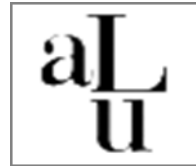




SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
AKADEMIJA LIKOVNIH UMJETNOSTI



Metalni materijali u kiparstvu

Skripta za konzervatore-restauratore

Nastavni materijal za kolegij Kiparska tehnologija 2
Integrirani preddiplomski i diplomski sveučilišni studij Konzerviranje i
restauriranje umjetnina

Pripremio: doc.dr.sc. Domagoj Šatović

Ovaj nastavni tekst pozitivno je ocijenjen (URBR) od strane Povjerenstva za vrednovanje i ocjenjivanje nastavnog teksta, u sastavu XYZ, i kao takav postaje nastavni materijal te se objavljuje na mrežnim stranicama Akademije za potrebe nastave.

Zagreb, travanj 2020.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Povijesni pregled upotrebe metala..... | 3 |
| 2. Dobivanje metala..... | 5 |
| 3. Klasifikacija metalnih materijala..... | 6 |
| 3.1 Čisti metalni materijali..... | 7 |
| 3.2 Legure..... | 8 |
| 3.3 Intermetalni spojevi..... | 9 |
| 4. Metali i legure u kiparstvu..... | 10 |
| 4.1 Željezo i čelici..... | 10 |
| 4.2 Plemeniti metali: zlato, srebro, platina..... | 13 |
| 4.3 Aluminij..... | 18 |
| 4.4 Bakar..... | 19 |
| 4.4.1. Bronze..... | 20 |
| 5. Svojstva metalnih materijala..... | 21 |
| 6. Struktura metala i metalna veza..... | 22 |
| 7. Fizikalna svojstva metala..... | 26 |
| 8. Mehanička svojstva metala..... | 28 |
| 9. Kemijska svojstva metala..... | 32 |
| 9.1 Korozija metala..... | 33 |
| 9.2. Klasifikacija korozije..... | 37 |
| 9.2.1 Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada..... | 38 |
| 9.2.2 Atmosferska korozija..... | 41 |
| 9.2.3 Korozija u tlu..... | 45 |
| 9.2.4 Kontaktna (galvanska) korozija..... | 46 |
| 9.2.5 Napetostna korozija..... | 50 |
| 10. Metode zaštite od korozije..... | 53 |
| 10.1. Zaštita metalnim prevlakama..... | 54 |
| 10.1.1 Galvanizacija..... | 55 |
| 10.1.2 Vruće uranjanje..... | 56 |
| 10.2 Anorganske nemetalne prevlake..... | 57 |
| 10.2.1 Eloksiranje..... | 57 |
| 10.2.2 Bruniranje..... | 58 |
| 10.2.3 Patiniranje..... | 59 |
| 10.3 Organski premazi..... | 60 |
| 10.4 Zaštita od korozije inhibitorima..... | 66 |
| 11. Literatura..... | 68 |

Predgovor

Ovaj nastavni tekst namijenjen je studentima Odsjeka za konzerviranje i restauriranje umjetnina (OKIRU) i Kiparskog Odsjeka (KO) na Akademiji likovnih umjetnosti u Zagrebu. Cilj je nastavnog teksta da posluži studentima kao osnovni pisani materijal uz kolegije Kiparska tehnologija 2 (OKIRU) i Kiparska tehnologija 4 (KO) na trećoj godini studija.

Nastavni tekst prati dio sadržaja predmeta kiparska tehnologija 2 (OKIRU) i Kiparska tehnologija 4 (KO) koji se odnosi na upoznavanje s osnovnim fizikalnim, mehaničkim i kemijskim svojstvima metala s posebnim naglaskom na koroziju skulptura od metala i metode njihove zaštite.

1. Povijesni pregled upotrebe metala

Metali (lat. *metallum* < grč. *μέταλλον*: rudnik; ruda), elementarne tvari koje se odlikuju nizom karakterističnih svojstava: osobitim (metalnim) sjajem, dobrom provodnošću topline i elektriciteta, kovkošću, duktilnošću i neprozirnošću te sposobnošću da primanjem toplinske ili svjetlosne energije emitiraju elektrone.

Oko 80% svih poznatih prirodnih i umjetno stvorenih kemijskih elemenata pripada metalima. Njihova ukupna zastupljenost u Zemljinoj kori iznosi samo 25%. Međutim, nakon nemetala kisika i silicija, sljedećih sedam najzastupljenijih elemenata na Zemlji su metali (aluminij, željezo, kalcij, natrij, magnezij, kalij, titanij). U prirodi su metali uglavnom vezani u obliku kemijskih spojeva, minerala, većinom oksida i sulfida, ali i karbonata, sulfata i silikata. U elementarnom obliku pojavljuju se samo zlato, srebro, bizmut, bakar, paladij, platina i meteorsko željezo. Metalima pripadaju elementi na lijevoj strani i u sredini (izuzev vodika) periodnoga sustava elemenata, dok su na njegovoj desnoj strani nemetali. Na granici između metala i nemetala nalaze se *polumetali* ili *metaloidi*, koji nemaju izrazita metalna svojstva, a po kemijskim svojstvima bliži su nemetalima; vrlo su slabi vodiči elektriciteta, a električna im provodnost, za razliku od metala, raste s porastom temperature. To su bor, silicij, germanij, arsen, antimon, telurij i polonij, poznati i kao *poluvodiči*.

skupine

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| periodi | 1 1 H vodik 1,008 | 2 3 Li litij 6,941 | 2 4 Be berilij 9,012 | 2 5 B bor 10,81 | 2 6 C ugljik 12,01 | 2 7 N dušik 14,01 | 2 8 O kisik 16,00 | 2 9 F fluor 19,00 | 2 10 Ne neon 20,18 | 3 11 Na natrij 22,99 | 3 12 Mg magnezij 24,31 | 3 13 Al aluminij 26,98 | 3 14 Si silicij 28,09 | 3 15 P fosfor 30,97 | 3 16 S sumpor 32,06 | 3 17 Cl klor 35,45 | 3 18 Ar argon 39,95 | 4 19 K kalij 39,10 | 4 20 Ca kalcij 40,08 | 4 21 Sc skandij 44,96 | 4 22 Ti titanij 47,88 | 4 23 V vanadij 50,94 | 4 24 Cr krom 52,00 | 4 25 Mn manganj 54,94 | 4 26 Fe željezo 55,85 | 4 27 Co kobalt 58,93 | 4 28 Ni nikal 58,71 | 4 29 Cu bakar 63,55 | 4 30 Zn cink 65,38 | 4 31 Ga galij 69,72 | 4 32 Ge germanij 72,59 | 4 33 As arsen 74,92 | 4 34 Se selen 78,96 | 4 35 Br brom 79,90 | 4 36 Kr kripton 83,80 | 5 37 Rb rubidij 85,47 | 5 38 Sr stroncij 87,62 | 5 39 Y itrij 88,91 | 5 40 Zr cirkonij 91,22 | 5 41 Nb niobij 92,91 | 5 42 Mo molibden 95,94 | 5 43 Tc tehnezij (98) | 5 44 Ru rodij 101,1 | 5 45 Rh rodij 102,9 | 5 46 Pd paladij 106,4 | 5 47 Ag srebro 107,9 | 5 48 Cd kadmij 112,4 | 5 49 In indij 114,8 | 5 50 Sn olovo 118,7 | 5 51 Sb antimon 121,8 | 5 52 Te telurij 127,6 | 5 53 I jod 126,9 | 5 54 Xe ksenon 131,3 | 6 55 Cs cesij 132,9 | 6 56 Ba barij 137,3 | 6 57 La lantani 138,9 | 6 58 Ce cerij 140,1 | 6 59 Pr praseodimij 140,9 | 6 60 Nd neodimij 144,2 | 6 61 Pm prometnij (145) | 6 62 Sm samarij 150,4 | 6 63 Eu europij 151,9 | 6 64 Gd gadolinij 157,3 | 6 65 Tb terbij 158,9 | 6 66 Dy dijamant 162,5 | 6 67 Ho holmij 164,9 | 6 68 Er erbij 167,3 | 6 69 Tm timalij 168,9 | 6 70 Yb jodimij 173,0 | 6 71 Lu lutecij 174,9 | 7 72 Fr francij (223) | 7 73 Ra radonij (226) | 7 74 Ac aktinij (227) | 7 75 Th torij (232) | 7 76 Pa protaktinij (231) | 7 77 U uranij (238) | 7 78 Np neptunij (237) | 7 79 Pu plutonij (244) | 7 80 Am americij (243) | 7 81 Cm kurmij (247) | 7 82 Bk berkelij (247) | 7 83 Cf kalifornij (251) | 7 84 Es einsteinij (252) | 7 85 Fm fermij (257) | 7 86 Md mendeljevij (288) | 7 87 No nobelij (289) | 7 88 Lr lawrencij (260) | 7 89 Og oganeson (284) |

Lantanoidi

Aktinoidi

A – nukleonski broj najčešćega izotopa
 Z – protonski broj
 A_r – relativna atomska masa

metali

nemetali

polumetali

- Svi metali su pri sobnoj temperaturi u čvrstom agregatnom stanju, osim žive, koja je u tekućem.
- Osim bakra i zlata, svi su sive boje.

Čovjek poznaje i rabi metale od davnine: bakar, zlato, srebro i olovo oko 8000 god., kositar, željezo, živu, polumetal antimon od staroga vijeka. Od ostalih su značajnijih metala prije XIV. st. bili otkriveni bizmut i cink, u XVIII. st. kobalt, nikal, titanij, krom, mangan, molibden, volfram, platina i uranij, a većina ostalih tehnički važnih metala otkrivena je u XIX. st. Otkriće i primjena prvih metala bili su u povijesti ljudskoga roda toliko značajni da se po njima zovu cijele razvojne epohe (bakreno, brončano, željezno doba), a posjedovanje zlata i srebra te bakra, kositra i željeza odlučivalo je tijekom dugih povijesnih razdoblja o nadmoći ili podložnosti narodâ i državâ. Metali su i danas najvažniji, ponajprije konstrukcijski tehnički materijali (željezo, odn. čelik, aluminij, bakar, cink, krom, titanij itd.).

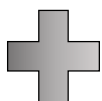
U Hrvatskoj je na području Ruda kraj Samobora, gdje su bila bogata nalazišta bakra, nađen najstariji tip bakrene sjekire kakve su se približno 4000 god. pr. Kr. rabile u rudnicima bakra. Taj se nalaz može smatrati najstarijim tragom metalurgije (i rudarenja) na području današnje Hrvatske.

U mlađe željezno doba Kelti su na području današnjega Siska razvili proizvodnju željeza na osnovi nalazišta željezne rude u obližnjoj Trgovskoj gori.



Slika1. Rudnik sv. Barbare u Rudama kraj Samobora.

- Metal se u umjetnosti koristi od davnina
 - Zbog svoje mekoće, bakar se od otkrića 8000g. pr. Kr. koristio za nakit
 - Obrada željeza hladnim kovanjem počinje negdje na Bliskom Istoku oko 6000. pr. Kr.
 - Oko 1500. pr. Kr. Hetiti, koji su živjeli na području današnje Turske, ljubomorno su čuvali tajnu obrade željeza.
 - U Egiptu postoje tragovi uporabe željeza još iz 4. tisućljeća pr. Kr., (do opće uporabe željeza dolazi tek oko 1300.pr. Kr.)



➤ **Mogućnost obrade raznim tehnikama i tehnologijama**



➤ **Negativna karakteristika većine metala je podložnost koroziji!**

2. Dobivanje metala

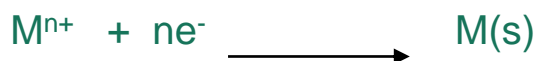
Svega nekoliko metala nalazimo u prirodi kao *elementarne tvari*. To su uglavnom *plemeniti metali* (srebro, zlato i članovi platinske grupe +bakar).

Sve ostale metale nalazimo u u prirodi u *spojevima*, najčešće u obliku sulfida(S⁻), sulfata(SO₄²⁻), oksida(O²⁻), hidroksida(OH⁻) i karbonata(CO₃²⁻).

Spojeve u kojima se metali javljaju u prirodi zovemo *mineralima*. Minerali su glavni i najvažniji sastojak *rude*. Ruda, osim minerala sadrži i druge spojeve koji nemaju nikakve tehničke važnosti i nazivaju se *jalovinom*.

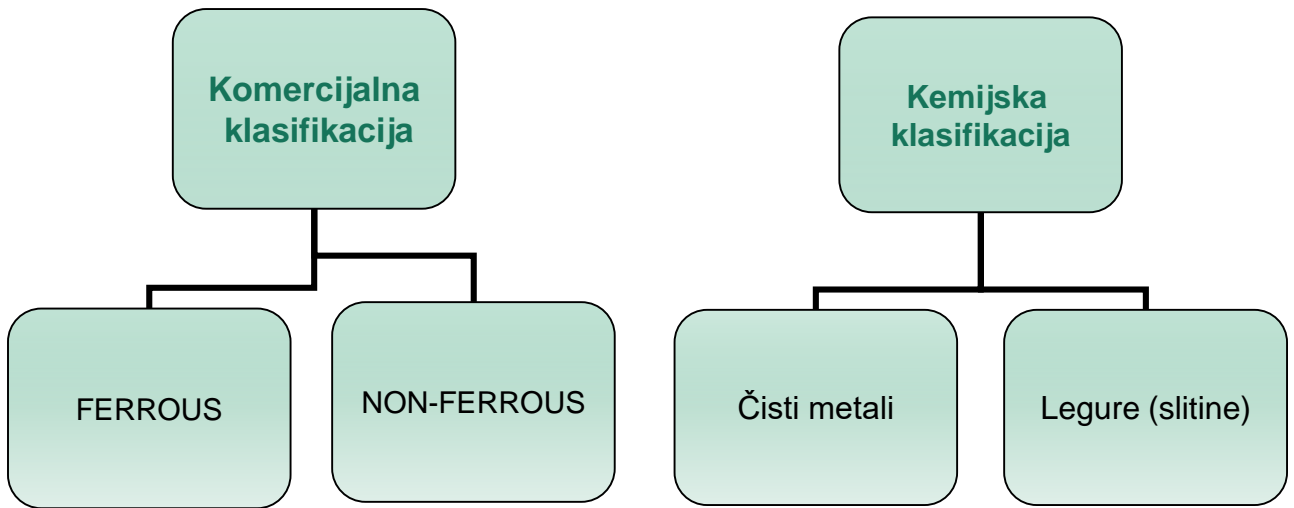
Osim nekoliko metala, koji se u prirodi javljaju u elementarnom stanju, svi se ostali dobivaju procesom *redukcije*.

