



EVALUACIJA ELEKTROLITSKE REDUKCIJE PRODUKATA KOROZIJE NA SREBRNIM I POSREBRENIM ARTEFAKTIMA I SMJERNICE NJEZINE PRIHVATLJIVE PRIMJENE

Josip Kralik

Arheološki muzej Osijek
Trg sv. Trojstva 2
HR-31000 Osijek
josip.kralik@amo.hr

Pregledni rad
UDK: 903.2:069.44

Cilj je ovog rada istražiti i analizirati mogućnosti primjene elektrolitske redukcije, koja u procesima suprotnima nastanku korozije produkte korozije srebra, dakle mineralizirani sloj, vraća u nekadašnje metalno stanje, a čime se može izbjeći oštećenje metala, što je posebno važno kod posrebrjenih predmeta.

Ključne riječi: elektrolitska redukcija, korozija srebra, redukcija korozije, konzervacija-restauracija metala

UVOD

Muzejski metalni artefakti, posebice arheološki, u pravilu su u manjoj ili većoj mjeri degradirani korozijom, uvjerljivo glavnim uzročnikom propadanja metala, koji ga uništava pretvarajući ga u slojeve minerala, tj. oksida, hidroksida, sulfida, karbonata i drugih. Kada se ti slojevi korozije nalaze iznad izvorne površine¹ metala, tj. kada je skrivaju, a samim time i onemogućuju pravilnu interpretaciju, oni se uklanjaju (doživljavaju se kao „nečistoća” koju treba odstraniti). U takvim se slučajevima, kada je, dakle, konzervatorsko-restauratorski prihvatljivo očistiti srebrni ili posrebrni predmet od tamnih, crnih i naizgled „neplemenitih” slojeva korozije, koji su degradirali izgled predmeta i skrili možebitne ukrasne detalje, najčešće se pristaje na kompromisno rješenje koje sa slojem korozije uklanja i dio srebra, tj. primjenu metoda koja žrtvuje sloj mineraliziranog srebra kako bi se omogućila pravilna interpretacija i doživljaj autentičnosti artefakta. Takvo će čišćenje, najčešće poliranje, koje će zbog nezaustavljivih procesa korozije trebati ponavljati, neizbježno dovesti do znatnih oštećenja predmeta.²

Cilj je ovog rada istražiti i analizirati mogućnosti primjene elektrolitske redukcije, koja u procesima suprotnima nastanku korozije produkte korozije srebra, dakle mineralizirani sloj, vraća u nekadašnje metalno stanje, a čime se može izbjeći oštećenje metala, što je posebno važno kod posrebrnenih predmeta.

KOROZIJA METALA

Glavni uzročnik propadanja metalnih artefakata izrađenih od srebra, kao uostalom i svih drugih metala, jest korozija. Svi su metalni artefakti, posebice arheološki, u manjoj ili većoj mjeri degradirani korozijom. Prema mehanizmu procesa korozija može biti kemijska (u atmosferi suhih plinova, vodena i biokorozija koja je uzrokovana metabolizmom nekih organizama) ili elektrokemijska (redukcijsko-oksidacijski proces nastao formiranjem galvanskog članka). Korozija je prirodan, sveprisutan i spontan proces koji je u prirodi nemoguće izbjeći ili zaustaviti³, a koji za cilj ima stabilizaciju atoma metala, koji su u najvećoj mjeri, manje ili više, nestabilni kemijski elementi dobiveni iz ruda s pomoću velikih količina dovedene energije. Upravo taj višak, najčešće čovjekovim djelovanjem, dovedene energije i potreba sustava da prijeđe u stanje niže energije, tj. da oslobodi energiju, glavna je pokretačka snaga procesa korozije. Od trenutka proizvodnje, tj. dobivanja metala u

elementarnom obliku, procesi ih korozije pokušavaju vratiti u njihov mineralizirani oblik, tj. ruda koja je prirodno i stabilnije stanje u kojemu se metal može nalaziti. Uzroci tomu nalaze se u nestabilnoj strukturi atoma metala koji spontano gubi elektrone, inače samo privremeno dobivene u redukcijskim procesima prerade rude, tj. izdvajanja metala. To gubljenje elektrona nazivamo oksidacijom, a posljedica je pretvaranje atoma metala u nabijenu česticu (ion) koji s drugim nabijenim česticama koje ga okružuju (u okolišu) spremno stupa u kemijske interakcije stvarajući korozijske slojeve. Ti procesi postupno mineraliziraju metalni artefakt sve do njegove potpune transformacije, koja kod arheoloških metala često znači i njegovu potpunu dezintegraciju.

Velika otpornost srebra na koroziju u većem je dijelu uzrokovana njegovom visokom elektropozitivnošću, iako su njegovi produkti korozije u pravilu koherentni i pasivizirajući slojevi koji koroziju uvelike usporavaju.⁴

Iako je u prirodi elektrokemijska korozija najzastupljenija, srebro vrlo često, vizualno lako uočljivo i ponekad izrazito brzo korodira i u procesima kemijske. Kada je srebro ispolirano do sjajne svježe površine i takvo se izloži suhoj atmosferi, gubi sjaj i postaje sve tamnije. To se događa zbog kisika i/ili drugih plinova, poput sumporovodika, prisutnih u atmosferi, koji napadaju površinu metala.

