2S_2O_8$ ) na szybkość procesu rozpuszczania miedzi (procesu konkurencyjnego do procesu wytwarza-



5. Wpływ stężenia związku utleniającego ( $K_2S_2O_8$ ) w alkalicznym roztworze do chemicznego wytwarzania powłok tlenkowych na ilość rozpuszczonej miedzi podczas formowania tych powłok. Temperatura pokojowa; stężenie NaOH w kąpeli: 1 — 25 g/l, 2 — 50 g/l, 3 — 75 g/l

5. Effects of the concentration of an oxidizing agent ( $K_2S_2O_8$ ) in an alkaline solution for the production of oxide coating on the quantity of copper dissolved during the formation of coatings. Room temperature, concentrations of NaOH in the baths: 1—25 g/l, 2—50 g/l, 3—75 g/l

Tabela 4. Szybkość tworzenia się warstewki tlenkowej na miedzi w zależności od stężenia wodorotlenku sodowego i nadsiaczanu potasowego w kąpeli do chemicznego utleniania

Table 4. Time of forming an oxide coating on copper depending on the concentration of sodium hydroxide and potassium persulphate in the bath for chemical oxidation

Lp.	Stężenie wodorotlenku sodowego w g/l	Stężenie nadsiaczanu potasowego w g/l	Iloraz stężeń	Jakość powłoki	Ubytek masy w mg/dm <sup>2</sup>	Względna grubość powłoki w %	Uwagi
1	25	2	12,5	o	5,6	24	
2	25	5	5,0	o	7,7	12	
3	25	10	2,5	o	9,7	16	
4	50	2	25,0	+	20,4	100	
5	50	5	10,0	+	18,5	36	
6	50	10	5,0	+	9,3	10	
7	75	2	37,5	—	114,8	4	
8	75	5	15,0	+	22,2	60	
9	75	10	7,5	+	14,8	36	

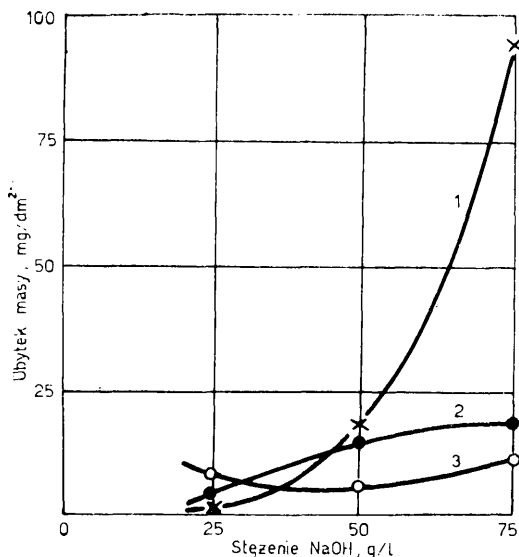
Jakość powłoki tlenkowej oceniano według trójstopniowej skali jakości: — brak powłoki, obecność tlenku miedziawego, powłoka niejednorodna, o pasmowo wzgl. punktowo brak powłoki, powłoka o brązowym odcieniu, + powłoka dobrej jakości.

Względną grubość powłoki odnoszono do najgrubszego uzyskanego pokrycia (100%).  
Pomiary wykonano metodą izotopową.  
Czas przetrzymywania próbek w roztworze — 24 godziny.  
Temperatura roztworu 25°C.

nia warstewki tlenkowej) przedstawiono graficznie na il. 5—10.

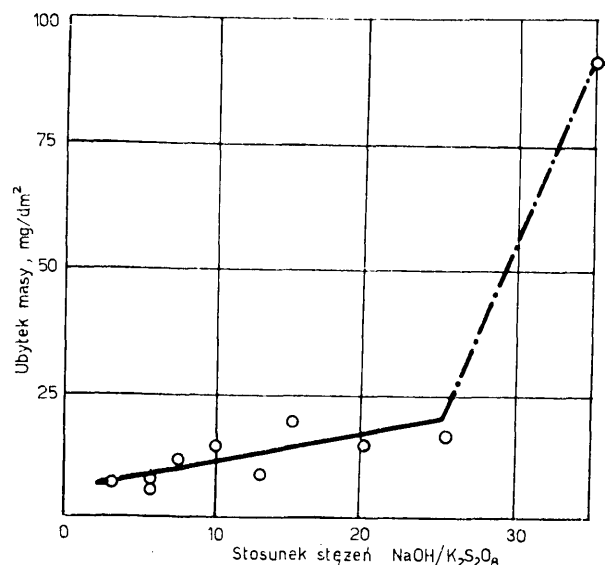
Wraz ze wzrostem stężenia czynnika utleniającego do wytwarzania warstewek tlenkowych na miedzi, w zakresie stężeń wodorotlenku sodowego, przy których otrzymuje się dobrej jakości powłoki (50 i 75 g/l), maleje ilość rozpuszczonej miedzi (il. 5). W wypadku zwiększania stężenia wodorotlenku sodowego (il. 6), niezależnie od ilości czynnika utleniającego w kąpeli, zwiększa się ilość rozpuszczonej miedzi. W optymalnym zakresie stężeń czyn-

nika utleniającego (od 5 do 10 g/l) wzrost ten jest jednak nieznaczny. Wraz ze zwiększeniem utleniacza, przy optymalnym stężeniu wodorotlenku sodowego (50 g/l) w roztworze, zmniejsza się grubość powłoki tlenkowej (tab. 4) oraz ilość metalu rozpuszczającego się podczas utleniania. Taki wpływ utleniacza może być wytłumaczony tym, że wraz ze wzrostem stężenia  $K_2S_2O_8$  przy powierzchni przedmiotów poddawanych obróbce utleniania tworzą się bardzo przesycone roztwory  $K_2CuO_2$ , tj. duża ilość zarodków  $CuO$ , w miarę jednak zwiększania ilości zarodków na jednostkę powierzchni szybciej łączą się one w jednolitą powłokę i następuje hamowanie jej dalszego wzrostu.