Reakcije dobivanja metala mogu se predočiti ovom parcijalnom redoks-jednadžbom:



➤ Svi metali koji prema napisanoj jednadžbi imaju pozitivan standardni redoks- potencijal dobivaju se lako a što im je redoks-potencijal negativniji sve teže. Najlakše se npr. dobivaju bakar, srebro, živa, a najteže litij, kalij, natrij, magnezij, aluminij.

3. Klasifikacija metalnih materijala



Slika2. Shematski prikaz klasifikacije metalnih materijala.



3.1. Čisti metalni materijali

• **Čisti metalni materijali** sastoje se od jednog elementa tj. metal sadrži samo jednu vrstu atoma. Tehnički čisti metali su obično oni koji imaju najviše 0.1% primjesa.

➤ Najčešće korišteni čisti metali su **bakar (Cu), željezo (Fe), aluminij (Al), olovo (Pb), cink (Zn), kositar (Sn), srebro i zlato.**

U praksi se znatno više od čistih metala koriste legure.

Razlozi su višestruki:

- tehnički čisti metali teško se dobivaju u pročišćenom stanju, skupi su,
- premekani su i niske čvrstoće,
- Imaju nepovoljna kemijska i fizikalna svojstva,
- često teško obradivi standardnim postupcima obrade.



Slika 2. Čisti metali najčešće nemaju dobra mehanička (čvrstoća, tvrdoća) i kemijska (korozivnost) svojstva za upotrebu u kiparstvu.

3.2. Legure

Legura: materijal koji sadrži smjesu elemenata a ima metalna svojstva.

Tehnički čisti metali su obično oni koji imaju najviše 0.1% primjesa. Veće količine primjesa su ili nečistoće ili namjerno dodani legirni elementi, i te metale nazivamo legure.

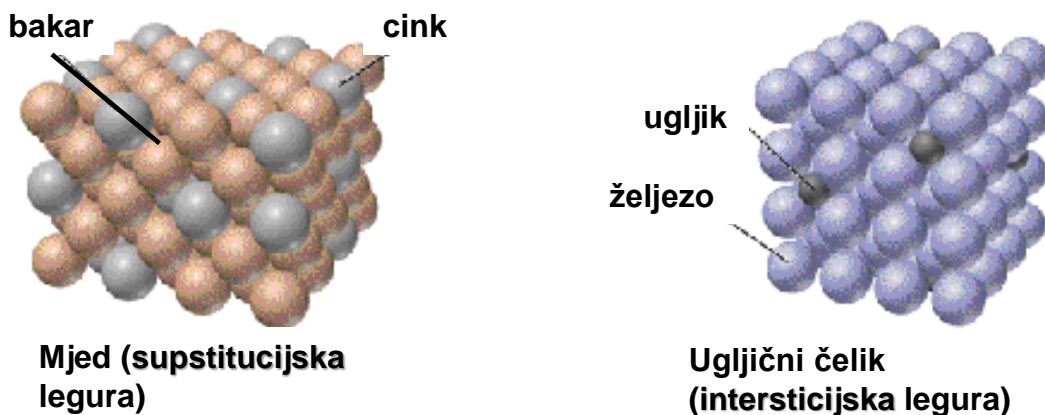
Mogu biti:

• **Supstitucijske (zamjenske legure)**- Neki atomi osnovnog metala su zamijenjeni atomima drugog metala slične veličine.

- Najčešće se tako miješaju metali sličnih radijusa i valencija (oni koji su blizu jedan drugom u periodnom sustavu (npr. zlato i srebro)
- Svojstva takvih legura su najčešće aditivna – zbroj su svojstava metala koji se miješaju.

• **Intersticijske (uključinske legure)**- Atomi legirajućeg metala okupiraju praznine u čvrsto pakiranoj strukturi osnovnog metala.

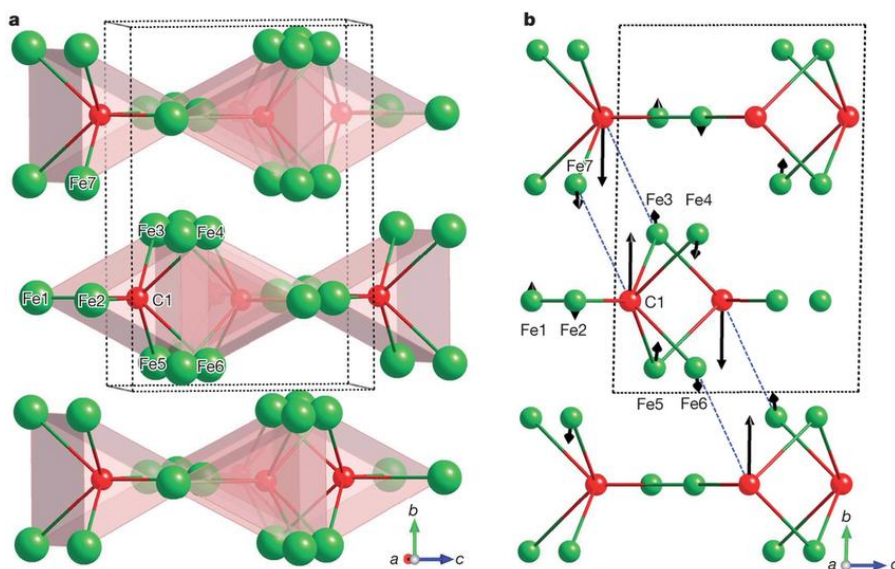
• Već mali sadržaj legirajućih atoma (osim vodikovih) izaziva veliko izvitoperenje rešetke osnovnog metala. Zbog toga, već sasvim mali sadržaj legirajućeg elementa izaziva bitne promjene svojstava legure npr. Željezo (mekano, korodabilno) i čelik (tvrd, puno otporniji na koroziju).



Slika 3. Shematski prikaz strukture supstitucijskih i intersticijskih legura.

3.3. Intermetalni spojevi

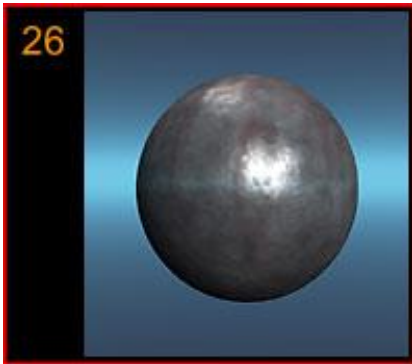
- Ako slitina ima točno određenu kemijsku formulu, riječ je o *intermetalnom spoju*, npr. kroma i platine, Cr_3Pt ili željezovog karbida (cementita) Fe_3C .
- Intermetalni spojevi tvore nove kristalne rešetke, različite od rešetki obje komponente. Karakteristika kemijskog spoja je točan omjer atoma komponenti u spoju, koji se svugdje u materijalu ponavlja.
- Rešetke intermetalnih spojeva su uglavnom komplicirane, bez kliznih ravnina i pravaca. Zato su takvi kristali vrlo tvrdi i krhki. Budući da imaju vezane elektrone, imaju i veliki električni otpor.



Slika 4. Shmatski prikaz strukture cementita.

4. Metali i legure u kiparstvu

4.1 Željezo i čelici



- U čistom elementarnom stanju željezo je poput srebra - bijel, razmjerno mekan, kovak metal, kemijski dosta otporan.

Kem. simbol: Fe

Hrv. naziv: željezo

Internacionalni naziv: Ferrum

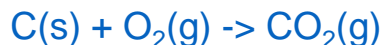
Talište : 1808(K); (1535 °C)

U Zemljinoj kori udio je željeza oko 5%(mas), a u cijeloj Zemlji se računa da je 37%. Na površini Zemlje prirodno željezo je samo izuzetno u elementarnom stanju. Najčešće je u spojevima (rudama) i to: hematit (Fe_2O_3), limonit ($\text{FeO}(\text{OH})$); magnetit (Fe_3O_4); pirit (FeS) i siderit (FeCO_3).

Iz rude se sirovo željezo dobiva preradbom u visokoj peći. Tako dobiveno **sirovo željezo** upotrebljava se manjim dijelom za proizvodnju predmeta lijevanjem, a većim dijelom prerađuje se u čelik.

➤ Dobivanje željeza

Za dobivanje željeza danas se isključivo upotrebljavaju oksidne i karbonatne rude. Iz oksidnih ruda željezo se dobiva redukcijom ruda koksom, odnosno ugljik(II)-oksidom u visokim pećima:



Nastali ugljikov(II)-oksid glavno je redukcijsko sredstvo koje reducira okside željeza dok konačno ne nastane tzv. spužvasto željezo:



Polaganim hlađenjem dobiva se *sivo sirovo željezo* iz kojeg se izlučio grafit. Naglim hlađenjem dobiva se *bijelo sirovo željezo* iz kojeg se grafit nije stigao izlučiti.

Međutim, sirovo željezo obično se ne hladi nego se odmah prerađuje u čelike.

Svojstva i upotreba željeza:

Željezo je sivo-bijeli metal koji se može lako kovati, variti u vrućem stanju i ispolirati do visokog sjaja. Čisto željezo se može magnetizirati, ali ne može zadržati magnetizam.

Elementarno željezo se javlja u tri alotropske modifikacije:

alfa-željezo -> 907°C -> gama-željezo -> 1400°C -> delta-željezo

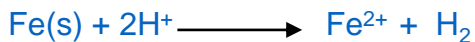
Alfa-Fe ima *prostorno centriranu* kubičnu kristalnu rešetku i feromagnetično je do temperature od 770°C kad gubi feromagnetska svojstva, ali ne mijenja strukturu. Gama-Fe ima *plošno centriranu* kubičnu kristalnu rešetku, a delta-Fe *prostorno centriranu* kubičnu rešetku, ali drugih parametara.

Poznavanje tih struktura i mogućnosti koje one pružaju za smještaj atoma ugljika (ili drugih legirajućih elemenata) ima temeljno značenje za svojstva i obradu čelika.

Željezo korodira u atmosferi, u vodi, u vodenim otopinama soli i u kiselinama.

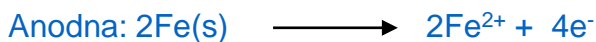
(U koncentriranim, jakim, oksidirajućim kiselinama (H₂SO₄, HNO₃) željezo se pasivira stvaranjem zaštitnog sloja).

Željezo je kemijski vrlo reaktivno i kao neplemeniti metal otapa se u neoksidirajućim kiselinama:



Na zraku je vrlo nestabilno i relativno brzo oksidira (hrđa).

Osnovne reakcije korodiranja Fe:



Hrđa je hidratizirani željezo(III)-oksid (Fe₂O₃ * nH₂O) i nema zaštitna (pasivirajuća) svojstva tako da se reagiranje željeza nastavlja.

Primjena željeza je prvenstveno u obliku čelika, a manje kao sirovog ili lijevanog željeza.

Čelik je legura željeza s 0,05 - 1,7% ugljika.

Čelici se odlikuju velikom čvrstoćom, tvrdoćom, žilavošću, mogućnošću lijevanja i mehaničke obrade te velikom elastičnošću.

Prema sastavu, čelici mogu biti : ugljični i legirani.

Čelik se legira s brojnim metalima. To su najčešće nikal, krom, mangan, vanadij, volfram, molibden i kobalt, ali mogu biti i bakar, aluminij i silicij.

- mangan čeliku povećava tvrdoću, čvrstoću i otpornost na habanje;
- nikal povećava žilavost;
- molibden povećava tvrdoću i otpornost na koroziju,
- volfram vatrostalnost
- krom povećava otpornost na koroziju - nehrđajući čelici sadrže primarno krom (najmanje 12%) te manje dodatke nikla.

4.2. Plemeniti metali: zlato, srebro, platina

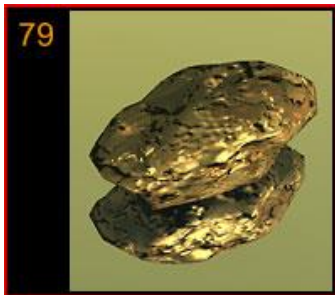
Plemenite metale karakterizira visoka postojanost prema kiselinama, lužinama, solima i plinovima.

Oni su zbog toga dragocjeni materijali **za upotrebu u uvjetima gdje je potrebna velika korozijska otpornost.**

Njihova primjena je mnogostruka; samostalno- kao umjetnički materijal, za zaštitu drugih materijala (u raznim prevlakama), za zaštitu i estetski dojam drugih materijala (pozлата drva).

U plemenite metale pripadaju: zlato (Au), srebro (Ag), platina (Pt), paladij (Pd), rutenij (Ru), rodij (Rh), iridij (Ir), osmij (Os) i živa (Hg).

U upotrebi za kiparske i konzervatorskorestauratorske svrhe uglavnom srećemo zlato, srebro i platinu.



ZLATO (Au)

Kem. simbol: Au
 Hrv. naziv: zlato
 Internacionalni naziv: Aurum
 Talište : 1064,18 C

Čisto zlato je izvanredno otporno prema zraku, vodi, kiselinama, lužinama i većini otopina soli.