KONZERVATORSKO-RESTAURATORSKI PRIHVATLJIVA PRIMJENA ELEKTROLITSKE REDUKCIJE

Konzervatorsko-restauratorski prihvatljive metode obrade, usklađene sa svim općeprihvaćenim i standardiziranim načelima struke, ni na koji način neće štetno djelovati na artefakt, tj. osigurat će njegovu dugotrajnu zaštitu i stabilnost. Primjenjivani zahvati i upotrijebljeni materijali moraju zadovoljavati najviše standarde kvalitete i postojanosti, moraju biti reverzibilni, a svako zadiranje u artefakt mora biti vođeno načelom nužnosti, odnosno treba primjenjivati samo minimalne i prijeko potrebne zahvate te one kemikalije i materijale koji su prema njemu inertni⁵ i neće mijenjati njegovu izvornost, negativno utjecati na njegovu interpretaciju ili buduća proučavanja i analize.⁶

Slojevi korozije na metalnim artefaktima mogu biti vrlo tanki, gotovo prozirni i debeli samo nekoliko mikrometara, a u ekstremnim slučajevima mogu biti debeli i do nekoliko centimetara. Uniformni, tanki i sjajni slojevi korozije, koji se najčešće pronalaze na bakrenim legurama, uglavnom su privlačnih, dubokih boja, poput različitih nijansi zelene, plavozelene, smeđe i crne. Često se, uzimajući u obzir samo njihovu estetsku vrijednost, nazivaju plemenitom patinom, a ona se i u najstarijim, možemo reći povijesnim pristupima

1 Više o pojmu izvorne površine v. infra: „Konzervatorsko-restauratorski prihvatljiva primjena elektrolitske redukcije”.

2 Iako se stanjivanje metala i njegov gubitak u slučaju kontroliranih kemijskih ili nisko abrazivnih mehaničkih čišćenja blago diskoloriranog srebra može doimati zanemarivim i prihvatljivim, to nije tako. Destruktivnost i mehaničkih ili kemijskih metoda čišćenja i opetovanih poliranja srebra u praksi je najlakše uočiti na posrebrnenim artefaktima kod kojih će one, u pravilu uvijek, dovesti do znatnog stanjivanja sloja srebra s obzirom na njegovu izvornu debljinu, a mogu ga oštetiti već i pri prvoj primjeni.

3 Moguće ju je zaustaviti, čak i umjetno pokrenuti procese koji teku u suprotnom smjeru, no samo u kontroliranim i neprirodnim uvjetima, uz stalan dovod energije, tj. upravo tijekom primjene elektrolitskih procesa redukcije. U prirodi je korozija ireverzibilna i nezaustavljiva.

4 Vjerojatno najčešći produkt korozije srebra, općepoznati tamnosivi do crni sloj korozije, jest srebrov sulfid koji je netopiv u vodi.

5 Koji u doticaju s njim ne mogu sudjelovati ili biti pokretači njegove daljnje degradacije.

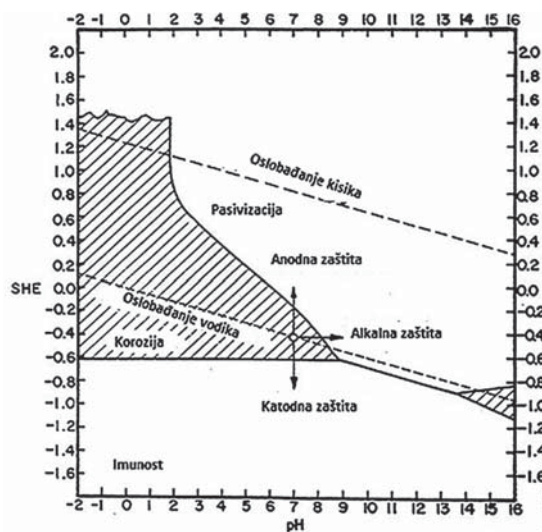
6 Cfr. European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations: Professional Guidelines (II) Code of Ethics, Brussels, 2003., URL: www.ecco-eu.org, (2020-1-15).