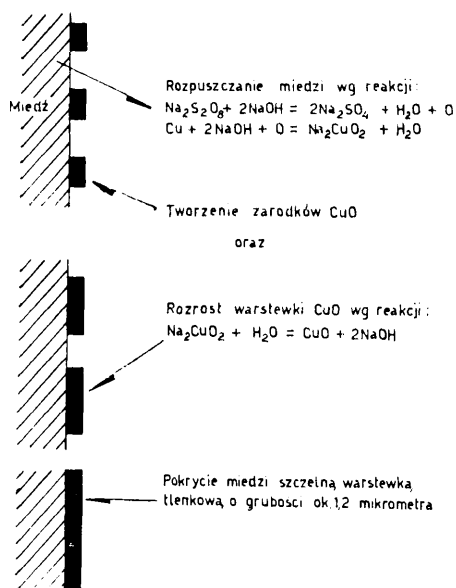
6. Zależność ilości rozpuszczonej miedzi w czasie formowania się powłoki tlenkowej na tym metalu od stężenia wodorotlenku sodowego w roztworze do wytwarzania powłok tlenkowych. Temperatura pokojowa; stężenie  $K_2S_2O_8$  w roztworze: 1 — 2 g/l, 2 — 5 g/l, 3 — 10 g/l

6. Dependence of the quantity of copper dissolved during the formation of oxide coatings on the metal and the concentration of sodium hydroxide in the solution for the production of oxide coatings. Room temperature;  $K_2S_2O_8$  concentration in the solution: 1—2 g/l, 2—5 g/l, 3—10 g/l



7. Zależność ubytku w czasie formowania się powłoki tlenkowej na tym metalu od stosunku stężeń wodorotlenku sodowego i związku utleniającego ( $K_2S_2O_8$ ) w roztworze do wytwarzania powłok tlenkowych; temperatura pokojowa

7. Dependence of copper loss during the formation of an oxide coating on the concentration of sodium hydroxide and oxidizing agent ( $K_2S_2O_8$ ) in the solution; room temperature

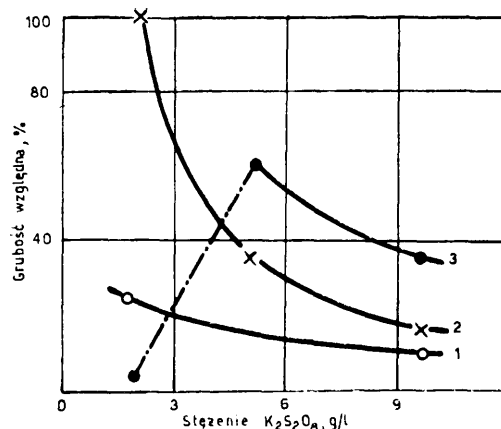


8. Mechanizm tworzenia się warstewki tlenkowej na miedzi  
 8. Mode of the formation of an oxide coating on copper

Najbardziej widoczny wpływ obu składników kąpieli do wytwarzania powłok tlenkowych na miedzi i jej stopach, tj. stężenia wodorotlenku sodowego i nadsiarczanu potasowego, na ilość rozpuszczającej się miedzi podczas procesu utleniania oraz na grubość wytwarzanej warstewki tlenkowej obserwuje się wtedy, gdy wprowadzi się pojęcie ilorazu stężeń wodorotlenku sodowego i związku utleniającego (il. 7).

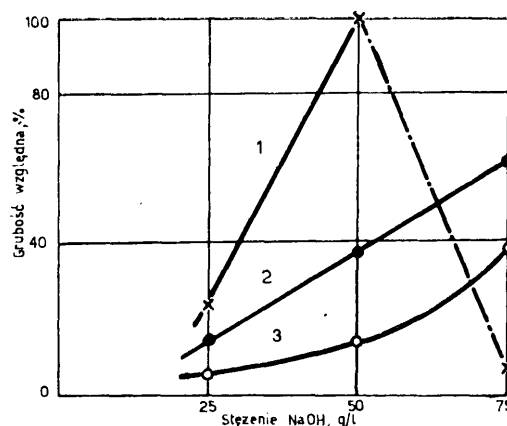
Konkurencyjnym procesem do procesu rozpuszczania miedzi jest powstawanie powłoki tlenkowej (il. 8). Określenie szybkości obu procesów, tj. rozpuszczania miedzi i tworzenia warstewki tlenkowej, pozwala przewidywać jakość otrzymywanych powłok. Wypadkową działania tych procesów jest bowiem grubość powstającej powłoki. Pomiar grubości powłoki tlenkowej można wykonać np. metodą izotopową (beta-odbiciową). Niezbędne jednak w tym celu są dokładne wzorce grubości powłok, umożliwiające określenie bezwzględnej ich grubości, np. w mikrometrach. Można określać również względną grubość powłoki tlenkowej, odnosząc otrzymane wartości np. do najgrubszego otrzymanego pokrycia, które przyjęto jako 100%. Według tak zdefiniowanej skali grubości powłok tlenkowych wykonano pomiary grubości powłok wytworzonych chemicznie na miedzi w zależności od stężenia wodorotlenku sodowego i związku utleniającego w roztworze do wytwarzania tych powłok. Jak widać z il. 9 wzrost stężenia czynnika utleniającego w roztworze powoduje zmniejszenie grubości wytwarzanej w tym roztworze powłoki tlenkowej, przy jednoczesnym zmniejszeniu ilości rozpuszczonego metalu. Wzrost stężenia wodorotlenku sodowego powoduje natomiast zwiększenie grubości otrzymywanej powłoki tlenkowej (il. 10). Jedynie dla stężenia związku utleniającego 2 g/l w kąpieli mającej stężenie wodorotlenku sodowego 50 g/l obserwuje się gwałtowne zahamowanie procesu wytwarzania powłoki tlenkowej.