Jedini metal karakteristične žute boje i jaka sjaja, mekan i vrlo **rastezljiv i žilav** (može se izvlačiti u listiće debljine 0,00001mm) .

Jedan od najrjeđih elemenata u Zemljinoj kori (samo oko dvije milijuntine posto).

U prirodi se pojavljuje samorodno, pa je bilo poznato već u prahistorijsko doba.

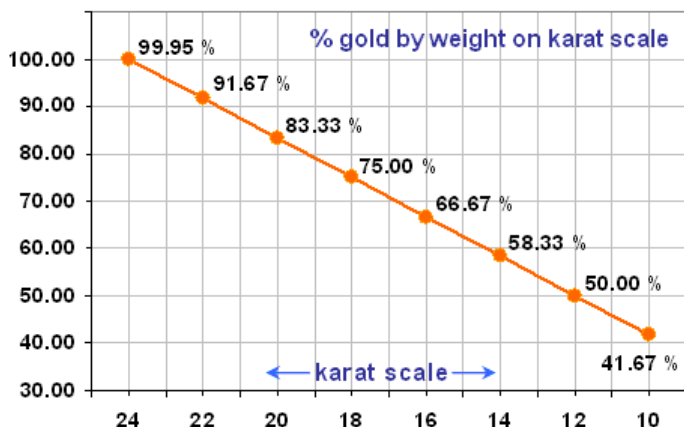
Oko dvije trećine svjetske proizvodnje zlata dolazi iz Južne Afrike.

- zlato se dobiva i iz ruda, tipična zlatna ruda danas sadrži samo oko 10 g Au po toni.

Čisto zlato je mekano pa se za praktičnu uporabu redovito legira sa srebrom (Ag) ili bakrom (Cu).

Legura zlata s Pt, Pd, Ni i/ili Ag "**bijelo zlato**" primjenjuje se za izradu nakita i dentalnih legura.

Sastav legure zlata često se izražava "karatima" što je samo stara i nestandardna jedinica za maseni udio (24 karata je 100% mas.)



Slika. Skala pretvorbe jedinica za udio zlata.

Tehnička upotreba zlata vrlo je ograničena i ni u kojoj primjeni u tehnici zlato nije nenadoknađivo.

- Osim boje od specifičnih svojstava treba spomenuti veliku duktilnost (kovkost) tako se zlato može izvući u listiće debljine od 0,0001mm (to je otprilike sloj debljine od oko 250 atoma zlata).



Slika 5. Listić zlata za pozlatu.



Slika 6. Poliranje ahatom nanesenih zlatnih listića na drveni okvir.

- Zlato se otapa jedino u **zlatotopci** ili carskoj vodici (smjesi od jednog volumnog dijela nitratne kiseline i tri dijela kloridne kiseline) i pri tom nastaje zlatnoklorovodična kiselina $H(AuCl_4) \cdot H_2O$, koja se otapa u vodi i u alkoholu.

Zlatnoklorovodična kiselina se upotrebljava u medicini, fotografiji i u galvanotehnici (za pozlaćivanje).

Zlato tvori kompleksne spojeve i sa ostalim halogenidima (F,Cl,Br,I)

- Živa otapa zlato u ograničenoj mjeri, te lako tvori amalgam koji se nekad koristio za pozlaćivanje metalnih predmeta (amalgam bi se nanosio na predmet kistom i zatim bi se živa isparila zagrijavanjem).



Slika 7. Sat iz 1860.g. pozlaćen tehnikom amalgiranja.



SREBRO

Kem. simbol: Ag

Hrv. naziv: srebro

Internacionalni naziv: Argentum

Talište : 961, 93 °C

Srebro je bijel, sjajan, plemenit metal koji se lako može kovati i rastezati u listiće i izvlačiti u žicu (poslije zlata, najlakše se oblikuje i obrađuje plastičnim deformacijama).

Od svih metala **ima najvišu električnu i toplinsku vodljivost, visoku reflektivnost** (osobito u infracrvenom i vidljivom dijelu spektra) i veliku otpornost prema koroziji.

-Oko jedne trećine proizvodnje srebra upotrebljava se za kovanje novca, ostatak najvećim dijelom za stolni pribor i za nakit

- Ostalo: za tvrdo lemljenje, u zubarstvu za amalgam (legura srebra sa živom i kositrom), u elektrotehnici za osigurače, u kemijskoj industriji za posuđe otporno prema alkalijama i kao katalizator, i dr.

-- Prevlačenjem stakla metalnim srebrom (posrebrivanjem) proizvode se ogledala.

Svojstva:

-visoka korozijska otpornost na zraku, u vodi, otopinama, organskim spojevima, organskim kiselinama i lužinama,

-ima izvanredno veliku električnu i toplinsku vodljivost

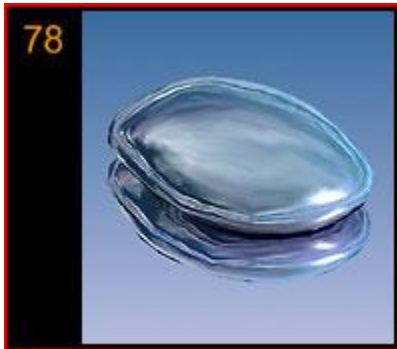
-zbog tragova sumporovodika (H₂S) u zraku polagano tamni prevlačeći se crnom sulfidnom patinom (dakle ne korodira elektrokemijski nego kemijskom reakcijom sa sumporovodikom u zraku.

Srebro-sulfid Ag₂S jest crna, u vodi posve netopljiva tvar. Stvaranje te soli na površini srebra uzrok je što ono na zraku potamnjuje (izgled starog srebra).

- otapa se u u HNO₃ i H₂SO₄ i u živi (amalgamiranje).

-U zlatotopci se ne otapa! (nastaje AgCl)

Legure srebra s bakrom (7-10 % Cu) su po korozijskom ponašanju slične srebru.



PLATINA

Kem. simbol: Pt

Hrv. naziv: platina

Internacionalni naziv: Platinum

Talište : 1768,3 °C

Naziv potiče od španjolske riječi *platina*, koja je oblik deminutiva od riječi *plata* što označava srebro, dakle „malo srebro”.

Plemenit metal dobrih mehaničkih svojstava i velike otpornosti prema koroziji, kao i srodni platinski metali (paladij, rutenij, rodij, osmij i iridij).

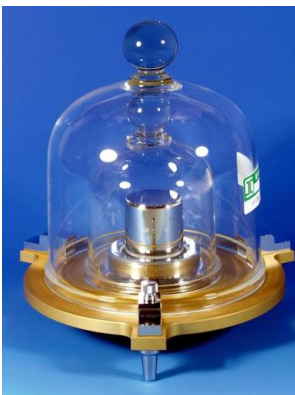
Platina i platinski metali su vrlo skupi metali pa se iz ekonomskih razloga primjenjuju najčešće u obliku tankih prevlaka, tankih limova, ili žica.

-Platina korodira u prisutnosti halogenih elemenata i u smjesi klorovodične i dušične kiseline (zlatotopka HCl : HNO₃ – 1:3) pri čemu se oslobađa klor koji oksidira platinu i pri tome nastaju kompleksni heksakloroplatinat (IV) ioni, PtCl₆²⁻ (slično zlatu).

- Glavna su joj svojstva **dobra korozijska otpornost i visoko talište.**

Zato se koristi za izradu laboratorijskog posuđa (lončići za taljenje i dr.).

Međunarodni primarni standard mase, valjak od točno 1,00000 kg, izrađen je od legure platine (90% i iridija 10%) upravo jer je platina kemijski stabilna i nekorodibilna (nema gubitka mase).



Slika 8. Međunarodni primarni standard mase, valjak izrađen od legure platine (90% i iridija 10%).

4.3. Aluminij



ALUMINIJ

Kem. simbol: Al

Hrv. naziv: aluminij

Internacionalni naziv: Aluminium

Talište : 660 °C

Ime elementa je izvedeno iz latinske riječi *alumen* što znači alaun (stipsa).

Aluminij je mekan, krt i žilav metal male gustoće.

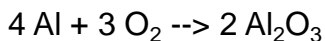
Otporan je na djelovanje atmosferskih plinova, nekih kiselina i koroziju. Dobar je vodič topline i elektriciteta.

Aluminij je je treći najobilniji element u zemljinoj kori (8,1% težinski), iza kisika i silicija.

Sam aluminij je jako reaktivan, ali se na zraku brzo prevuče tankim prozirnim slojem oksida, koji ima pasivirajuće djelovanje i značajno usporava daljnju koroziju.

Uzrok postojanosti aluminijske na zraku je stvaranje tankog oksidnog sloja koji je strukturno vezan na površinu metala, vrlo je kompaktan i neporozan te na taj način štiti metal od daljnje oksidacije.

Sloj oksida debljine samo nekoliko tisućinki milimetra je toliko gust da vlaga i zrak ne mogu doprijeti do aluminijske.



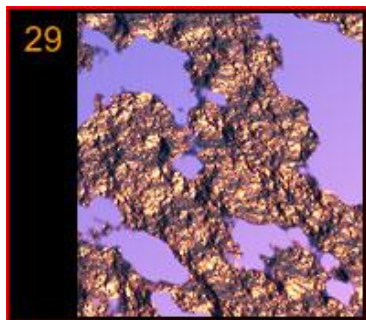
Najvažnije aluminijske legure jesu

- duraluminij (legura s bakrom , magnezijem i manganom, najčešća legura Al),
- silumin (legura s 11 do 13% silicija),
- magnalij (legura s 10 – 30% magnezija, uglavnom upotreba u zrakoplovstvu) i
- aluminijska bronca (legura bakra i aluminijske koja se osobito primjenjuje u brodogradnji, inače izuzetnih mehaničkih karakteristika).



Slika 9. Skulptura Antuna Gustava Matoša na Strossmayerovom šetalištu u Zagrebu, autora Ivana Kožarića.

4.3. Bakar



BAKAR

Kem. simbol: Cu

Hrv. naziv: bakar

Internacionalni naziv: Cuprum

Talište : 1083,3 C

- U antičko doba dolazio je gotovo isključivo s Cipra te je bio poznat pod nazivom aes cyprium (ciparska ruda) te mu od tuda i ime.

OPĆENITO:

Crveni metal gustoće 8.96 g/cm^{-3} , dobar vodič topline i elektriciteta.

Dužim stajanjem potamni od oksida (kuprit, CuO i tenorit Cu_2O), a pod utjecajem atmosferilija s vremenom se prevlači zelenom patinom.

Najviše ga ima u sulfidnim rudama (halkopirit, kovelit, halkozin i bornit), zatim u oksidnim (kuprit) i u karbonatnim rudama (malahit i azurit).

Povijest i upotreba: Povijesno je važan kao jedan od prvih obrađivanih metala, pogotovo za pravljenje bronce. Upotrebljavan je još u neolitiku (8000 g. prije Krista). U Egiptu se koristio oko 5000 g. prije Krista, za izradu oruđa i oružja (bronca), a dobivao se iz rudnika sa Sinajskog poluotoka. Na Cipru i Kreti koristi se od 3000 g. prije Kristova rođenja.

Svojstva i upotreba bakra:

Bakar je metal svijetle crvenosmeđe boje, kubične plošno centrirane kristalne rešetke. Nije polimorfan. U čistom stanju relativno je mekan, ali vrlo žilav i rastezljiv. Lako se kuje, valja (na hladno i vruće) i izvlači u vrlo tanke žice. Može se meko i tvrdo lemiti i zavarivati. Odlično provodi električnu struju i toplinu. Relativno je postojan na zraku, a izlaganjem utjecaju atmosferilija dobiva zelenkastu patinu koja ga donekle štiti od daljnje oksidacije.

Patina može biti i drukčijeg kemijskog sastava (hidroksisulfat, hidroksiklorid), ovisno o atmosferi. Patina se često i umjetno stvara na raznim predmetima (npr. bakrenim krovovima i skulpturama) radi zaštite od utjecaja atmosfere i estetskih razloga.

4.3.1. Bronce

Broncama se nazivaju sve bakrove legure koje sadržavaju više od 60% bakra uz dodatak jednoga ili više legiranih elemenata, među kojima cink nije glavni sastojak (glavni legirajući element – u tom slučaju govorimo o mjedi ili mesingu).

- Svojstvena im je velika čvrstoća i tvrdoća (tvrđe su od bakra), kao i otpornost prema koroziji.

Osnovna prednost bronce prema čistom bakru je da imaju niže talište, bolju ljevljivost i veću korozijsku otpornost.

- Ovisno o sastavu bronci dijelimo ih na:

Prava ili kositreća bronca sadrži više od 80% bakra. Tvrđa je od bakra i pogodnija za poliranje i lijevanje. Otporna je prema koroziji, zvonka i dobar vodič električne struje. Viši maseni udio kositra (do 27%) povisuje tvrdoću i čvrstoću, a smanjuje žilavost.

Fosforna bronca sadrži malo fosfora ali ne kao legirajućeg elementa nego zbog procesa dobivanja.

Topovska ili Uhacijeva bronca dobila je ime po austrijskom generalu F.Uchatiusu koji je tvrdio da ima dobra svojstva za izradu topova, sadrži 92% Cu i 8% Sn.

Bronca za lijevanje zvona sadrži 75-80% Cu i 20-25% Sn, a za izradu gongova sadrži 88% Cu i 12% Sn. Bronca za umjetničke odljeve nekada je sadržavala 10-25% kositra, a danas se toj leguri dodaje i manja količina cinka.

Crveni lijev ili strojaraska bronca je legura bakra, kositra i cinka (85% Cu, 7% Sn, 8% Zn), upotrebljava se u razne svrhe u strojarstvu (ležajevi, zupčanici i dr.)