konzerviranju-restauriranju, ali i kolekcionarstvu, oduvijek cijnila i čuvala upravo zbog privlačnog izgleda, ali i rijetkosti. U tim povijesnim pristupima, od kojih smo se, zasigurno barem u teoriji, odmaknuli tek nekoliko desetaka godina, svi su ostali slojevi korozije smatrani „degradacijama koje nagrđuju i ometaju interpretaciju artefakta te se samim tim pretpostavljalo i njihovo potpuno uklanjanje, sve do ‘očuvane’ metalne jezgre”⁷. Produkti korozije uklanjani su i zbog tada još nerazvijenih metoda identificiranja i stabiliziranja aktivnih produkata korozije koji uzrokuju daljnje propadanje metala, pa je tako svaki trag korozije, bez obzira na njegov kemijski sastav, uklanjan kao potencijalno opasan za artefakt. Uzimajući u obzir da je estetski privlačna (plemenita) patina relativno rijetka te da se u najvećem broju slučajeva arheološki artefakti pronalaze potpuno prekriveni nepravilnim, različito debelim, hrapavim i matiranim slojevima korozije koji su često neprivlačnih i neujednačenih boja, a nastali su propadanjem metala, tj. njihovom mineralizacijom, jasno je da je neselektivno uklanjanje svih tih slojeva korozije u najvećem broju slučajeva otkrivalo samo ostatke metalnih predmeta. Zbog takvog su načina čišćenja artefakata do metalne jezgre mnogi od njih pretvoreni u gotovo neprepoznatljive, korozijom nagrizene metalne oblike koji samo podsjećaju na izvorni predmet. Razvojem konzervatorsko-restauratorske struke te uvođenjem analitičkih snimanja i mjerenja otkriveno je da se unutar tih nepravilnih i debelih slojeva korozije u pravilu može pronaći dobro mineraliziran sloj koji predstavlja nekadašnju površinu metala. Taj se sloj naziva izvornom površinom i u njemu se mogu skrivati detalji nekadašnje metalne površine, poput raznih umetaka drugih materijala ili druge vrste očuvanog ili također mineraliziranog metala poput zakovica i sličnih sastavnih ili ukrasnih elemenata, čak i tragovi fine obrade ili uporabe, poput tragova brušenja, graviranja, ogrebotina ili poliranja. Za identificiranje i procjenu stanja očuvanosti izvorne površine vrlo često treba provesti specijalistička mjerenja i analize⁸. Otkrivanjem izvorne površine, tj. selektivnim uklanjanjem samo onih slojeva korozije koji se nalaze iznad nje, osigurano je očuvanje velikog broja informacija koje omogućuju pravilnu znanstvenu interpretaciju artefakata. Iako je koncept izvorne površine već dugi niz godina standard pri mjeri čišćenja, još se u praksi događa da ga mnogi konzervatori-restauratori, u Hrvatskoj nažalost i dalje često samo priučeni⁹, u potpunosti ne razumiju i ne poštuju. Nesvjesno uništavanje izvorne površine može se dogoditi

i zbog potpuno neprihvatljivih ili pogrešno primjenjivanih metoda čišćenja koje se kod nas, posredno, u dijelu obvezne literature za stjecanje stručnih zvanja u konzervatorsko-restauratorskoj struci i dalje preporučuju.¹⁰ Stoga je koncept izvorne površine važno iznova naglašavati kao obvezan standard pri promišljanju mjere čišćenja svih arheoloških metala, jer je izvorna površina mineraliziran i neodjeljiv dio metalnog artefakta koji čuva krhke i vrlo lako uništive, ali neprocjenjivo vrijedne informacije.

Kao najučinkovitije i najbrže metode neselektivnog uklanjanja svih slojeva korozije upotrijebljene su kemijske i elektrokemijske metode. Budući da je elektroliza u povijesti bila često upotrebljavana metoda kojom su u takvim postupcima uništeni brojni arheološki artefakti, tj. njihova izvorna površina, poneki suvremeni konzervatori-restauratori neopravdano je i pogrešno stigmatiziraju kao metodu koja će uvijek, poput kakve nagrizajuće kemikalije, uništiti predmet.

Za uspješnu redukciju slojeva korozije i konzervatorsko-restauratorski prihvatljivu primjenu elektrolize koja će za artefakt (čak i arheološki) biti potpuno sigurna važno je da razlika potencijala, tj. visina napona na katodi nije tolika da pokreće proces razlaganja vode i izlučivanja vodika.



Prikaz 1. Pojednostavnjen prikaz Pourbaixova dijagrama

Potencijal galvanskog H_2/O_2 članka može se očitati iz Pourbaixova dijagrama (Prikaz 1.) u kojem je zona stabilnosti vode ucrtana između dvaju iscrtanih linija, a koje određuju linije razlaganja vode (redukcija i oksidacija). Očitavanje se može izvoditi u točki u kojoj je pH 0 te će se tako dobiti da standardni potencijal ($E^\circ_{1/2}$) polučlanka s reakcijom $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ iznosi 0,00 V, a kod drugog polučlanka s reakcijom $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ iznosi 1,23 V. Standardni potencijal reakcija povećavat će se za -0,0592 V pri svakom jediničnom povećanju pH-vrijednosti (nagib iscrtanih linija u dijagramu). Razlika potencijala

7 Kralik, Josip. Komparativno istraživanje primjene pulsirajuće struje u konzerviranju željeznih artefakata // Portal: godišnjak Hrvatskoga restauratorskog zavoda 7(2016), str. 95-106., str. 289.
 8 Ove analize podrazumijevaju vizualne i mikroskopske preglede, ali i specijalistička snimanja poput radiografije, rendgenske spektroskopske, difrakcijske ili fluorescentne analize, spektroskopije i refleksije u različitim spektrima zračenja ili kemijske analize.
 9 Podaci Muzejskog dokumentacijskog centra, predstavljeni na okruglom stolu koji je održan 2017. godine u Osijeku pod nazivom „Nedostaje li u Hrvatskoj školovanih konzervatora-restauratora?“, govore da više od 80% zaposlenih restauratora i preparatora u muzejima nema formalno obrazovanje iz područja konzerviranja-restauriranja, a praksa stručnog usavršavanja i obuke kurativnih metoda konzerviranja-restauriranja nije usustavljena. (Zapisnik s okruglog stola „Nedostaje li u Hrvatskoj školovanih konzervatora-restauratora?“). Osijek: Sekundarna dokumentacije Muzeja, zapis: DOG-131, 2017., str. 2-3.)