Porównując jednocześnie wpływ obu składników na grubość wytwarzanej warstewki tlenkowej, widać wyraźnie (il. 11), że wraz ze wzrostem ilorazu stężeń wodorotlenku sodowego i związku utleniającego następuje liniowy wzrost grubości tej warstewki, a po przekroczeniu war-



9. Względna grubość powłoki tlenkowej, wytworzonej na miedzi, w zależności od stężenia związku utleniającego w roztworze do wytwarzania powłok tlenkowych. Temperatura pokojowa; stężenie NaOH w kąpieli: 1 — 25 g/l, 2 — 50 g/l, 3 — 75 g/l

9. Relative thickness of an oxide coating produced on the surface of copper, depending on the concentration of the oxidizing compound in the solution for the production of oxide coatings. Room temperature; NaOH concentration in the bath: 1—25 g/l, 2—50 g/l, 3—75 g/l



10. Względna grubość powłoki tlenkowej, wytworzonej na miedzi, w zależności od stężenia wodorotlenku sodowego w roztworze do wytwarzania powłok tlenkowych. Temperatura pokojowa; stężenie  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  w kąpieli: 1 — 2 g/l, 2 — 5 g/l, 3 — 10 g/l

10. Relative thickness of an oxide coating produced on copper, depending on the concentration of sodium hydroxide in the solution for the production of oxide coatings. Room temperature; concentration of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  in the bath: 1—2 g/l, 2—5 g/l, 3—10 g/l

tości ilorazu 25 — gwałtowny spadek grubości powstającej warstwy. Zjawisko to można tłumaczyć tym, że do wartości ilorazu stężeń 25 przeważa w układzie proces powstawania warstewki tlenkowej nad procesem rozpuszczania miedzi, a po przekroczeniu wartości ilorazu 25 (duży nadmiar NaOH) gwałtownie wzrasta szybkość rozpuszczania miedzi.

Niezależnie od stosunku stężeń wodorotlenku sodowego i utleniacza, powstawaniu grubszych warstw tlenkowych towarzyszy zawsze znaczna ilość rozpuszczonego metalu. Wprowadzając jednak do roztworu, w którym wytwarza się powłoki tlenkowe, nieznaczne ilości inhibitora trawienia miedzi, jakim jest np. chlorek rtęciowy ( $\text{HgCl}_2$ ), można prawie 10-krotnie zmniejszyć ilość rozpuszczającego się metalu, przy zmniejszeniu grubości pokrycia tylko o 30% (tab. 5). Wprowadzając natomiast do roztworu słaby czynnik kompleksotwórczy miedzi, jakim jest np.



Tabela 5. Szybkość tworzenia się warstewki tlenkowej na miedzi w zależności od składu roztworu do wytwarzania tych powłok.

Table 5. Time of forming an oxide coating on copper depending on the composition of a solution for the production of coatings

Lp.	Stężenie		Czas stężenia	Dodatek	Jakość powłoki	Ubytek masy w mg/dm <sup>2</sup>	Względna gru- bość powłoki w %	Uwagi
	wodorotlenku sodowego w g/l	nadsiarczanu sodowego w g/l						
1	50	2	25	—	+	20,4	100	
2	50	5	10	—	+	18,5	36	
3	50	5	10	HgCl <sub>2</sub> 5 mg/l	+	1,85	24	
4	50	5	10	cytrynian potasowy 50 g/l	—	133,3	4	
5	50	5	10	HgCl <sub>2</sub> 5 mg/l cytrynian potasowy 50 g/l	—	niezauwa- żalny	12	

Jakość powłok oceniano według trójstopniowej skali jakości:

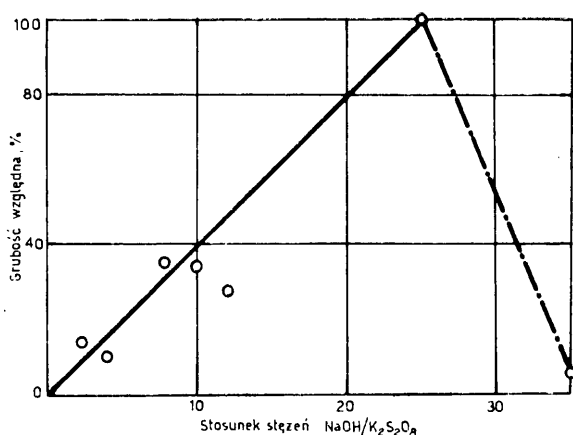
— brak powłoki, obecność tlenku miedziawego, powłoka niejednorodna,  
o pasmowo wzgl. punktowo brak powłoki, powłoka o brunatnym za-  
barwieniu,  
+ powłoka dobrej jakości.