Aluminijska bronca je legura bakra i aluminijska (88-92% Cu i 8-12% Al), dobro se obrađuje i kemijski je otporna.

Niklena bronca ima 8-16% nikla, 1-3% aluminijska, ostalo je bakar. Zbog velike tvrdoće služi za otkivke pri višim temperaturama.

Silicijska bronca je legura bakra sa 0,02 – 0,5% silicija koja je otporna na djelovanje kiselina.

Olovna bronca može imati manje bakra od ostalih bronca (samo 50% bakra); zbog dobrih kliznih svojstava upotrebljava se za ležajeve u strojarstvu.

Kiparska bronca je legura bakra i kositra uz dodatak Al, Si, Pb i P. Glavni zahtjev za kiparsku broncu je dobra ljevljivost.

5. Svojstva metalnih materijala

Fizikalna svojstva metalnih materijala

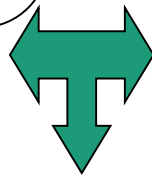
Fizikalna svojstva su karakterističan odgovor materijala na oblike energije kao što je toplina, svjetlo, elektricitet, magnetizam.

- **metali su sjajni**
- **velike gustoće**
- **visoke temperatura tališta**
- **dobri vodiči topline i elektriciteta**

Mehanička svojstva metalnih materijala

Mehanička svojstva odražavaju karakteristične promjene dimenzija ili oblika kao odgovor na primijenjene vanjske ili unutarnje sile.

- **metali su kovki** (lako se savijaju i istežu)
- **velike čvrstoće**
- **zvučni** (proizvode zvuk kad se udare)



Kemijska svojstva metalnih materijala

Kemijska svojstva obuhvaćaju karakteristični odgovor materijala u kemijskom okruženju.

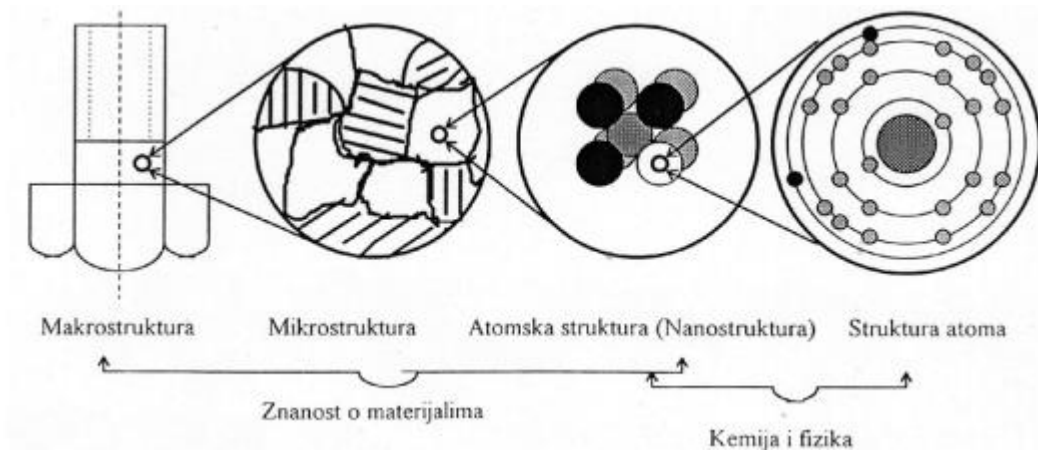
- **Otpornost na koroziju, otpornost na kiseline ili lužine su primjeri kemijskih svojstava.**

Metali se odlikuju nizom karakterističnih svojstava:

- ❖ osobitim (metalnim) sjajem,
- ❖ dobrom provodnošću topline i elektriciteta,
- ❖ kovkošću, duktilnošću i neprozirnošću te
- ❖ sposobnošću da primanjem toplinske ili svjetlosne energije emitiraju elektrone.

➤ Svojstva metala koja je jedino moguće tumačiti njihovom **strukturu** i **vezom**.

6. Struktura metala i metalna veza



Slika 10. Shematski prikaz odnosa kemijske strukture, mikrostrukture i kristalne strukture materijala.

Može se reći da su sva svojstva metala (ili bilo kojih drugih materijala) odraz triju stvari:

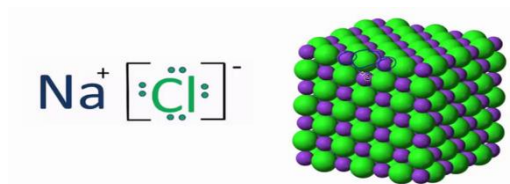
1. kemijske veze između atoma tog materijala
2. kemijske strukture tvari (kristalne rešetke)
3. mikrostrukture (veličini, rasporedu i obliku mikrokristalita)

Postoje tri tipa primarne (kemijske) veze između atoma, :

1. Ionska veza

Ionska veza nastaje između elektronegativnih i elektropozitivnih elemenata, koji udruživanjem zajednički dijele elektrone i tako postižu popunjenost vanjskih ljuski. Elektronegativni elementi su nemetalnog, a elektropozitivni metalnog karaktera. Tipičan primjer ionske veze daju kristali morske soli, (NaCl).

- Ionska veza je električne prirode
- Nije usmjerena u prostoru već električno polje djeluje u prostoru oko atoma zbog čega ionski spojevi kristaliziraju u gusto pakiranim strukturama
- Zbog jakog električnog privlačenja kristali su kruti i tvrdi, visokog vrelišta i tališta
- Ionski spojevi topivi su u vodi
- Vodena otopina provodi struju (otapanjem nastaju pozitivni i negativni ioni)

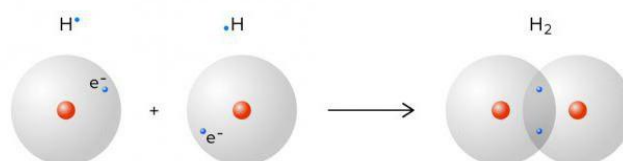


Slika 11 . Ionsko vezivanje molekula NaCl

2. Kovalentna veza

Kovalentna veza nastaje između istovrsnih atoma (ili atoma slične elektronegativnosti) koji nemaju popunjenu vanjsku ljusku elektronima, tako da atomi međusobno "posuđuju" elektrone i time ostvaruju popunjenost vanjske ljuske.

- Tvari s kovalentnom vezom sastoje se od molekula koje imaju određenu strukturu zbog usmjerenosti i krutosti kovalentne veze
- atomi su u molekulama čvrsto povezani kovalentnim vezama, no privlačne sile između molekula su vrlo slabe. Zato su takve tvari najčešće plinovi ili tekućine ili pak čvrste tvari koje lako sublimiraju - imaju relativno nisko talište i vrelište.
- tvari s kovalentnom vezom u pravilu su slabo topljive u vodi.
- kovalentni spojevi ne provode električnu struju u otopljenom ili rastaljenom stanju.



Slika 12. Kovalentna veza kod molekule vodika.

3. Metalna veza

Metalna veza je veza između metala. Puno je specifičnija od ostale dvije kemijske veze. Već je rečeno da metali imaju poseban sjaj, imaju električnu struju, dobro provode toplinu, kovki su, duktilni (lako se savijaju i iskucavaju).

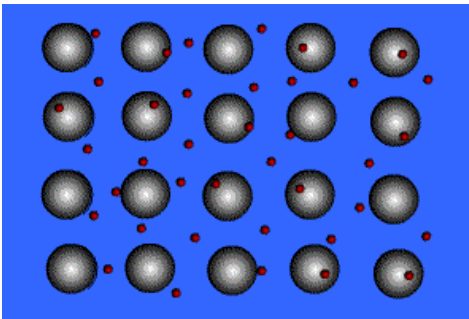
➤ Sva navedena svojstva metala zahtijevaju prisutnost *“slobodnih” elektrona* u kristalnoj rešetci metala (za razliku od ionske i kovalentne veze).

Zato je već 1900. P. Drude postavio elektronsku teoriju metalne veze prema kojoj metali sadrže stanovit broj *nelokaliziranih slobodnih elektrona*.

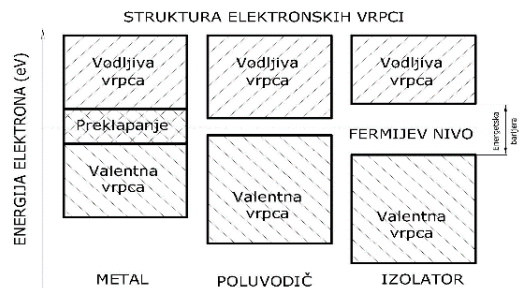
Zbog vrlo male udaljenosti između atoma u kristalnoj rešetki metala veliko je preklapanje elektronskih orbitala te se one spajaju u jednu tzv. *elektronsku vrpca*. Na taj je način elektron delokaliziran.

Razlikuje se valentna i vodljiva vrpca. U **valentnoj vrpci** nalaze se valentni elektroni. Valentna vrpca sadrži energetske nivoe koji su popunjeni elektronima. Iznad nje se prostire vrpca bez elektrona – **vodljiva vrpca**. Vodljiva vrpca sadrži prazne energetske nivoe. Oni omogućuju elektronima da pod utjecajem vanjskog električnog polja poprime veći sadržaj energije i da putuju kroz kristal, pa metal provodi električnu struju.

- Udaljenost između valentne i vodljive vrpce nije kod svih elemenata jednaka:
- U metalima su valentna i vodljiva vrpca tako blizu (preklapaju se) da elektroni bez zapreke prelaze iz jedne u drugu.
 - Tvari koje slabo provode električnu struju su poluvodiči (npr. silicij, germanij).
 - Tvari kod kojih postoji velika energetska barijera između valentne i vodljive vrpce nazivamo izolatori.



Slika 13. Shematski prikaz slobodnih elektrona u kristalnoj rešetki metala.



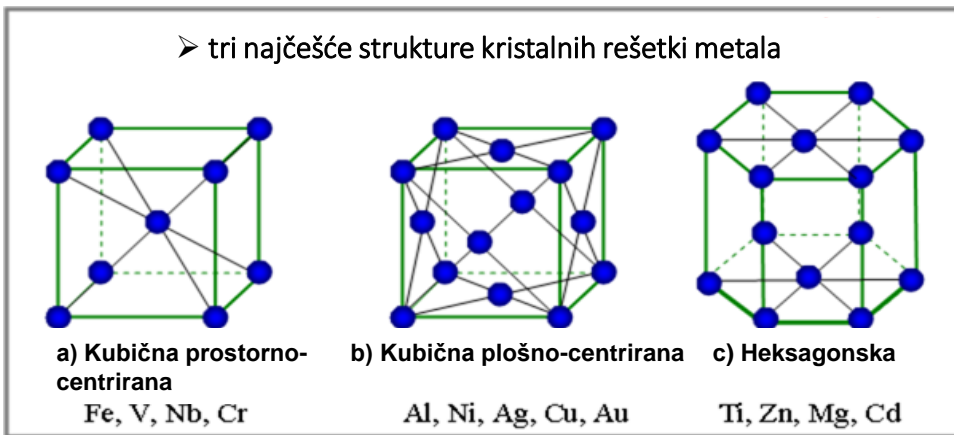
Slika 14. Shematski prikaz energetskih vrpca.

Fizikalno gledano, za nastanek metalne veze bitno je da su atomi vrlo blizu poredani jedan pored drugoga tako da bi moglo doći do nastanka valentnih vrpca. Zato metali najčešće kristaliziraju u gustim slagalinama koje omogućavaju tri vrste kristalnih rešetki:

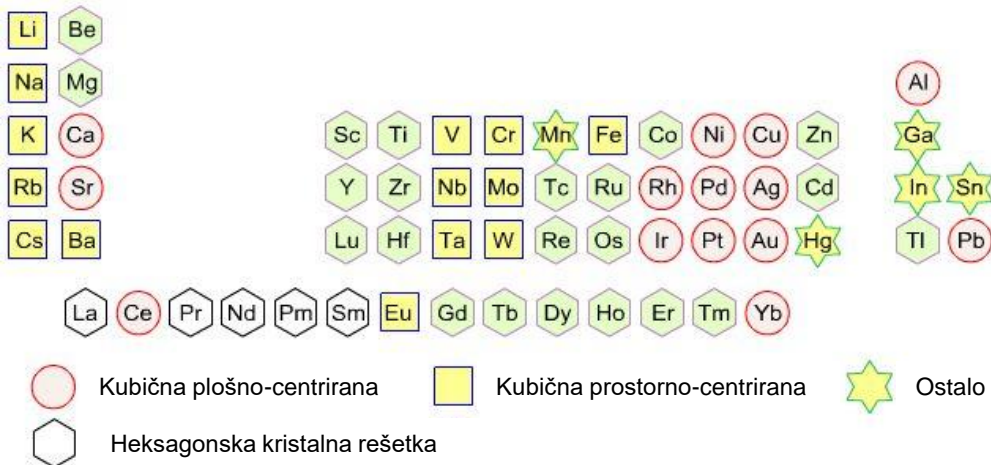
- a) Kubična prostorno centrirana kristalna rešetka
- b) Kubično plošno centrirana kristalna rešetka
- c) Heksagonska kristalna rešetka

➤ Što je veća gustoća tvari, manja je međuatomska udaljenost a time je izraženiji i metalni karakter te tvari.

Npr. sivi kositar ima gustoću od 5,75g/cm³ i nemetal je, dok je bijeli kositar sa gustoćom od 7,28 g/cm³ metal.



Slika 15. Tri najčešće strukture kristalnih rešetki metala

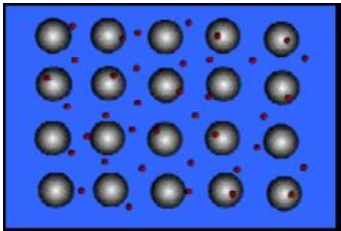


Slika 16. Shematski prikaz periodnog sustava elemenata sa kristalnim strukturama tvari.