10 V. amplius: Kralik, Josip, Nav. dj., str. 289.

polučlanaka daje standardni potencijal galvanskog H_2/O_2 članka, koji dakle iznosi 1,23 V¹¹ u svakoj točki zadane pH-vrijednosti.

Iznos prenapona ovisit će o sastavu elektrolita, difuznosti iona, vrsti elektroda i vodiča, tj. općenito o entropiji sustava, a on se kod vode može kretati sve do 0,7 V. Znajući vrijednost potencijala elektrolitičkog članka koji će potaknuti izlučivanje vodika na katodi te na taj način mehanički oslabiti ili oštetiti artefakt, lako je elektrolitičku redukciju učiniti potpuno sigurnom za sve metalne artefakte. U praksi takva za artefakt sigurna primjena elektrolitske redukcije najčešće se provodi na potencijalu od -1,45 V. Eksperimentalno je utvrđeno da se u većini slučajeva na tom naponu neće izlučivati vodik, no to ne znači da neće nikada izlučivati jer u određenim uvjetima (različitom sastavu elektrolita, vrsti elektroda...) prenapon vode može biti manji te je važan oprez pri odabiru visine napona i jakosti struje.

Kako bi se riješio problem koncentracijske polarizacije elektroda¹², u ponekim recentnim konzervatorsko-restauratorskim priručnicima preporučuje se primjena izmjenične struje u kojem bi obrnuta polarizacija iznosila 10 – 20% trajanja ciklusa, tj. smjer struje okrenuo bi se 120 puta u sekundi.¹³ Iako bi takva primjena riješila problem koncentracijske polarizacije, nipošto se ne može smatrati konzervatorsko-restauratorski prihvatljivom jer se i u skraćenom trajanju obrnute polarizacije na artefaktu pokreću, električnom energijom rapidno ubrzani, procesi oksidacije koji ga oštećuju.¹⁴

Razumijevajući procese elektrokemijske korozije, elektrolitska redukcija može se opisati kao „vraćanje filma”, odnosno kao proces koji je u svojem mehanizmu suprotan procesu kreiranja korozije, a kojim se uspješno može reducirati nastala korozija u stabilnije i bolje mineralizirane slojeve, a u slučaju srebra, čak i bakrenih legura, ponovno u metalno stanje.¹⁵ Elektrolitska redukcija slojeva korozije na srebrnim i posrebrenim artefaktima opravdana je i može se preporučiti u svim slučajevima kada je konzervatorsko-restauratorski prihvatljivo otkrivanje izvorne površine koja

se nalazi u metalnom stanju. U pravilu će to biti povijesni, tj. recentni artefakti na kojima se degradacija prouzročena korozijom očituje kao diskoloracija, odnosno tanak, obično tamnosiv, crn ili smeđ sloj produkata korozije.

U slučaju arheološkog srebra, čak i onog izvađenog iz mora, izvorna je površina u pravilu mineralizirana u obliku srebrova klorida ($AgCl$), srebrova bromida ($AgBr$) ili srebrova sulfida (Ag_2S), tj. njihovih kombinacija koje se u različitim omjerima mogu nalaziti u više slojeva. „Bez obzira na to od čega su formirani, svi su korozijski produkti srebra stabilni i ne sudjeluju ni u kojem procesu korozije s preostalim srebrom”¹⁶. Kod arheološkog se srebra s mineraliziranom izvornom površinom primjena elektrolitske redukcije ne može opravdati, tj. nije potrebna te je ne treba primjenjivati. Ponekad se iznad izvorne površine mogu nalaziti različiti slojevi konkrecija, vrlo često srebrova sulfida, koje treba ukloniti mehanički, i to odmah nakon vađenja artefakta iz zemlje ili mora, dakle prije sušenja, jer se u praksi pokazalo da vanjski slojevi sulfida nakon sušenja postaju izrazito koherentni na izvornu površinu te se pri njihovu uklanjanju može znatno oštetiti izvorna površina.¹⁷ Kod drugih arheoloških metala, posebice željeza i bakrenih legura, pravilna primjena elektrolitske redukcije „pridonijet će konsolidaciji i stabilizaciji slojeva korozije te sigurnijem mehaničkom čišćenju i lakšem otkrivanju, na taj način stabilizirane i kompaktnije, izvorne površine”¹⁸, a nju se tada, dakle i pri primjeni na arheološkom metalu, potpuno opravdano i u punom smislu riječi može nazvati konzervatorsko-restauratorski prihvatljivom, čak u mnogim slučajevima preporučenom metodom.