Względną grubość powłoki odnoszono do najgrubszego uzyskanego  
pokrycia (100%).

Pomiary grubości wykonano metodą izotopową.

Czas przetrzymywania próbek w roztworze — 24 godziny.

Temperatura roztworu 25°C.



11. Zależność względnej grubości powłoki tlenkowej, wytworzonej na miedzi, od stosunku stężeń wodorotlenku sodowego i nadsiarczanu potasowego; temperatura pokojowa

11. Dependence of a relative thickness of an oxide coating, formed on copper, on the ratio of concentrations of sodium hydroxide and potassium persulfate; room temperature

cytrynian potasowy, zwiększa się 7-krotnie ilość rozpuszczającego się metalu, przy jednoczesnym 9-krotnym zmniejszeniu grubości warstwy tlenkowej (tab. 5). Dodatek HgCl<sub>2</sub> w tym ostatnim wypadku (roztworu do wytwarzania powłok tlenkowych z dodatkiem cytrynianu potasowego) zahamował wprawdzie proces rozpuszczania miedzi, jednak wytwarzane powłoki tlenkowe były niedostatecznej jakości technicznej (ze smugami i plamami).

Można ogólnie stwierdzić, że optymalny skład chemiczny roztworu do wytwarzania powłok tlenkowych na miedzi: wodorotlenek sodowy (NaOH) — 50 g/l, nadsiarczan potasowy (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) — 10 g/l, obowiązuje zarówno dla podwyższonych temperatur pracy tej kąpeli (60—65°C), jak i temperatury otoczenia, z tym że w temperaturze otoczenia proces formowania się warstewki tlenkowej trwa odpowiednio dłużej.

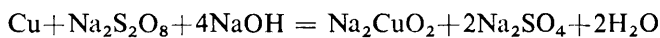
Stosując podany wyżej skład kąpeli autorzy badali możliwość wytwarzania powłok tlenkowych na dużych obiektach z brązu, eksponowanych zewnętrznie, przez zwilżanie powierzchni tych obiektów alkalicznym roztworem o takim składzie chemicznym. Wyniki przeprowadzonych prób można scharakteryzować w sposób następujący: roztwór wodorotlenku sodowego z dodatkiem utleniacza działa w sposób widoczny tylko w wypadku nawilżania powierzchni obiektu gorącym roztworem. Wilgotną warstewkę roztworu należy pozostawić do wyschnięcia i proces nawilżania powtórzyć wielokrotnie. W wyniku tej operacji na powierzchni obiektu (pomnika) tworzy się jednolita warstewka koloru jasnobrązowego z odcieniem zgniełej zieleni. Warstewka ta, z zainkludowanymi w niej produktami rozpuszczenia miedzi, powstającymi w czasie procesu formowania się warstewki tlenkowej, jest bardzo dobrze związana z metalem podłoża, nie ma jednak charakteru dekoracyjnego (nie stanowi „czystego” koloru). Dodatkowa operacja polegająca na szczotkowaniu miękką szczotką zwilżoną specjalnym roztworem do barwienia miedzi pozwoliła na wyekstrahowanie z tej warstewki zielonych produktów, nadając jej charakter dekoracyjny. Kolor wytworzonej w ten sposób warstewki można zmieniać w zależności od liczby stosowanych cykli w szerokiej granicach: od jasno- do ciemnobrązowego z odcieniem czarnym.

#### OMÓWIENIE NOWEJ METODY WYTWARZANIA DEKORACYJNO-OCHRONNYCH WARSTEWEK TLENKOWYCH NA DUŻYCH OBIEKTACH (POMNIKACH) W EKSPOZYCJI ZEWNĘTRZNEJ

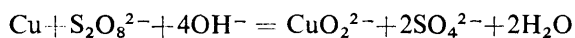
Można przypuszczać, że powłoka tlenowa wytworzona w sposób opisany wyżej, zapewne wielowarstwowa, ma charakter nie tylko dekoracyjny, ale również ochronny, bowiem mechanizm jej powstawania jest podobny do mechanizmu tworzenia się warstewek na miedzi i jej stopach w naturalnych warunkach atmosferycznych. Jak wiadomo, w tych warunkach tworzy się najpierw warstewka tlenku miedziawego, potem miedziowego (produkty utleniania miedzi gazowym tlenem znajdującym się w po-

wietru), natomiast zewnętrznie — warstewka produktów reakcji miedzi z pozostałymi gazami obecnymi w atmosferze (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> itp.).

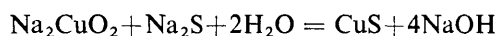
Można sądzić, że zainkludowanym produktem w tlenkowej warstewce wytworzonej w wyniku zwilżania powierzchni miedzi roztworem alkaliów z dodatkiem utleniacza jest wodorotlenek miedziowy, będący produktem rozpuszczalnym w środowisku silnie alkalicznym, zgodnie z jego amfoterycznym charakterem:



lub w zapisie jonowym:



Miedzian sodowy jest produktem rozpuszczalnym w alkalicznym środowisku, jakie stanowi warstwa cieczy, którą zwilżono powierzchnię miedzi. Warstwa ta wytworzyła na powierzchni metalu warstewkę tlenkową. W wypadku potraktowania warstewki tlenkowej z zainkludowanym miedzianem np. wodnym roztworem siarczku czy wielosiarczku:



miedzian zastąpiony zostaje czarnym siarczkiem miedziowym, w wyniku czego wyraźnie poprawia się kolorystyka warstewki konwersyjnej.