7. Fizikalna svojstva metala

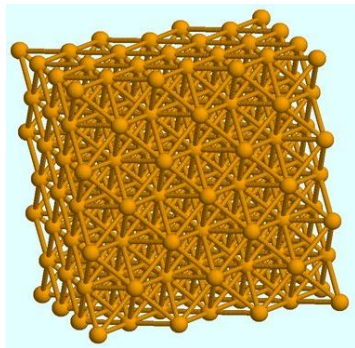
Električna vodljivost

➤ Naime, lako-pokretljivi elektroni mogu biti ti koji prenose električnu i toplinsku energiju te omogućuju relativno lako deformiranje kristalne rešetke (nema usmjerene veze).



Velika gustoća

➤ Gusto pakiranje atoma u kristalnim rešetkama metala ima za posljedicu veliku gustoću



Toplinska vodljivost

➤ Obzirom da su atomi vrlo blizu toplinska energija se može prenositi od atoma do atoma termičkim vibracijama

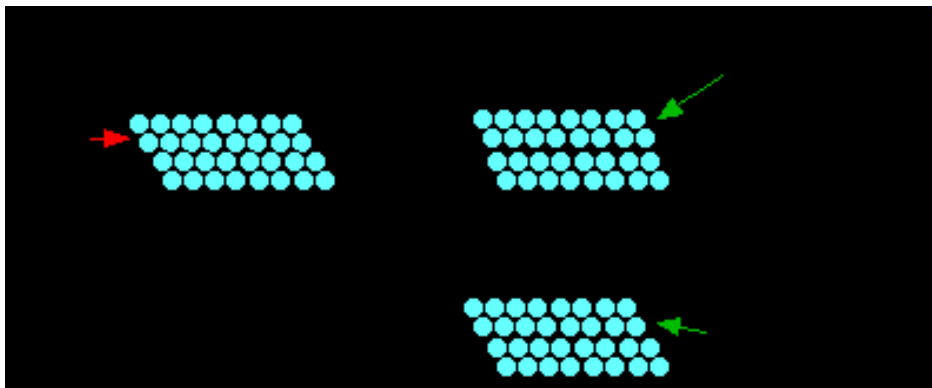
➤ Visoka tališta

➤ Jaka metalna veza u metalima je objašnjenje zašto metali uglavnom imaju visoko talište (puno energije je potrebno za kidanje metalne veze). Najviša tališta, vrelišta i gustoće imaju elementarne tvari prijelaznih elemenata u sredini periodnoga sustava: volfram ima najviše talište (3422 °C) i vrelište (oko 5600 °C), a iridij najveću gustoću (22,61 g/cm³).

➤ Savitljivost

Kada se primijeni slaba sila atomi se mogu posmiknuti jedan red po drugome (- savitljivost)

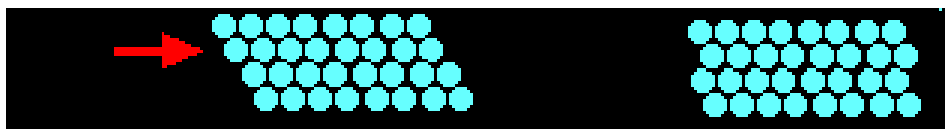
Slaba
sila



➤ Kovkost

Kod primjene jačih sila atomi se mogu posmiknuti jedan red po drugome i zadržati novi raspored bez gubitka kohezije između atoma (- kovkost).

Jaka sila



8. Mehanička svojstva metala

Definicije osnovnih mehaničkih svojstava:

ČVRSTOĆA je otpornost materijala deformaciji i prijelomu
- otpornost promjeni oblika i dimenzija
- sposobnost materijala da podnosi naprezanje

TVRDOĆA je otpornost materijala prema prodiranju stranog (tvrđeg) tijela u površinu

PLASTIČNOST je sposobnost materijala da se deformira, a nakon rasterećenja da zadrži deformirani oblik

ELASTIČNOST je sposobnost deformiranog materijala da se nakon rasterećenja vrati u prvobitni oblik (dimenzije)

ŽILAVOST je otpornost materijala prema udarnom (kratkotrajnom dinamičkom) opterećenju

Prema mehaničkim svojstvima metale možemo podijeliti na:

1. plastične kao primjerice aluminij, zlato, srebro
2. na lomljive/tvrde/kрте primjerice kaljeni čelik, sivi lijev
3. te čvrste/žilave kao primjerice čelik.

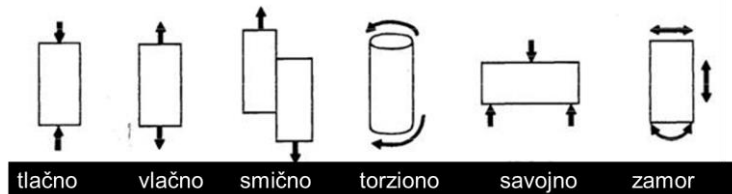
➤ Iako mnogi materijali sadrže na neki način sva tri svojstva, ovisno o tome koje ponašanje prevladava, svrstavamo ih u jednu od navedenih kategorija.

Spomenuta svojstva se mogu najbolje objasniti **pomoću krivulje naprezanje-deformacija** :

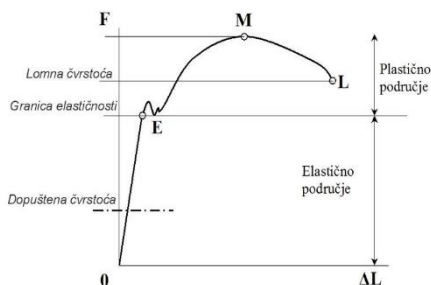


- Za vrijeme ispitivanja uređaj postepeno povećava i bilježi silu rastezanja (F), bilježeći istovremeno i prouzrokovano **relativno produženje** probnog uzorka $\Delta L = \text{promjena dužine} / L$
- bilježi se odnos **naprezanje-deformacija**

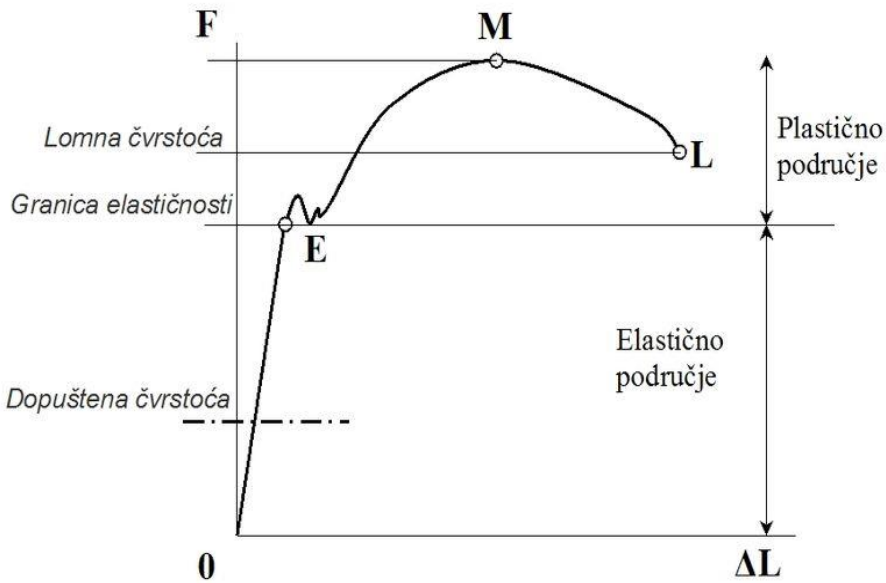
Slika 17. Kidalica- instrument za određivanje čvrstoće materijala.



- Naprezanje može biti **tlačno, vlačno, savojno, smično ili torziona** – što vodi do odgovarajuće deformacije.

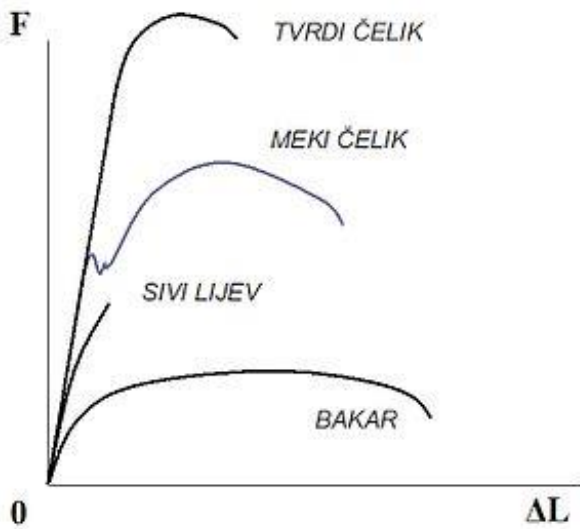


- Ispitivanjem se dobije dijagram koji nazivamo dijagram čvrstoće.



Slika 18. Dijagram čvrstoće materijala.

- Početni dio krivulje je linearan, tj. produženje epruvete proporcionalno je sili rastezanja do točke E, koju zovemo **granicom elastičnosti**. U rasponu napreznja $0 - E$ materijal se ponaša potpuno elastično.
- Prekoračenjem točke E, uzrokuje se suženje epruvete na najslabijem mjestu (što je posljedica nehomogenosti materijala), što se na dijagramu čvrstoće reflektira koljenom iza točke E.
- Područje E - M više nije elastično, tj. u slučaju prekida pokusa epruveta će se nešto skratiti, ali će ipak ostati trajno deformirana. To se stoga zove područjem plastične deformacije.
- Najveće dostignuto opterećenje -točka M bilježi se kao maksimalna čvrstoća materijala,
- Nakon dosizanja točke M, epruveta se produžuje čak i ako opterećenje smanjujemo. Suženje presjeka na najslabijem mjestu epruvete naglo raste i u točki L nastupa lom epruvete.



Slika 19. Dijagrami vlačne čvrstoće češćih metalnih materijala

- Materijali sa širokim plastičnim područjem su većinom žilavi (meki čelik).
- Krhki materijali kaljeni čelik, sivi lijev i dr. nemaju izraženo plastično područje i ne suzuje im se presjek pri opterećivanju.
- Plastični materijali (bakar) imaju vrlo nisku granicu elastičnosti. Dobro se oblikuju gnječenjem.

9. Kemijska svojstva materijala

- Da bi materijal potpuno kemijski opisali nije dovoljno poznavati samo njegov kemijski sastav (npr. i mramor i svi vapnenci su kalcijev karbonat, CaCO_3 a posjeduju cijeli niz različitih fizikalnih, mehaničkih i kemijskih svojstava).

Tri parametra definiraju kemijska svojstva materijala:

1. **Kemijski sastav materijala** – određuje se analitički (klasična kemijska analiza ili instrumentalna analiza (spetrokopija))
 2. **Kemijska struktura materijala** – kristalni sustavi i vrste kristalnih rešetki u kojima materijal kristalizira.
 3. **Kemijsko ponašanje materijala** - karakterizirano je njihovom reaktivnošću tj. kemijskim reagiranjem s drugim materijalima.
- postojanost materijala pod utjecajem različitih atmosferskih prilika i agresivnih spojeva iz okoliša (trošenje materijala tj. kemijska korozija materijala).
 - **U slučaju metala ovo svojstvo zovemo korozivnost**

9.1. Korozijska metala

Korozijska (lat. Corodere = nagrizati) je proces nenamjernog trošenja materijala kemijskim, mehaničkim i biološkim djelovanjem okoliša.

Ovom definicijom obuhvaćeno je svako nenamjerno trošenje materijala: abrazija, erozija, truljenje, zamor, puzanje, bubrenje, toplinsko oštećivanje itd., međutim u užem smislu taj se naziv upotrebljava za kemijsko trošenje materijala i to najčešće metala.

DEFINICIJA KOROZIJE -PREMA HRN EN ISO 8044:

KOROZIJA JE FIZIKALNO-KEMIJSKO MEĐUDJELOVANJE METALA I NJEGOVA OKOLIŠA KOJE UZROKUJE PROMJENU UPOTREBNIH SVOJSTAVA METALA TE MOŽE DOVESTI DO OŠTEĆENJA FUNKCIJE METALA, OKOLIŠA ILI TEHNIČKOG SUSTAVA KOJI ONI ČINE.

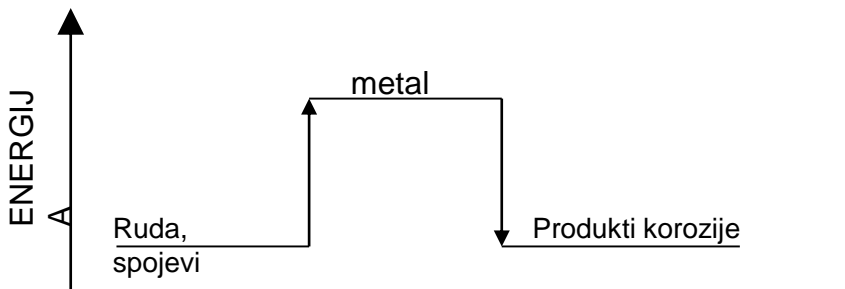


Slika 20. Glava Apoksiomena, 100 B.C.

Zašto metal korodira ? - Termodinamički uvjeti korozije

Većina metala postoji u prirodi u vezanom stanju (u spojevima tj rudama). Rude se moraju podvrgnuti pirometalurškim procesima kojima se dovodi energija te ruda prelazi u čisti metal. Prema tome metalno stanje je ono koje sadrži visoku energiju. Prirodna težnja metala je da reagira sa spojevima s kojima je u dodiru te tako prelazi u stanje niže energije. Ovo smanjivanje slobodne energije je pokretačka sila procesa korozije.