ELEKTROLITSKA REDUKCIJA PRODUKATA KOROZIJE NA SREBRU

Reakcije redukcije, dakle one koja će se odvijati na katodi, tj. površini artefakta, najčešćih produkata korozije mogu se prikazati sljedećim kemijskim jednadžbama:

- redukcija srebrova sulfida
 $Ag_2S + 2e^- \rightarrow 2Ag + S^{2-}$ gdje je $E^\circ_{1/2} = -0,691$ V, tj.
 $Ag_2S + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2Ag + H_2S$ gdje je $E^\circ_{1/2} = 0,0366$ V
- redukcija srebrova klorida
 $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$ gdje je $E^\circ_{1/2} = 0,0222$ V
- redukcija srebrova bromida
 $AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-$ gdje je $E^\circ_{1/2} = 0,0713$ V
- redukcija srebrova oksida
 $Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$ gdje je $E^\circ_{1/2} = 0,342$ V.

Iz prikazanih je reakcija, točnije iz podataka o vrijednostima redukcijskog potencijala, jasno da se redukcija svih produkata korozije na srebru odvija na potencijalu koji je daleko iznad potencijala kod kojeg dolazi do elektrolize vode (-1,23 V, tj. onog, zbog prenapona, u

11 Ova je voltaža u idealnim uvjetima (određenima termodinamičkim zakonitostima) dovoljna da pokrene razlaganje, no u praksi i eksperimentalnom radu pojavljuje se zanimljiv fenomen koji to ne potvrđuje, a naziva se prenapon. Prenapon je razlika potencijala između potencijala elektrolitskog članka određenog termodinamički i potencijala potrebnog da se redoks reakcije pokrene u neidealnim, stvarnim uvjetima. U elektrolitskom članku pokretanje redoks procesa zahtijeva više energije no što se to prema termodinamičkim zakonitostima očekuje. Voda ima vrlo visok prenapon koji može iznositi do 0,7 V. Iznos prenapona ovisit će o sastavu elektrolita, difuznosti iona, vrsti elektroda i vodiča, općenito o entropiji sustava. Visok prenapon vodenih elektrolita omogućuje redukciju ili oksidaciju nekih tvari koje imaju veći standardni potencijal od vode, ali manji prenapon.

12 Pojava koju karakterizira promjena koncentracije reaktanata na površini elektrode i predstavlja izvor gubitaka u galvanskom članku. Ioni uz same elektrode uzrokuju svojevrsnu ionsku pasivizaciju i povećavaju otpor.

13 Cfr. Hamilton, D.L. Methods of conserving archaeological material from underwater sites. Texas: A&M University, 1998., str. 82-83.

14 Kao rješenje koncentracijske polarizacije novija su istraživanja metoda elektrolitske ekstrakcije klorida predstavila primjenu pulsirajuće struje, čija bi se dostignuća vrlo vjerojatno mogla primijeniti i u elektrolitskoj redukciji produkata korozije na srebru, no prije konačne ocjene i moguće preporuke primjene pulsirajuće struje u redukciji korozije na srebru svakako je potrebno provesti dodatna istraživanja, posebice sastava elektrolita koji neće štetiti artefaktu u intervalima u kojima ostaje bez katodne zaštite.

15 Cfr. Hamilton, D. L., Nav. dj., str. 79.; Rodgers, B.A. The archaeologist's manual for conservation. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004., str. 114.

16 Hamilton, D. L., Nav. dj., str. 78.

17 Cfr. Rodgers, B.A., Nav. dj., str. 127.

18 Kralik, Josip, Nav. dj., 289.

praksi preporučenog i sigurnog, -1,45 V). Upravo zato bi primjena elektrolitske redukcije i na arheološkom srebru bila sigurna jer ne bi dovela do formiranja vodika koji bi mogao oštetiti slojeve izvorne površine, no za njom, kako je već rečeno, nema potrebe jer su produkti korozije srebra u pravilu stabilni¹⁹. Elektrolitska će redukcija, dakle, vrlo uspješno i pri vrlo niskom naponu reducirati sve produkte korozije u elementarno srebro, koje će u najvećoj mjeri ostati koherentni na površini artefakta, dok će anioni (kloridi, sulfidi, bromidi), otopljeni u elektrolitu, biti privučeni pozitivnim nabojem anode.

Kao elektrolit najčešće se upotrebljava 5% mravlja (metanska) kiselina (HCOOH) ili 2% otopina natrijeva hidroksida (NaOH), a za anodu se najčešće rabi platinizirani titanij ili nehrđajući čelik (No. 316), tj. bilo koji vodič inertan prema odabranom elektrolitu²⁰.

Elektrolitska se redukcija može obavljati uranjanjem predmeta u elektrolit²¹ ili, kada to nije moguće zbog prisutnosti drugih materijala, veličine predmeta ili potrebe lokalnog djelovanja, točkastom elektrolitskom redukcijom²². Obje su metode u praksi prihvatljive, no važno je imati na umu da pri primjeni točkaste elektrolitske redukcije treba obratiti pozornost da tretirana mjesta, nakon što se izgubi kontakt s anodom, ostaju bez katodne zaštite te se duljim izvođenjem zahvata na različitim mjestima površine artefakta, a bez ispiranja tretiranih mjesta kontakta mogu pokrenuti procesi kemijske korozije ili taloženja soli uzrokovani sastavom elektrolita. Takvu je opasnost tijekom postupka koji se obavlja uranjanjem jednostavnije i lakše izbjeći jer je artefakt za vrijeme kontakta s elektrolitom konstantno polariziran (katodno zaštićen), a ispire se odmah nakon vađenja.