Po dokładnym przemyciu pokrycia składa się ono tylko z nierozpuszczalnych w wodzie produktów; stanowiąc zatem powinno warstewkę o dobrych właściwościach izolacyjnych, zapewniających ochronę przed penetracją do metalu podłoża agresywnych czynników korozyjnych. Do barwienia warstewki tlenkowej autorzy zastosowali lekko alkaliczny roztwór o składzie: wielosiarek sodowy (Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>) — 0,6 g/l, wodorotlenek sodowy (NaOH) — 0,3 g/l.

#### KONSERWACJA KOLUMNY ZYGMUNTA III WAZY W WARSZAWIE PRZY ZASTOSOWANIU NOWEJ METODY

Kolumna Zygmunta III Wazy była wielokrotnie poddawana zabiegom konserwatorskim. Przeprowadzono je w latach: 1793, 1810, 1855, 1863, 1887, 1948—1949 i po raz ostatni w roku 1977. Zabiegi te przyczyniły się do zmiany wyglądu poszczególnych elementów pomnika. Fragmenty metalowe, w tym posąg króla, głowica, baza i orły z festonami, były pierwotnie złocone metodą płatkową, napisy płyt fundacyjnych — metodą ogniową, natomiast ich tło miało barwę spatynowanego brązu. Złocenia te częściowo przetrwały do 1887 r., kiedy to „... wszystkie części brązowe obmyto i obskrobano i następnie oksydowano je na kolor vert-antique w celu zachowania starożytnego wyglądu pomnika”<sup>10</sup>. Należy przy-

<sup>10</sup> „Tygodnik Ilustrowany”, 1887.

<sup>11</sup> Różne były metody chemicznego barwienia miedzi i jej stopów. Przed wszystkim starano się uzyskać zielone zabarwienie wytwarzanej warstewki, zbliżonej swym wyglądem do patyny antycznej. Jeszcze w latach trzydziestych naszego wieku pisano: „Zabarwienie miedzi i jej stopów na kolor zielony ma imitować naturalną patynę, która jak wiadomo ma kolor jasnozielony. Zabarwienia zielone na miedzi, o ile mają dorównać patynie naturalnej, mają tę wadę, że wytworzenie ich trwa długo i jest połączone z trudnościami. Prawdziwie dobrej, zbliżonej do naturalnej patyny nie można osiągnąć żadną łatwą i prostą metodą, polegającą na zwilżaniu powierzchni roztworem patynującym. Zabarwienie zielone na miedzi — najbardziej zbliżone do naturalnej patyny — otrzymać można w sposób następujący: Przed-

puszczać, że ową patynę (o antycznej barwie zieleni) wytworzono za pomocą roztworu kwasu octowego<sup>11</sup>. Wykonawcą tego charakterystycznego dla dziewiętnastowiecznych restauracji pomników sposobu była firma Pawła Bitschana.

W czasie drugiej wojny światowej Kolumna Zygmunta III Wazy uległa zniszczeniu. Dlatego przy konserwacji tego pomnika w 1948 r. dodatkowym utrudnieniem była konieczność rekonstrukcji jego fragmentów bądź to zniszczonych, bądź też zagubionych. Odtworzono wtedy całkowicie krzyż, szablę, orły z girlandami oraz dwie tablice fundacyjne (od strony południowej i wschodniej). Ponadto wszystkie elementy metalowe oczyszczono mechanicznie i pokryto warstewką dekoracyjną — roztworem zawierającym w swym składzie siarczki<sup>12</sup>.

Przystępując do konserwacji pomnika w 1977 r. autorzy liczyli się z różnym stopniem zniszczenia elementów oryginalnych i rekonstruowanych w 1948 r.<sup>13</sup> Różnice te mogły wynikać z rodzaju użytego stopu, jakości przygotowania jego powierzchni przed wytworzeniem warstewki konwersyjnej oraz sposobu usuwania produktów korozji. Oczyszczenie mechaniczne usuwa wprawdzie warstwą patyny i częściowo produkty korozji, nie likwiduje jednak skutków korozji podosadowej, ukształtowanej w postaci warstwy o niejednakowej grubości. Z tego względu konieczne było przeprowadzenie analizy faktury powierzchniowej i struktury warstw przypowierzchniowych zarówno fragmentów nowych, jak i zachowanych do 1948 r. Do analizy pobrano próbki metalu i osadów powierzchniowych z szabli, krzyża, głowicy, figury króla oraz płyt fundacyjnych (wschodniej i północnej). Już porównanie faktur powierzchniowych fragmentu rekonstruowanego, np. figury króla, pozwoliło stwierdzić, że stopień zaawansowania procesu korozji był większy na elementach oryginalnych (il. 12). Na zdjęciu faktury powierzchniowej figury króla zaobserwowano duże, luźne kryształki i znaczną porowatość osadu. Barwa osadu była wyraźnie zielona. Na powierzchni szabli występował natomiast osad drobnziarnisty, zwarty, o zabarwieniu brązowoczarnym. Ocena faktur powierzchniowych nie odśloniła jednak w pełni stopnia zniszczenia poszczególnych fragmentów pomnika, spowodowanego agresywnym działaniem korozyjnym otaczającej atmosfery. Przemiana warstewki siarczkowej w siarczanową (zasadowy siarczan) była tylko jednym, ale nie jedynym, ogniwem procesu niszczenia obiektu. Równocześnie przebiegał w nim proces korozji podosadowej (pod powierzchnią warstewki konwersyjnej) i ten rodzaj korozji stanowił istotne zagrożenie dla pomnika. Wykonany szlif poprzeczny (zgląd metalograficzny) fragmentu powłoki wraz z metalem podłoża w sposób jednoznaczny pokazał skutki tego typu korozji. Na il. 13 widać osad powierzchniowy, sztucznie wytworzoną warstewkę konwersyjną, osad korozji pod-