- proces korozije je ireverzibilan proces (nepovrativ), suprotan proizvodnji metala iz ruda.
- Koroziju čini skup kemijskih i elektrokemijskih promjena u kojima metal prelazi iz elementarnog stanja u spojeve u kojima se najčešće nalazi u prirodi.



II. Zakon termodinamike

- **Korozija je spontan proces koji se ne može nikako spriječiti, ona se može samo usporiti.**

Brzina i druge karakteristike procesa korozije ovise o nizu čimbenika od kojih su jedni određeni samim materijalom (*unutarnji čimbenici*) a drugi okolišem (*vanjski čimbenici*).

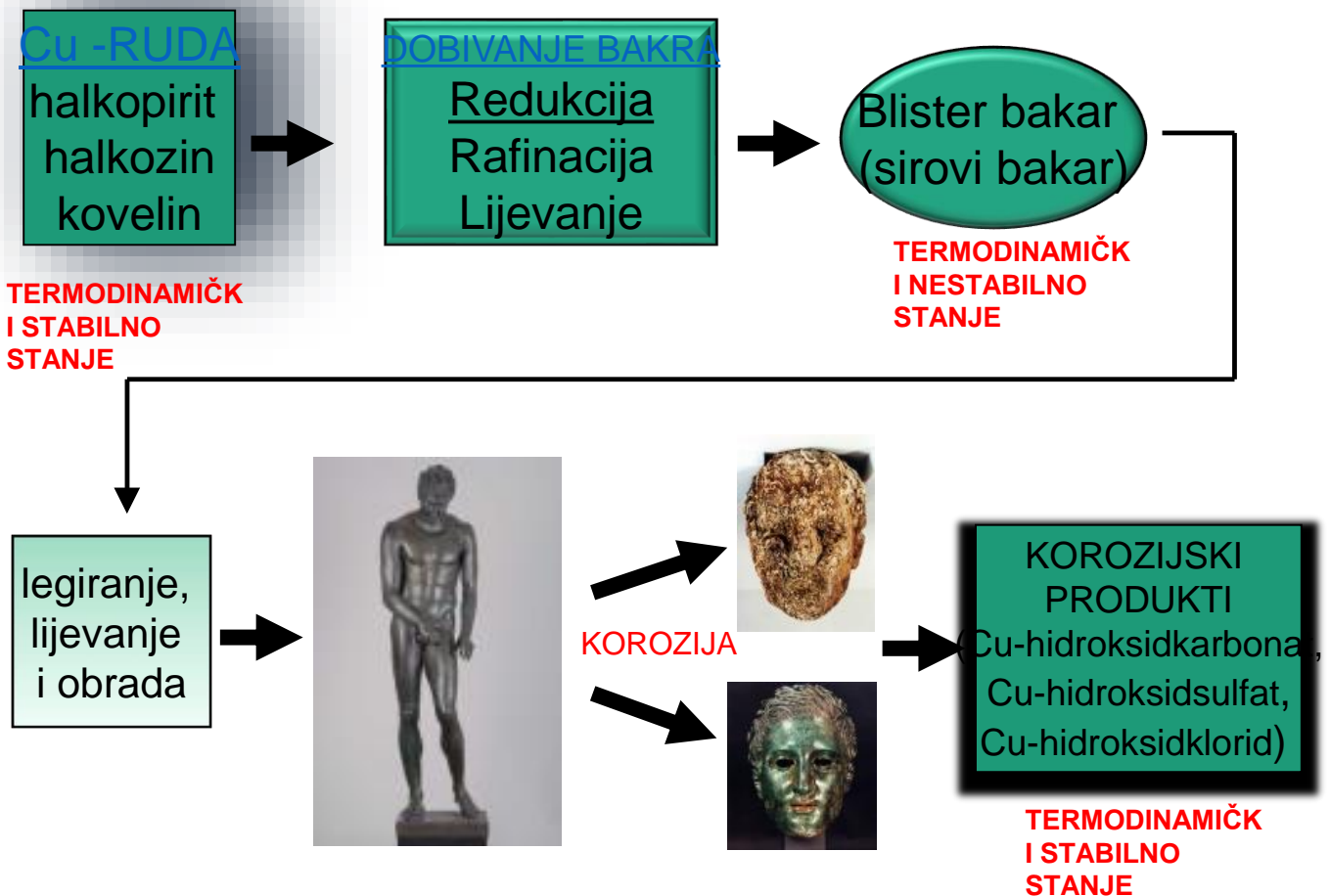
Od unutarnjih čimbenika najvažniji su:

sastav, struktura, tekstura, defekti i napetosti u kristalnoj rešetki materijala, stanje površine, oblik materijala te fizikalna svojstva materijala.

Među vanjskim čimbenicima najvažniji su:

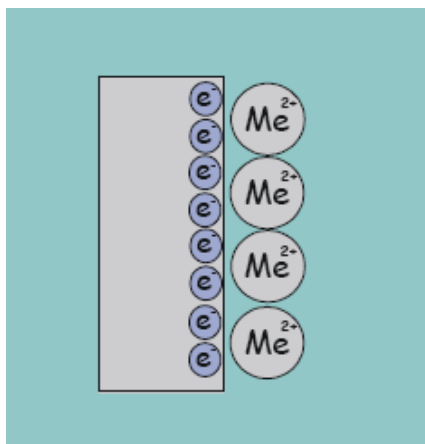
vrsta i koncentracija pojedinih sastojaka u okolišu (osobito H⁺ iona, kisika, aniona koji sudjeluju u korozijskom procesu), temperatura, tlak (zbog povećane topljivosti plinova), kretanje okolišnog medija, naprezanja materijala, lutajuće struje itd.

Zašto bronce korodiraju? - Termodinamički uvjeti korozije



Slika 21. Shematski prikaz korozije bronce.

Korozija metala (bronce) u neutralnim otopinama:



Kada metal uronimo u otopinu njegovih iona dolazi do otapanja metala tj. prelaska iona metala u otopinu čime metal poprima negativni naboj te se na granici faza između metala i otopine stvara određeni potencijal – elektrodni ili redoks potencijal.

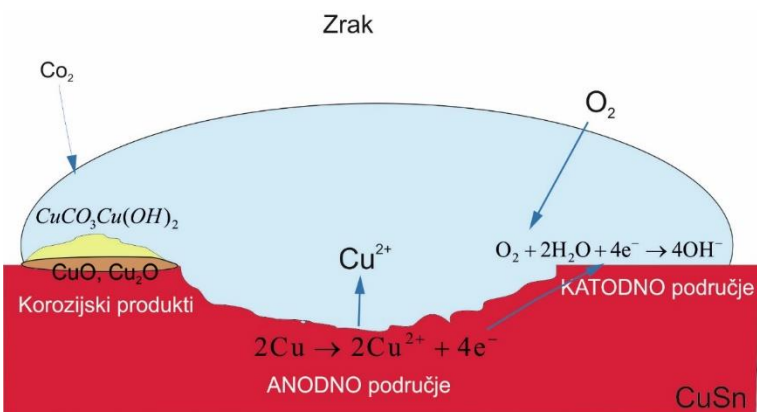
➤ Što je taj redoks potencijal niži to metal lakše korodira.

TABLE 18.1 Standard Reduction Potentials at 25°C

| Reduction Half-Reaction | E° (V) |
|---|--------|
| $F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-(aq)$ | 2.87 |
| $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow 2H_2O(l)$ | 1.78 |
| $MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$ | 1.51 |
| $Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-(aq)$ | 1.36 |
| $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$ | 1.33 |
| $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$ | 1.23 |
| $Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-(aq)$ | 1.09 |
| $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$ | 0.80 |
| $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Fe^{2+}(aq)$ | 0.77 |
| $O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2O_2(aq)$ | 0.70 |
| $I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-(aq)$ | 0.54 |
| $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$ | 0.40 |
| $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$ | 0.34 |
| $Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}(aq)$ | 0.15 |
| $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$ | 0 |
| $Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Pb(s)$ | -0.13 |
| $Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$ | -0.26 |
| $Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cd(s)$ | -0.40 |
| $Fe^{3+}(aq) + 2e^- \rightarrow Fe(s)$ | -0.45 |
| $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn(s)$ | -0.76 |
| $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$ | -0.83 |
| $Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightarrow Al(s)$ | -1.66 |
| $Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mg(s)$ | -2.37 |
| $Na^+(aq) + e^- \rightarrow Na(s)$ | -2.71 |
| $Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$ | -3.04 |

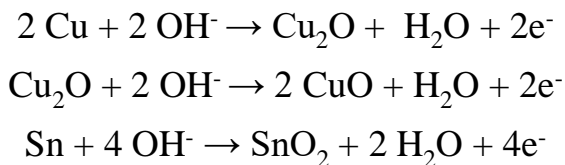
Slika 22. Tablica redoks potencijala.

- Redoks potencijal ne može se mjeriti u apsolutnoj veličini nego se uspoređuje prema nekom standardnom redoks potencijalu – vodikovoj elektrodi.
- Općenito, svi metali s redoks potencijalom nižim od vodika vrlo lako korodiraju.

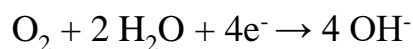


Slika 23. Shematski prikaz korozijskog procesa na bronci.

Anodne reakcije:



Katodna reakcija:



9.2. Klasifikacija korozije

Korozijski procesi mogu se klasificirati prema:

1. **Mehanizmu procesa** (kemijska u neelektrolitima i elektrokemijska – u elektrolitima)
2. **Korozivnom mediju u kojem se nalazi materijal**
 - vanjska ili atmosferska
 - korozija u zatvorenom prostoru (muzeji, depoi)
 - korozija u tlu (arheološke bronce)
 - korozija uzrokovana naprezanjem (napetostna korozija)
 - korozija u zazoru (loša konstrukcijskih rješenja kod izvedbe ili postavljanja skulptura)
 - kontaktna korozija (galvanska korozija)
3. **Materijalu koji korodira** (korozija metala i korozija nemetala)
4. **Izgledu korozijskog napada**

9.2.1. Podjela korozije prema izgledu korozijskog napada

a) jednolika korozija

- Najčešći i najmanje štetan oblik korozijskog napada koji ravnomjerno zahvaća cijelu površinu metala. Nastali korozijski produkti štite metal od daljnje korozije.



b) pjegasta korozija

- Zahvaća plitko samo anodna mjesta na površini metala (karakteristične pjege) što ima posljedice samo za estetski izgled metala.



c) jamasta korozija

- Po vanjskom izgledu vrlo slična pjegastoj koroziji ali prodire dublje u metal pa je stoga i štetnija.



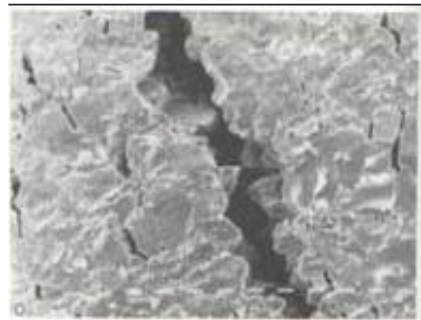
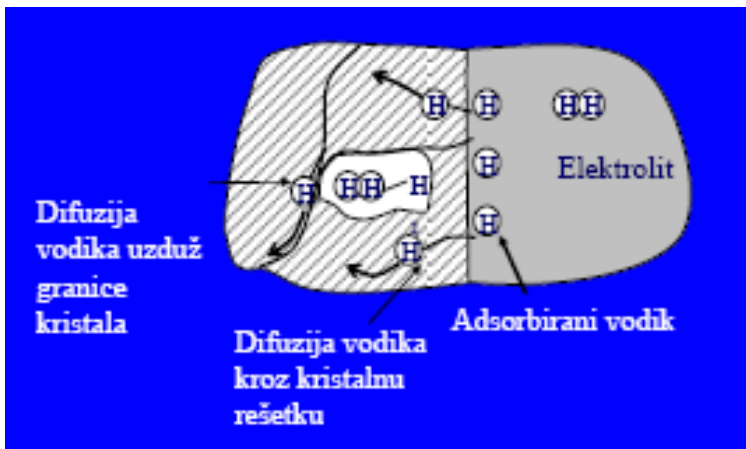
d) Igličasta (točkasta, PITTING) korozija

- Najopasniji oblik korozije, Djeluje vrlo destruktivno jer prodire duboko u masu metala. Zahvaća vrlo mali dio površine pa se teško uočava.



e) interkristalna korozija

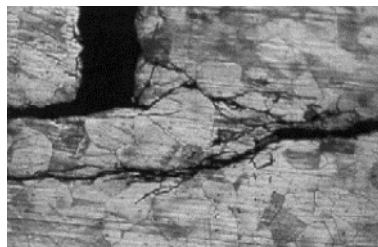
-nastaje uz kristalne granice u metalu. Npr. “vodikova bolest” metala; adsorbirani vodikov atom sa površine difundira u metal i veže se u molekulu. Nastale molekule H₂ ne mogu van te čine veliko tlačno naprežanje u kristalu – metal postaje krt u pod opterećenjem puca.



Slika 24. Shematski prikaz i SEM mikrofotografija interkristalne korozije.

f) transkristalna korozija

• Opasna je jer presijeca kristalite metala.