EKSPERIMENTALNI DIO

Elektrolitska redukcija slojeva korozije izvedena je na odabranim artefaktima iz zbirke Muzeja Slavonije i Gradskog muzeja Vukovar izrađenima od srebra, točnije srebrnog lima te posrebrene bakrene legure (mjedi). Svi su artefakti bili prekriveni tankim i tamnim slojevima korozije nastalima u atmosferskim kemijskim procesima, za koje se stoga može pretpostaviti da se najvećim dijelom sastoje od srebrova sulfida. Slojevi su korozije na svim artefaktima izrazito koherentni na površinu srebra, djelomično sjajni i cijelom površinom dobro i pravilno mineralizirani.²³ Slojevi su korozije u velikoj mjeri skrili i onemogućili

jasno čitanje ukrasnih detalja izrade i mogu se smatrati estetski nepoželjnom alternacijom boje (koja se kretala od žučkastosmeđe do crne boje) i degradacijom koja ometa njihovu pravilnu interpretaciju te ih je zato, ali i s obzirom na to da se kod svih artefakata izvorna površina nalazi u metalnom stanju, konzervatorsko-restauratorski opravdano i prihvatljivo reducirati u srebro.

Odabrani su sljedeći artefakti (od Prikaz 2. do Prikaz 10.):

1. Relikvijar (I.) izrađen od tankog srebrnog lima (iz zbirke Gradskog muzeja Vukovar)
2. Zdjelica za voće izrađena od srebrnog lima (iz zbirke Gradskog muzeja Vukovar)
3. Posrebrna maketa košnice (iz zbirke Gradskog muzeja Vukovar)
4. Ukrasna dugmad izrađena od srebra (lijevanjem) – dio kompleta magnatskog nakita grofa Rudolfa Normanna von Ehrenfelsa (iz zbirke Muzeja Slavonije)
5. Posudica s poklopcem izrađena od posrebrene bakrene legure (iz zbirke Muzeja Slavonije)
6. Relikvijar (II.) izrađen od tankog srebrnog lima (iz zbirke Gradskog muzeja Vukovar).



Prikaz 2. Relikvijar izrađen od tankog srebrnog lima – prije elektrolitske redukcije

19 Primjena elektrolitske redukcije nije potrebna zbog stabilizacije ili želje da se mineralizirana izvorna površina arheološkog srebra pokuša vratiti u metalno stanje (što je i izrazito upitno u smislu očuvanja detalja površine i postizanja koherentnosti reduciranog srebra), no u pojedinim slučajevima kada se ispod slojeva ili unutar legure nalazi bakar, primjena elektrolitske redukcije kao metode ekstrakcije klorida koji mogu prouzročiti daljnju koroziju bakra može biti opravdana.

20 Cfr. Hamilton, D. L., Nav. dj., str. 79.

21 Prilikom čega je vrlo važno paziti da je predmet pri uranjanju i vađenju uvijek pod naponom kako ne bi došlo do mogućih oksidacijskih reakcija s elektrolitom ili mogućih depozita iona metala koji u njemu mogu biti prisutni.

22 Ona se vrši tako da se na koroziju djeluje elektrolitom upijenim u materijalu (spužva, vata i slično), malog promjera (cca. do 0,7 cm), koji je u stalnom doticaju s anodom.

23 Istraživanje slojeva korozije izvedeno je vizualno pod svjetlosnim mikroskopom.



Prikaz 3. Zdjelica za voće izrađena od srebrnog lima (prednja strana) – prije elektrolitske redukcije



Prikaz 6. Posrebrna maketa košnice (detalj) – prije elektrolitske redukcije



Prikaz 4. Zdjelica za voće izrađena od srebrnog lima (stražnja strana) – prije elektrolitske redukcije



Prikaz 7. Ukrasna dugmad izrađena od srebra – prije elektrolitske redukcije



Prikaz 5. Posrebrna maketa košnice – prije elektrolitske redukcije



Prikaz 8. Posudica s poklopcem izrađena od posrebrene bakrene legure – prije elektrolitske redukcije



Prikaz 9. Posudica s poklopcem izrađena od posrebrene bakrene legure (poklopac) – prije elektrolitske redukcije



Prikaz 10. Relikvijar (II.) izrađen od tankog srebrnog lima – prije elektrolitske redukcije

EKSPERIMENTALNI UVJETI PROVOĐENJA ELEKTROLITSKE REDUKCIJE

Elektrolitska redukcija izvedena je laboratorijskim ispravljačem s mogućnošću kontrole napona i jakosti struje pri stalnom naponu koji nije prelazio 1,45 V. Jakost struje varirala je ovisno o vrsti elektrolita, veličini artefakta, udaljenosti anode, načinu primjene (uranjanje ili točkasta redukcija), a iznosila je od $\approx 10 \text{ mA/cm}^2$ do $\approx 50 \text{ mA/cm}^2$.