mioty zwilżone 50-procentowym roztworem kwasu octowego, zawieszona się w szczelnej skrzyni, w której z marmuru i kwasu solnego lub węgla i kwasu octowego wydziela się kwas węglowy. Po kilku dniach przedmioty wyjmują się i suszy; zabieg ten powtarza się tak długo, aż otrzyma się jasnozielony osad. Jeżeli do skrzyni włożymy jeszcze miskę z rozcieńczonym siarczkiem amonowym, wówczas wskutek wydzielenia się z niej siarkowodoru, powstanie osad ciemniejszy.” (K. Puchała, *Galwanotechnika*, Warszawa 1947 — przedruk z wydania przedwojennego).

<sup>12</sup> B. Szymanowska, *Kolumna Zygmunta*, Warszawa 1972.

<sup>13</sup> J. Socha, M. Lesiak, S. Safarzyński, *Badania i ustalenia metod konserwacji Kolumny Zygmunta III w Warszawie*, Dokumentacja PKZ, Warszawa 1977.



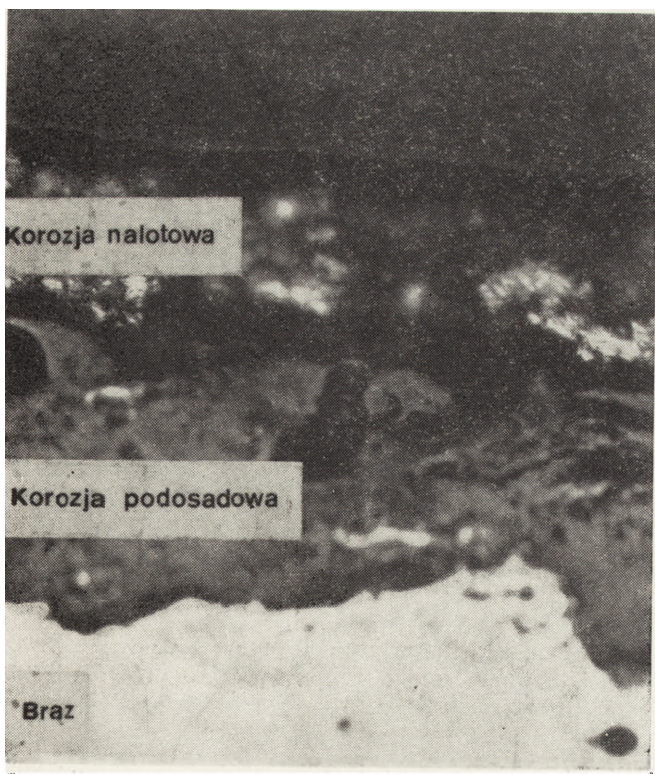
A

12. Powierzchniowa faktura osadu utworzonego na figurze króla (A) oraz na szabli (B). Zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego; powiększenie 1500 razy

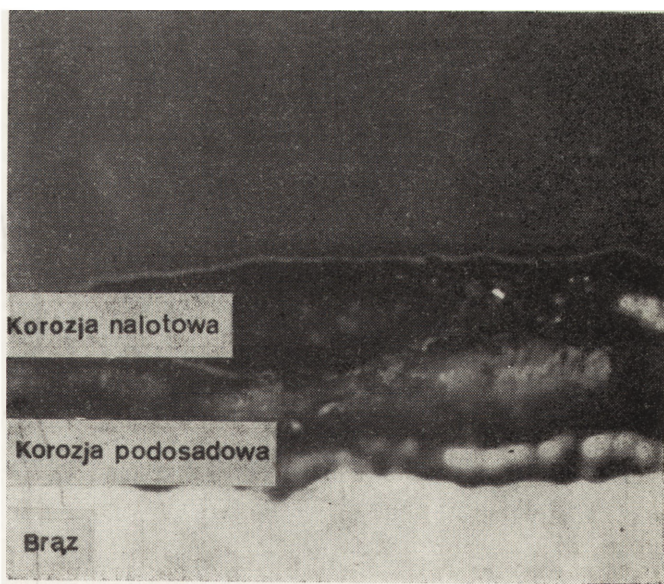
12. Surface facture of the deposits formed on the king's statue (A) and on the sword (B). The photo taken by means of a scanning microscope; 1500× enlargement



B



A



B

13. Szlif metalograficzny brązu i osadu korozyjnego próbki pobranej z figury króla (A) oraz szabli (B)

13. Metalographic microsection of the bronze and corrosive deposits of the sample taken from the king's statue (A) and from the sword (B)

Tabela 6. Analiza składu stopów, z których wykonano poszczególne metalowe części Kolumny Zygmunta III Wazy w Warszawie

Table 6. The analysis of the composition of alloys used to make individual parts of the column of Sigismund III Vasa in Warszawa

Miejsce pobrania próbki	Skład osnowy, %			Skład wydzielen, %		
	Cu	Sn	Pb	Cu	Sn	Pb
Figura króla	91,0	7,0	—	29,3	15,0	55,0
Głowica	90,5	7,3	—	34,0	15,5	50,5
Szabla	99,4	—	—	55,7	—	44,0