Slika 25. Shematski prikaz i SEM mikrofotografija transkristalne korozije

Najprimjenjivija klasifikacija korozije brončanih skulptura je prema izloženosti unutarnjim i vanjskim čimbenicima korozije:

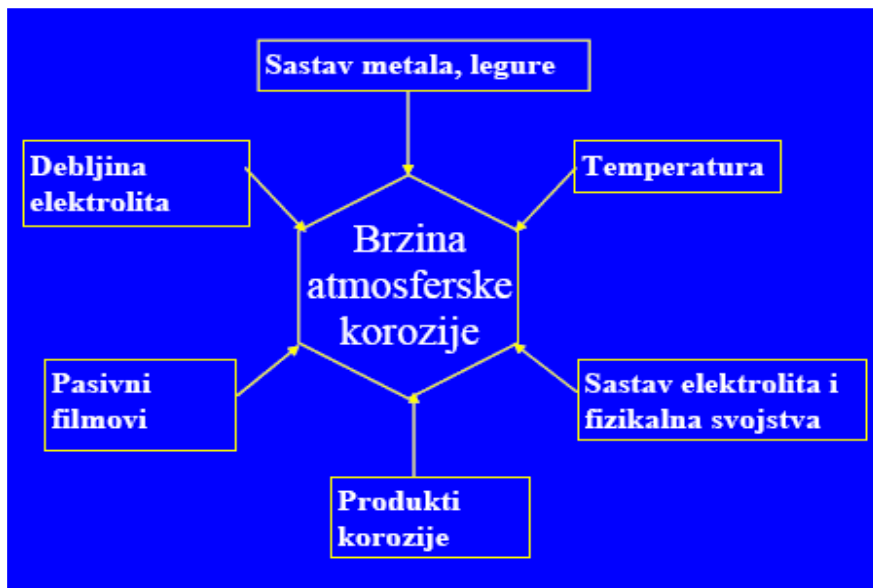
- 1. vanjska ili atmosferska**
- 2. korozija u zatvorenom prostoru (muzeji, depoi)**
- 3. korozija u tlu (arheološke bronce)**
- 4. korozija uzrokovana naprezanjem (napetostna korozija)**
- 5. korozija u zazoru (loša konstrukcijskih rješenja kod izvedbe ili postavljanja skulptura)**
- 6. kontaktna korozija (galvanska korozija)**

9.2.2. ATMOSFERSKA KOROZIJA

Atmosferska korozija je najašireniji oblik korozije.

Rezultat je djelovanja dvaju čimbenika i to : **kisika i vlage**. Ako jedan od njih nedostaje, korozija se ne pojavljuje.

S obzirom na važnu ulogu koju onečišćenja zraka imaju u procesu atmosferske korozije često se odvojeno razmatra korozija **u industrijskoj, gradskoj, morskoj i ruralnoj sredini**.



Slika 26. Parametri koji utječu na brzinu atmosferske korozije.



Slika 2. Formirana patina na brončanim vratima crkve u Porto Finu



Slika 27. Formiranje korozivnih slojeva u a) gradskom, b) industrijskom i c) morskom korozivnom okolišu na uzorcima bronce CuSn6.

Površina brončane skulpture, čim je izložena utjecajima kisika i vlage iz zraka prekriva se najčešće smeđim slojem **bakrovog(I) oksida (Cu_2O), kuprita**. Kuprit je na površini bronce obično tamno smeđe do crvene boje iako, ovisno o prisutnim nečistoćama, morfologiji i veličini formiranih kristala može biti i žute ili narančaste boje. Kuprit nastaje u svim korozivnim okolišima, od čiste atmosfere do morskog korozivnog okoliša ili korozije u tlu. Najčešće je prekriven sekundarnim slojem bakrovih(II) spojeva.

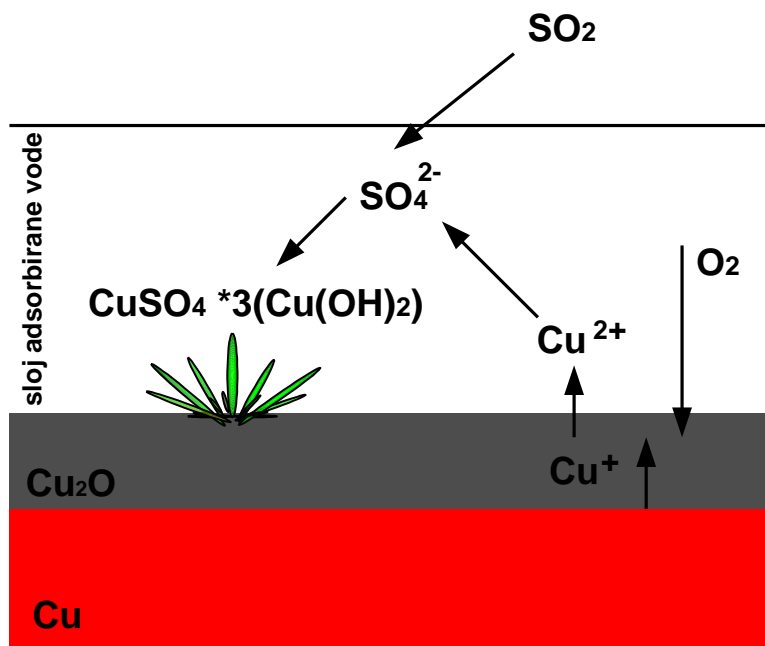
Bakrov(II) oksid, tenorit (CuO) je mat, crne boje i rijetko nastaje na prirodnim patinama. Najčešće ga se nalazi kod brončanih artefakata koji su umjetno patinirani upotrebom vrlo oksidativnih kemikalija ili otvorenog plamena.

Od bakrovih karbonata najvažnija i dva najčešće prisutna u korozivnim slojevima na bronci su **malahit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$)**, svijetlo zelene boje i **azurit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$)**, plave boje. Bakrovi karbonati kao korozivni produkti na bronci češći su kod artefakata izloženih korozivnom okolišu tla nego atmosferskim korozivnim okolišima.

Bakrovi sulfati brokantit ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), antlerit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$) te **posnjakit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)** najčešći su korozivni produkti na broncama izloženim gradskom korozivnom okolišu. Minerali brokantit i antlerit odgovorni su za zelenu boju „plemenitih“ patina.

Bakrovi sulfidi nastaju na broncama izloženim korozivskom okolišu u kojem je prisutan H_2S (industrijski korozivski okoliš) bez pristupa kisika (gdje anaerobne bakterije mogu reducirati sulfate u sulfide) ili su **posljedica umjetnog patiniranja bronce**. Od spojeva u korozivskim slojevima bronce najčešće se nalaze **kovelit (CuS)** i **kalkocit (Cu_2S)**.

Klorovi spojevi u korozivskim procesima artefakata od bronce važni su zbog uzrokovanja „raka bronce“. Najvažniji spojevi bakrovih klorida koji sudjeluju u korozivskim procesima na bronci su **nantokit ($CuCl$)** te tri izomera bakrova trihidroksiklorida: **atakamit**, **paratakamit** i **botalakit** bruto formule $Cu_2(OH)_3Cl$.



Slika 28. Shematski prikaz mehanizma nastajanja brokantita na primarno formiranom sloju kuprita.

Tablica 1. Ime, mineraloški naziv i kemijska formula spojeva najčešće prisutnih kao korozijski produkti na bronci

| ime spoja | mineraloški naziv | kemijska formula | boja |
|--|-------------------|--|----------------|
| bakrov(I) oksid | kuprit | Cu_2O | crven |
| bakrov(II) oksid | tenorit | CuO | crn |
| bakrov(II) hidroksid | spertinit | $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | plavo zelen |
| bakrov(II) dihidroksid karbonat | malahit | $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | svijetlo zelen |
| bakrov(II) dihidroksid dikarbonat | azurit | $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3$ | plav |
| bakrov(II) dihidroksid karbonat | georgit | $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ | svijetlo plav |
| bakrov(II) dinatrijev dikarbonat trihidrat | kalkonatronit | $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | zeleno plav |
| bakrov(I) klorid | nantokit | CuCl | svijetlo siv |
| dibakrov(II) klorid trihidroksid | atakamit | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ | svijetlo zelen |
| dibakrov(II) klorid trihidroksid | paratakamit | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ | svijetlo zelen |
| dibakrov(II) klorid trihidroksid | klinoatakamit | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ | svijetlo zelen |
| dibakrov(II) klorid trihidroksid trihidrat | botalakit | $\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | svijetlo zelen |
| bakrov(II) hidroksid sulfat | brokantit | $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ | tamno zelen |
| bakrov(II) hidroksid sulfat | antlerit | $\text{Cu}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)$ | sjajno zelen |
| bakrov(II) hidroksid sulfat monohidrat | posnjakit | $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ | zelen |
| bakrov(I) sulfat pentahidrat | kalkantit | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | tamno plav |
| bakrov(I) sulfid | kalkocit | Cu_2S | sivo crn |
| bakrov(II) sulfid | kovelit | CuS | tamno plav |
| kositrov(II) oksid | romarkit | SnO | smeđ |
| kositrov(IV) oksid | kasiterit | SnO_2 | bijel |
| kositrov(II) oksid dihidrat | hidroromarkit | $\text{SnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | smeđ |
| bakrov hidroksid nitrat | gerardit | $\text{Cu}_2\text{NO}_3(\text{OH})_3$ | |
| bakrov hidratizirani oksalat | | $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | |



Slika 29. Impendancijska nedestruktivna mjerenja korozijskih oštećenja na skulpturama.

9.2.3. KOROZIJA U TLU

Korozija u tlu određena je “električnim otporom” tla. Mali otpor zbog prisutnosti vlage i topivih soli znači ubrzanu koroziju.

U velikim dubinama korozija je ograničena ograničenim prisustvom kisika.

Međutim, na veliku agresivnost tla možemo naići i u velikim dubinama gdje se može odvijati anaerobna sulfatna korozija koja je rezultat redukcijskog djelovanja sulfatnih anaerobnih bakterija koje reduciraju npr. sulfate u sulfide.

Brončani artefakti nađeni u tlu pokazuju uglavnom dvoslojnu strukturu. Unutarnji se sloj sastoji uglavnom od bakrovog(I) oksida ili bakrovog(I) klorida (nantokita) ako su klorovi spojevi prisutni u korozijskom okolišu tla, a najčešće jesu. Unutarnji sloj prekriven je vanjskim slojem kojeg čine zeleno i plavo obojeni minerali bakrovih(II) spojeva, uglavnom malahit ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) i azurit ($(\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2)$). Ovakva struktura korozijskih sojeva stabilna je i štiti metal od daljnje korozije osim u slučaju kad su u korozijskom okolišu tla prisutni kloridi. Kloridi s bakrovim ionima stvaraju nestabilan bakrov(I) klorid mineralne strukture nantokita.

- Glavni uzročnik „raka bronce“ je nantokit, bakrov(I) klorid koji se stvara u međuprostoru unutarnjeg korozijskog sloja i površine metala bronce³⁰. Dok su god ove nakupine nantokita odvojene unutarnjim i vanjskim korozijskim slojem od vanjskih utjecaja, napose kisika iz zraka, nantokit ostaje stabilan. Međutim, ako su korozijski slojevi oštećeni, imaju napukline ili su uklonjeni restauratorskim postupkom, nantokit reagira s kisikom i vlagom iz zraka stvarajući bakrove trihidroksikloride (atakamit, paratakamit i botalakit).



Slika 30. Tipičan izgled korozijskih produkata na bakru nastalih u tlu; zeleno-plavi slojevi malahita i azurita na tamno smeđem sloju kuprita. Vidljiv je i nastanak „raka bronce“.

9.2.4. KONTAKTNA (GALVANSKA) KOROZIJA

Tipična elektrokemijska korozija koja nastaje uslijed kontakta dva različita metala.

Metal negativnijeg elektrokemijskog potencijala se otapa (anoda) dok pozitivniji metal ostaje zaštićen.

➤ Dva metala u električnom kontaktu čine galvanski par.

Kada nastane galvanski par, jedan od metala postaje pretežno (ili u cijelosti) anoda i korodira brzinom većom od one kojom bi korodirao da nije spojen u galvanski par, a drugi postaje pretežno (ili u cijelosti) katoda i korodira manjom brzinom nego da nije spojen u galvanski par.

➤ Slično kao u baterijama, elektrolit putem kojeg se prenose elektroni u ovom je slučaju najčešće kondenzna vlaga.



BRONČANI VIJAK U ČELIČNOJ KONSTRUKCIJI



Slika 40. Najčešći slučaj kontaktne korozije kod spajanja dvaju metala (čelična nosiva konstrukcija i bronca skulpture) Čelik će zbog negativnijeg redoks potencijala ubrzano korodirati .

Npr.: Što je bolje -čelični vijak u brončanoj konstrukciji ili brončani vijak u čeličnoj konstrukciji?



BRONČANI VIJAK U ČELIČNOJ KONSTRUKCIJI



ČELIČNI VIJAK U BRONČANOJ KONSTRUKCIJI

- Čelik će u ovom slučaju biti anoda, tako da će mali čelični vijak vrlo brzokorodirati okružen velikom katodnom površinom –LOŠIJE RJEŠENJE.