Upotrijebljene su dvije vrste elektrolita. Za artefakte navedene pod rednim brojevima od 1 do 3 upotrijebljena je 5% mravlja kiselina, a za artefakte pod rednim brojevima 4 do 6 2% otopina natrijeva hidroksida. U oba elektrolita upotrijebljena je anoda od nehrđajućeg čelika.

S obzirom na to da su slojevi korozije na svim artefaktima prekrivali njihovu cijelu površinu, elektrolitska redukcija izvođena je uranjanjem te naknadnom mjestimičnom primjenom točkaste (lokalne) elektrolitske redukcije (koja je upotrijebljena i u probnim i preliminarnim istraživanjima redukcije) na mjestima debljih slojeva korozije, ali i onih izoliranih, tj. udubljenih mjesta na površini artefakta, u kojima je otpor struje tijekom redukcije bio veći te se zato na tim mjestima produkti korozije nisu uspjeli reducirati u vremenu u kojem je najveći dio produkata na ostatku površine uspješno reduciran. Elektrolit je u točkastoj elektrolitskoj redukciji na površinu artefakta apliciran tamponom vate (promjera od otprilike dva do deset milimetara), a kao elektroda upotrijebljena je pinceta od nehrđajućeg čelika.²⁴ Na pojedinim je mjestima primijenjena točkasta elektrolitska redukcija s višim naponom pri kojem se u ograničenom trajanju pokretao proces razlaganja vode i izlučivanja vodika na katodi radi povećanja jakosti struje i ubrzanja procesa redukcije.²⁵ Na artefaktu navedenom pod rednim brojem tri emajlirani i ukrasni dijelovi izrađeni iz bakrene legure te udubljenja u reljefu prije primjene postupka zaštićeni su lakiranjem s 10% Paraloida B72 otopljenim u toluenu. Svi su artefakti nakon primjene elektrolitske redukcije isprani u destiliranoj vodi.

Tablica 1. Popis upotrijebljenih kemikalija

| Naziv | Kemijska formula | Čistoća | Proizvođač |
|--------------------|------------------|------------|-------------|
| mravlja kiselina | HCOOH | analitička | Kemika d.d. |
| natrijev hidroksid | NaOH | analitička | Kemika d.d. |

24 Primjenu točkaste elektrolitske redukcije uvelike mogu olakšati posebno razvijeni alati za apliciranje elektrolita, tzv. elektrolitske olovke koje omogućuju stalan protok elektrolita (nema potrebe za stalnom izmjenom tampona) i sprečavaju curenje, tj. širenje elektrolita na okolnu površinu. Zlatarska industrija već dulje upotrebljava različite vrste elektrolitskih olovki pri elektroplatiniranju, a u posljednje su vrijeme razvijene i elektrolitske olovke namijenjene upravo primjeni u konzervatorsko-restauratorskoj struci. Više o elektrolitskoj olovci v: C. Degriigny, R... [et al.]. A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish. // Studies in Conservation, 61(3), 2016, str. 162–173.

25 Iako u ovakvoj primjeni redukcija slojeva korozije često nije primarna, jer tijekom nje mogu se odvojiti deblji i laminirani slojevi od površine metala, ovakva ograničena primjena uklanjanja debljih slojeva i dalje je potpuno sigurna za metal, tj. za razliku od mehaničkog i abrazivnog uklanjanja produkata korozije (poliranja) ne oštećuje površinu metala. U konkretnom slučaju nisu se odvojili slojevi produkata korozije od metalne jezgre predmeta jer su bili izrazito koherentni.

REZULTATI PRIMJENE ELEKTROLITSKE REDUKCIJE

Analiza površine i reduciranih slojeva korozije izvedena je svjetlosnim mikroskopom. Razlika u brzini i efikasnosti primijenjenih različitih elektrolita nije evidentirana, a prosječno vrijeme potrebno za provedbu zahvata elektrolitske redukcije kod oba elektrolita bilo je oko dva sata po artefaktu.²⁶

Elektrolitska redukcija uspješno je reducirala slojeve korozije u elementarno srebro, a kao dokaz tomu na svim je artefaktima primijećena pojava matirane površine smanjenog metalnog sjaja koja je uzrokovana granuliranim prijanjanjem (depozitom, tj. elektroplatiniranjem) reduciranih atoma srebra na metalnu površinu artefakta.²⁷ Sjaj je mjestimično ujednačen finim poliranjem mekom pamučnom tkaninom, kojom se usjajila površina s novoistaloženim atomima srebra.



Prikaz 11. Relikvijar izrađen od tankog srebrnog lima – nakon elektrolitske redukcije



Prikaz 12. Zdjelica za voće izrađena od srebrnog lima (prednja strana) – nakon elektrolitske redukcije



Prikaz 13. Zdjelica za voće izrađena od srebrnog lima (stražnja strana) – nakon elektrolitske redukcije



Prikaz 14. Posrebrvena maketa košnice – nakon elektrolitske redukcije

²⁶ Za utvrđivanje možebitnih malih, u ovom postupku neevidentiranih razlika pri primjeni upotrijebljenih elektrolita potrebno je provesti dodatne specijalističke analize i snimanja (npr. kolorimetrijske, spektroskopske, difrakcijske analize).

²⁷ Cfr. Hamilton, D. L., Nav. dj., str. 81.