Właściwą ocenę postępu procesów korozyjnych zachodzących w warstwach przypowierzchniowych pomnika przeprowadzono na podstawie jakościowych i ilościowych oznaczeń produktów korozji (tab. 7). Stężenia podano w procentach wagowych w odniesieniu do poszczególnych jonów, zarówno kationów, jak i anionów. Szczególnie istotne jest prześledzenie ilości węglanów, siarczków, chlorków i siarczanów w warstwie wierzchniej. Ilość siarczanów w warstewce reprezentuje przemianę ochronnej warstewki konwersyjnej, wytworzonej na miedzi lub stopach (brązach), w produkty korozji, tzn. im większa jest w warstwie wierzchniej zawartość siarczanów (zasado-

Tabela 7. Analiza chemiczna osadów powierzchniowych ukształtowanych na poszczególnych metalowych częściach Kolumny Zygmunta III Wazy w Warszawie

Table 7. A chemical analysis of surface deposits formed on individual metal parts of the column of Sigismund III Vasa in Warszawa

Miejsce pobrania próbki	Zawartość składnika, %								Barwa osadu
	Cu	Sn	Pb	Au	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	
Głowica	39,2	11,71	0,8	0,096	7,3	2,7	5,2	śl.	zielona
Figura króla	37,6	26,74	0,75	0,450	6,9	4,5	6,3	śl.	zielona
Szabla	42,1	0,35	0,70	—	3,2	7,5	2,0	śl.	czarna
Krzyż	35,2	0,40	0,30	—	2,3	8,3	2,4	śl.	czarna
Płyta fund. północna	40,7	5,72	0,60	—	7,2	4,9	4,9	śl.	zielona
Płyta fund. wschodnia	40,8	0,15	0,40	—	3,7	3,4	4,2	śl.	zielona

powierzchniowej i metal podłoża. Zarówno stopień przemiany warstewki konwersyjnej w luźny osad soli (zasadowy siarczan), jak i grubość warstwy podosadowej świadczą o zaawansowanym procesie korozji. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że znacznie korzystniej przedstawiały się fragmenty rekonstruowane. Zważywszy jednak na stosunkowo krótki czas ich eksploatacji stopień przemian w warstwach powierzchniowych był również niepokojącym sygnałem.

Autorzy brali pod uwagę taką ewentualność, że być może w czasie odbudowy pomnika zostały zastosowane materiały nie odpowiadające fragmentom oryginalnym. Przypuszczenia te potwierdziła chemiczna analiza stopów użytych przy odlewaniu poszczególnych fragmentów: „stare” brązy stanowiły stop miedzi z cyną i ołowiem, do rekonstrukcji natomiast zastosowano stop miedzi z ołowiem. W tab. 6 podano ilościowe dane uzyskane podczas wykonywania analiz, z rozbićciem na składy chemiczne osnowy i wtrąceń. Takie rozdzielenie jest konieczne, ponieważ stopy miedzi z ołowiem krystalizują monotektycznie (krzepną w formie mieszaniny prawie czystych składników)<sup>14</sup>. Z tego też względu w osnowie miedzianej lub stopu miedzi z cyną można zaobserwować wtrącenia z dużą zawartością ołowiu. Określono również konfigurację tych wtrąceń. I tak np. w próbce pochodzącej z posągu króla stwierdzono, że wtrącenia te mają konfigurację nie zorientowaną przestrzennie, tymczasem próbka pobrana z szabli wykazuje regularne ukierunkowanie wtrąceń. Ta ostatnia orientacja przestrzenna wtrąceń może świadczyć o tym, że szablę wykonano z materiału walcowanego.

wych), tym głębsze są przemiany korozyjne. Odpowiednio, stężenie siarczków reprezentuje stan konwersyjnej warstewki siarczkowej — im stężenie to jest większe, tym mniejsze zaatakowanie korozyjne. Stwierdzono, że stężenie siarczanów w warstwie wierzchniej elementów oryginalnych było znacznie większe niż ilość siarczanów w tej warstwie fragmentów dorabianych (rekonstruowanych) w 1948 r. Zawartość węglanów w tych warstwach była również różna. W warstewce zdjętej z nowych elementów (z 1948 r.) — szabli, krzyża czy tablicy fundacyjnej wschodniej — ilości węglanów były niższe niż obserwowano przy analizie warstewek wytworzonych na oryginalnych odlewach. W obu typach warstewek nie stwierdzono natomiast chlorków.

Przeprowadzone analizy potwierdziły przypuszczenia o różnym stopniu skorodowania poszczególnych fragmentów pomnika i w związku z tym wystąpiła konieczność selektywnego przygotowania powierzchni obiektu pod zabiegi konserwatorskie.

Na wstępie zastosowano kompozycje past rozpuszczających produkty korozji<sup>15</sup>. W celu zapewnienia jednolitego działania tych past na całej powierzchni pomnika, powierzchnię tę oczyszczono mechanicznie i odtłuszczono chemicznie. Zakończenie prac wstępnych uznano w momencie uzyskania powierzchni metalu o jednolitej jasnobrązowej barwie. Następnie aktywowano ją za pomocą mineralnego kwasu o stężeniu dobieranym osobno dla poszczególnych fragmentów różniących się składem stopu.

Wytwarzanie dekoracyjno-ochronnej warstewki konwersyjnej tlenków miedzi przeprowadzono przez zwilżanie

<sup>14</sup> K. Wesółowski, *Metaloznawstwo*, WNT, Warszawa 1966.

<sup>15</sup> J. Krauze, *Propozycje postępowania konserwatorskiego przy*

*Kolumnie Króla Zygmunta III w Warszawie*, Dokumentacja PKZ, Warszawa 1977.



A

B

14. Fragment posągu króla z Kolumny Zygmunta III Wazy w Warszawie: A — przed konserwacją; B — po konserwacji w 1977 r.

14. Detail of the king's statue from the column of Sigismund III Vasa in Warszawa: A — prior to conservation; B — after conservation in 1977

powierzchni pomnika alkalicznym roztworem z dodatkiem czynnika utleniającego, w 4—6 cyklach powtarzanych po każdorazowym odparowaniu rozpuszczalnika (wody). Otrzymaną powłokę tlenkową, z wytrącenia produktów rozpuszczenia miedzi, traktowano słabo alkalicznym roztworem wielosiarczku metalu alkalicznego o stężeniu 0,6 g/l. Następnie powierzchnię pomnika wielokrotnie przemyto wodą bieżącą i pozostawiono do cał-

kowitego wyschnięcia. Na zakończenie wszystkie elementy z brązu pokryto woskiem mikrokrystalicznym Cosmolloid (5% roztwór w ksylenie).

Wytworzona w ten sposób na powierzchni pomnika konserwacyjna warstewka tlenkowa jest powłoką dekoracyjno-ochronną, znacznie odporniejszą pod względem mechanicznym i chemicznym od tradycyjnej warstewki siarczkowej (il. 14).

doc. dr Jan Socha  
mgr Sławomir Safarzyński  
Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie  
mgr Marian Lesiak  
PP Pracownie Konserwacji Zabytków — Oddział w Warszawie

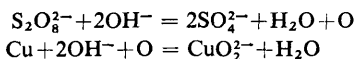
#### THE PRODUCTION OF DECORATIVE AND PROTECTIVE OXIDE COATINGS ON LARGE STRUCTURES IN OPEN-AIR EXPOSITIONS (EXEMPLIFIED BY THE CONSERVATION OF METAL PARTS OF THE COLUMN OF SIGISMUND IN WARSZAWA)

The Column of Sigismund III Vasa, the first secular monument not only in Warsaw but in Poland, (1644), to be put up in an open-air setting, was partially damaged during the 2nd world war. In the years 1948—49, during the reconstruction of the monument, a number of its cleaned parts and all metal elements were covered with a decorative coating of a sulphide type. During the last conservation of the column in 1977 corrosion was removed from metal parts and on their surface a decorative and protective coating of coloured

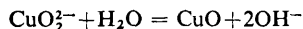
oxides was produced by means of a newly developed method. In natural conditions, in the atmosphere free from industrial gases, products of coal combustion and pollution with substances produced by I.C. engines, a thin coloured layer, mostly made of cupric oxide (CuO) with a possible admixture of cupreous oxide (Cu<sub>2</sub>O) is usually formed on bronze works. The layer, formed in a natural way as a product of the reaction of copper and its alloys with a surrounding atmosphere, is a coating of decorative and protective

nature. That is to say that apart from a decorative effect it markedly improves anticorrosive properties of the surfaces of the structures. Oxide layers on copper and its alloys can also be produced in an artificial way, chemically, in the solution of alkalis and oxidizing agents. In general, conversional oxide coatings on copper and its alloys are produced chemically in the solution of sodium hydroxide (NaOH) and some potassium persulphate ( $K_2S_2O_8$ ) added as an oxidizing agent. The formation of an oxide coating on copper and its alloys in this solution takes place in two stages:

- in the first stage (copper dissolution) a compound is formed which is a salt and in which the role of acid oxide is played by cupric oxide:



- in the second stage (formation of the coating) this compound decomposes and isolates cupric oxide which crystallizes on the surface of the object:



The speed of dissolving metal in the discussed solution is the highest at an initial period of oxidation, then it gets down and after a short time acquires a constant value.

The authors examined the possibility of producing oxide coatings on large bronze constructions (monuments), displayed in open-air, through wetting their surfaces with alkaline solutions and oxidizing agents. The results obtained with these trials can be presented in the following way: The solution of sodium hydroxide and potassium persulphate is really effective only when surfaces are damped with a hot solution. As a result of this treatment a homogenous coating of light brown colour and a tint of putrid green is formed on the

surface of the object (monument). The coating, with products of copper dissolving included into it, formed during the creation of an oxide layer, is bound very well with a metal of the foundation; still, it has no decorative expression (it does not make „pure“ colour). An additional treatment of brushing with a soft brush damped in a special solution for copper colouring made it possible to extract green products from the layer and give it thus a decorative look.

The colour of the coating obtained in this way may be changed depending on the number of cycles used, varying from light brown and a tint of black.

Before commencing proper conservation of metal parts of the Column of Sigismund III Vasa in Warszawa, the authors made a number of chemical analyses with both metals of the foundations of individual parts of the monument and of products of corrosion. A number of metallographic microsections of the superficial layer were made. Apart from deposit corrosion in a form of relatively loose coatings, mainly of alkaline copper sulphate, the examinations revealed also more dangerous sub-deposit corrosion (under the surface of a conversional layer). Analyses made showed a different degree of the corroding of individual parts of the monument and this resulted in a necessity of a selective priming of the work's surface for conservation operations. To begin with, special pastes were used to dissolve products of corrosion.

Then, after a thorough mechanic cleaning, the surfaces were degreased carefully, activated with a mineral acid and an oxide coating was then produced in a way described herein. In the final stage all bronze elements were covered with microcrystalline wax.

The oxide layer obtained in this way on the surface of the monument is a decorative-protective coating, much more mechanically and chemically resistant than traditional sulphate coatings.