Prikaz 15. Posrebrena maketa košnice (detalj) – nakon elektrolitske redukcije



Prikaz 18. Posudica s poklopcem izrađena od posrebrene bakrene legure (poklopac) – nakon elektrolitske redukcije



Prikaz 16. Ukrasna dugmad izrađena od srebra – nakon elektrolitske redukcije



Prikaz 17. Posudica s poklopcem izrađena od posrebrene bakrene legure – nakon elektrolitske redukcije



Prikaz 19. Relikvijar (II.) izrađen od tankog srebrnog lima – nakon elektrolitske redukcije (i rekonstrukcije nedostajućih dijelova)

ZAKLJUČAK

Iako su opasnosti od pogrešne i nepravilne primjene elektrolitske redukcije na arheološkom srebru, ali i drugim arheološkim metalima stvarne, jer vrlo lako mogu dovesti do nepovratnog uništenja izvorne površine, redukcija slojeva korozije na srebru u njihovo metalno stanje prihvatljiv je i zapravo poželjan postupak konzervatorsko-restauratorske obrade srebrnih i posrebrenih artefakata kod kojih je izvorna površina sačuvana u metalnom stanju te kod kojih produkti korozije predstavljaju estetski nepoželjnu degradaciju koja ometa njihovu pravilnu interpretaciju.

Svaki kemijski postupak čišćenja srebra zasigurno će ukloniti barem sloj već mineraliziranog srebra, a mehaničko čišćenje jamačno i malen dio metalne površine (doduše, moguće samo mikroskopskih veličina). Elektrolitska redukcija jedini je postupak koji omogućuje redukciju već mineraliziranih slojeva srebra u njihovo metalno stanje te time produljenu zaštitu i djelomično vraćanje artefakta u stanje prije no što je degradiran procesima korozije. Takav je postupak, dakle, ne samo prihvatljiv nego i preporučljiv u svakom konzervatorsko-restauratorskom radu, no pritom treba poštovati propisane i u ovom radu istražene i objašnjene uvjete pod kojima se on treba provoditi.

Promatrajući metodu elektrolitske redukcije s aspekta zahtjevnosti i kompliciranosti izvedbe, može se zaključiti da je ta metoda, osim pretpostavljenih razumijevanja osnova elektrokemije te osposobljenosti konzervatora-restauratora za rukovanje kemikalijama, vrlo jednostavna za primjenu te sigurna za operatera, dok je cijenom izvođenja, odnosno usporedbom cijena potrebnih količina kemikalija, osim troška nabave laboratorijskog ispravljača, znatno isplativija od drugih mehaničkih ili kemijskih metoda čišćenja srebra jer su gotova i komercijalno dostupna konzervatorsko-restauratorska polirna sredstva, paste i specijalne krpice znatno skuplje od kemikalija potrebnih za uspješnu i sigurnu primjenu elektrolitske redukcije.

LITERATURA

- Atkins, P.W, de Paolo, J. Physical chemistry. Oxford: Oxford University Press, 1994.
- C. Degrigny, R... [et al.]. A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish. // *Studies in Conservation*, 61(3), 2016, str. 162–173.
- Cronyn, J.M. The elements of archaeological conservation. London/New York: Taylor & Francis e-Library, 2004.
- Degrigny, C. Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artefacts. // *Journal of Solid State Electrochem* 14, 353 (2010). URL: <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0896-0> (2020)
- European Confederation of Conservator-Restorers' Organisations: Professional Guidelines (II) Code of Ethics, Brussels, 2003., URL: www.ecco-eu.org, (2020-1-15)
- Hamilton, D.L. Methods of conserving archaeological material from underwater sites. Texas: A&M University, 1998.
- Kralik, Josip. Komparativno istraživanje primjene pulsirajuće struje u konzerviranju željeznih artefakata // Portal: godišnjak Hrvatskoga restauratorskog zavoda 7(2016), str. 95-106.
- Plenderleith, H.J., Werner, A.E.A. The conservation of antiquities and works of art. London: Oxford University Press, 1971.
- Rodgers, B.A. The archaeologist's manual for conservation. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004.
- Scott D., Podany J., Considine B.B. Ancient and historic metals: Conservation and scientific research. Electronic Edition: The J. Paul Getty Trust, 2007.
- Zapisnik s okruglog stola „Nedostaje li u Hrvatskoj školovanih konzervatora-restauratora?”. Osijek: Sekundarna dokumentacije Muzeja Slavonije, zapis: DOG-131, 2017.

EVALUATION OF ELECTROLYTIC REDUCTION OF CORROSION PRODUCTS ON SILVER AND SILVER PLATED ARTIFACTS AND GUIDELINES FOR ITS ACCEPTABLE APPLICATION

SUMMARY

The paper analyzes and evaluates the current knowledge of the possibilities of electrolytic reduction in conservation and provides guidelines for its acceptable application in conservation-appropriate circumstances - taking into account modern conservation principles and especially assessing its safety for artifacts and operators, its efficiency

and complexity of the application. In addition to the theoretical analysis, the paper presents the procedures and results of experimental research and application of electrolytic reduction on museum artifacts and its naturally occurring layers of corrosion.