GALVANSKA KOROZIJA MOŽE SE SMANJITI ILI IZBJEĆI:

- odabirom kombinacije metala koji imaju relativno bliske korozijske potencijale
- izolacijom kontakta različitih metala
- izolacijom anodnog metala od korozivnog okoliša (nije uvijek dobro rješenje)

| Metal Corroding | Contact Metal | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------|---------------|--------------------|---------|--------------|-----------|------------------|----------------------|--------|-------------------------|--------|------------------------|----------------------|---|
| | Magnesium & alloys | Zinc & alloys | Aluminium & alloys | Cadmium | Steel-carbon | Cast iron | Stainless steels | Lead, tin and alloys | Nickel | Brasses, nickel silvers | Copper | Bronzes, cupro-nickels | Nickel copper alloys | Nickel-Chrome_Mo Alloys Titanium, silver, graphite Graphite, gold, platinum |
| Magnesium & alloys | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Zinc & alloys | | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Aluminium & alloys | | | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Cadmium | | | | | X | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Steel-carbon | | | | X | | X | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Cast iron | | | | | X | | X | X | X | X | X | X | X | X |
| Stainless steels | | | | | X | X | | X | X | X | X | X | X | X |
| Lead, tin and alloys | | | | | | | X | | X | X | X | X | X | X |
| Nickel | | | | | | | | X | X | X | X | X | X | X |
| Brasses, nickel silvers | | | | | | X | X | X | X | | X | X | X | X |
| Copper | | | | | | | X | X | X | | | X | X | X |
| Bronzes, cupro-nickels | | | | | | | | | | | | | X | X |
| Nickel copper alloys | | | | | | | | | | | | | | X |
| Nickel-Chrome-Mo Alloys Titanium, silver, graphite Graphite, gold, platinum | | | | | | | | | | | | | | |

X = Galvanic Corrosion Risk

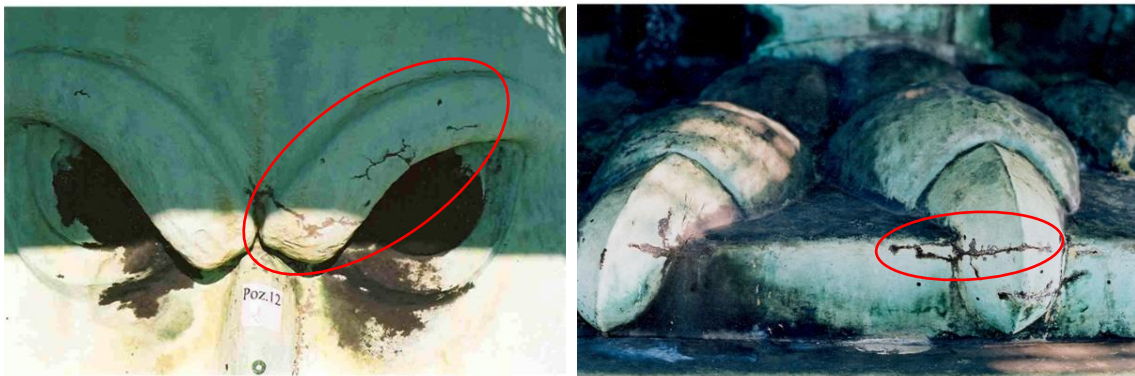
Slika 50. Tablica kompatibilnosti kod spajanja metala kako bi se izbjegla pojava galvanske korozije

Primjer oštećenja skulpture uslijed galvanske korozije:

- Tipična elektrokemijska korozija koja nastaje uslijed kontakta dva različita metala.
- Metal negativnijeg elektrokemijskog potencijala se otapa (anoda) dok pozitivniji metal ostaje zaštićen.

Vrlo čest slučaj:

Materijal skulpture: Bakar (vanjska strana skulpture) + čelik (nosiva konstrukcija)



Slika 60. Oštećenja na skulpturama Sova, Hrvatski državni arhiv, Marulićev trg 21, autori Rudolf Valdec i Rudolf Lubynski.

Uzrok korozije:

- Nosiva unutrašnja konstrukcija skulpture izrađena je od ugljičnog čelika dok je vanjska strana skulpture izrađena od bakra. Atmosferska korozija nosive čelične konstrukcije ubrzana je galvanskom korozijom obzirom da željezo ima niži redoks potencijal prema bakru te ono preuzima ulogu anode (korodira). Uslijed smanjene nosivosti, kao i zbog nastanka korozijskih produkata koji imaju veći volumen od volumena uništenog čeličnog materijala te time uzrokovanim povećanim naprezanjima javljaju se brojne pukotine na vanjskoj (bakrenoj) strani skulpture.

9.2.5. NAPETOSTNA KOROZIJA

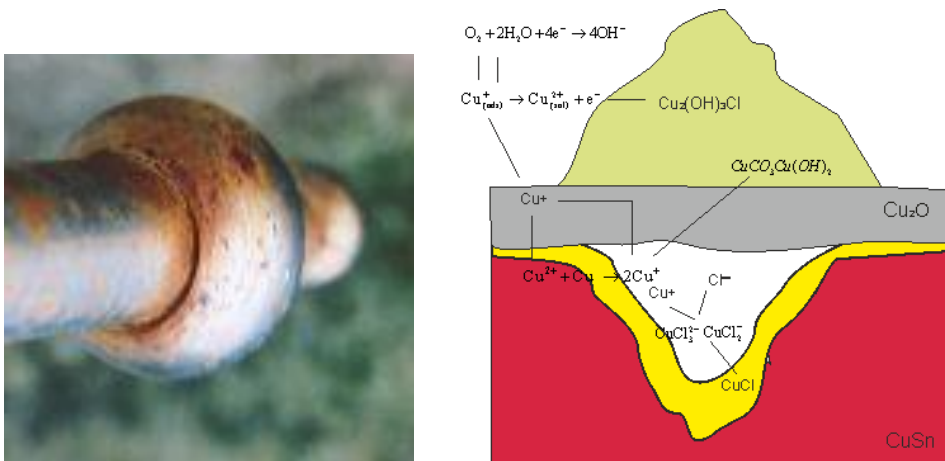
-dio materijala koji se nalazi pod nekim naprezanjem (statičkim ili dinamičkim) brže će korodirati nego nenapregnuti.



Slika 61. Transkristalna korozija uslijed statičkog naprezanja bronce.

9.2.6. KOROZIJA U ZAZORU

-nastaje zbog loših konstrukcijskih rješenja kojima se omogućava zadržavanje korozivnih agensa u dodiru s metalom te se stvara pojačana agresivna sredina



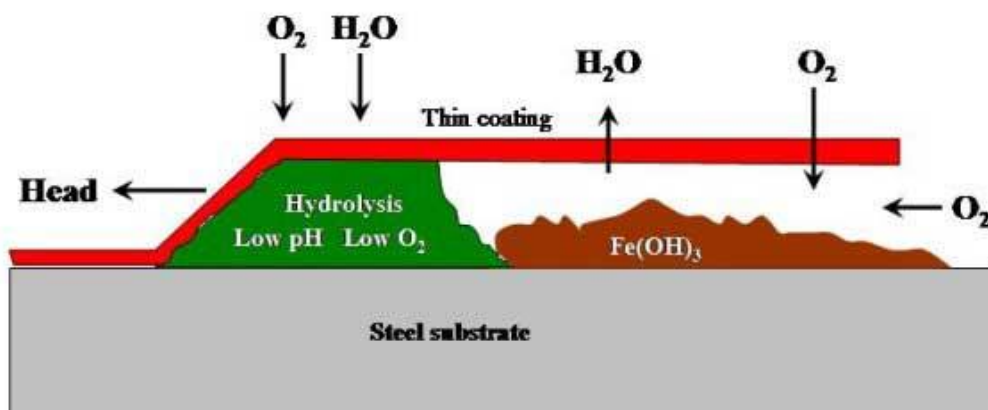
Slika 62. Fotografija i shematski prikaz nastajanja korozije u zazoru.

- **nitasta korozija (filiform corrosion) jedan je oblik korozije u zazoru koji nastaje ispod tankog sloja organskog premaza (ili metalne prevlake) najčešće na čeličnim i aluminijskim predmetima.**

- nitasta korozija obično nastaje na mjestu ogrebotine ili drugog oštećenja na premazu i napreduje kao tanko (0.05 – 3 mm) oštećenje ispod premaza - nastalo oštećenje metala obično je površinsko

- nitasto oštećenje sastoji se od korodirajuće glave koja napreduje i neaktivnog repa - na čeliku glava je plavkaste ili sive boje što ukazuje da je to deaerirano područje otapanja, a rep je boje hrđe što ukazuje da je taj dio aeriran.

- nitastu koroziju potiče prisutnost topivih klorida, sulfata, sulfida i ugljični dioksid koji potpomaže povećanju kiselosti otopine tijekom diferencijalne aeracije.



Slika 63. Shema napredovanja nitaste korozije na čeliku ispod prevlake ili premaza.



Slika 64. Izgled nitaste korozije na čeliku ispod kositrene prevlake.

➤ Na skulpturama najčešće nalazimo više vrsta korozijskih procesa...



Slika 65. Baro i Maro, jedine renesansne brončane skulpture u Hrvatskoj, Michelozzo di Bartolomeo (1391-1472),.

- Atmosferska korozija !
- Korozija u zazoru !
- Korozija uslijed napreznaja !
- Kontaktna korozija !



Slika 66. Ispitivanja na skulpturi sv. Juraj, A.D. Fernkorna.

10. Metode zaštite od korozije

Smanjenje brzine korozije može se postići na više načina:

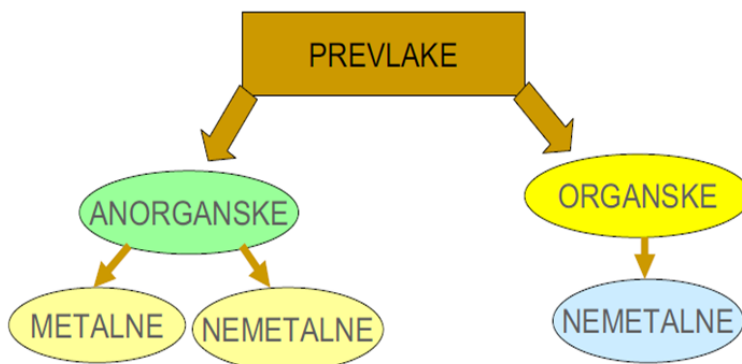
1. zaštitnim prevlakama ili premazima

2. elektrokemijske metode zaštite (katodna zaštita)
3. **zaštita od korozije promjenom okolnosti (inhibitori)**
4. oblikovanje i konstrukcijske mjere
5. odabirom materijala

- Najčešći način zaštite kulturnog dobra od korozije
- Svrha prevlaka je galvansko djelovanje prevlake ili veća otpornost na koroziju od osnovnog materijala..
- Prevlake mogu biti **anorganske metalne i nemetalne ili organske nemetalne.**

Primarna svrha prevlake ili premaza je zaštita konstrukcijskog metala od korozije u agresivnoj okolini.

Sekundarna svrha prevlake ili premaza je zaštita od mehaničkog trošenja, povećanje fizikalnih svojstava zaštićene površine, estetski izgled, ...



10.1. Zaštita metalnim prevlakama

- **Metalne prevlake mogu biti galvanske ili se nanose** kao sloj koji djeluje kao brana prema agresivnoj okolini.

Galvanske prevlake:

- **Anodne – koje imaju negativniji elektrodni potencijal od** metala na koji se nanose. Tipičan primjer je cinčanje (ostali postupci su aluminijske, manganove ili kadmijeve prevlake).
- **Katodne – koje imaju pozitivniji elektrodni potencijal od** metala na koji se nanose. Primjer je pozlaćivanje (ostali postupci su zaštita pomoću nikla, srebra, kroma, olova ili kositra).

Metalne prevlaka se mogu **nanositi na osnovni metal:**

- Fizikalno

- ▣ - navarivanjem
- ▣ - lemljenjem
- ▣ - lijepljenjem
- ▣ - vrućim uranjanjem
- ▣ - prskanjem, ...

- Kemijski

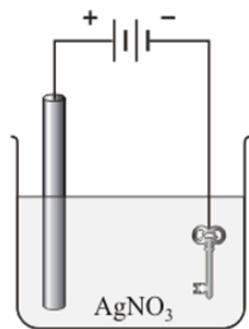
- ▣ - ionska zamjena
- ▣ - katalitiška redukcija

- Elektrokemijski

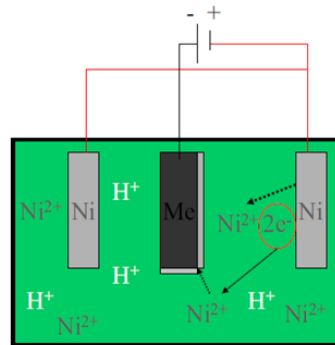
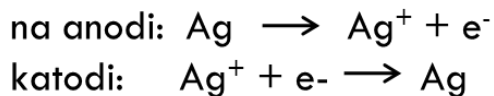
- ▣ - galvanizacijom

10.1.1 Galvanizacija

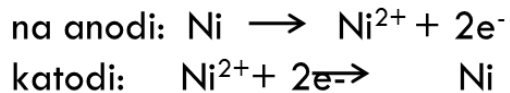
- **Galvaniziranje je elektrokemijski** postupak nanašanja metalne prevlake na predmet elektrolizom.
- Predmet se uroni u otopinu koja sadrži sol metala koji se nanaša i spoji na negativni pol izvora struje (kao anoda). Pozitivni metalni ioni putuju prema anodi (predmetu) na kojoj se reduciraju do elementarnog stanja stvarajući na predmetu tanki metalni film.



Princip galvanizacije -
posrebrivanje



Princip galvanizacije -
niklanje



- Karakteristike galvanizacije su:

- ❑ - Mogućnost raznovrsnih metalnih prevlaka
- ❑ - Prevlake čvrsto prijanjaju na podlogu
- ❑ - Jednostavno se može regulirati debljina prevlake
- ❑ - Niske temperature obrade
- ❑ - Postiže se visoka čvrstoća prevlaka,

ali

- ❑ - Slaba mikroraspodjela zbog promjene kemijskog sastava elektrolita
- ❑ - Pogodno za manje artefakte

10.1.2 Vruće uranjanje

- To je postupak kratkotrajnog držanja predmeta u talini metala koji se nanosi kao zaštita
- Primjenjuje se za dobivanje prevlaka metala relativno niskog tališta i to:
 - Zn (440 - 460 °C)
 - Sn (255 - 315 °C)
 - Pb (355 - 375 °C)
 - Al (700 - 750 °C)



Slika 67. Cinčanje vrućim uranjanjem

- Karakteristike vrućeg uranjanja u talinu su
 - - Velika brzina obrade veće količine obradaka
 - - Povoljna mehanička svojstva
 - - Debljine do 250 μm ,ali
 - - Velik gubitak rastaljenog metala
 - - Mogućnost izobličenja zbog visokih temperatura obrade

10.2 Anorganske nemetalne prevlake

Dobivanje anorganskih prevlaka:

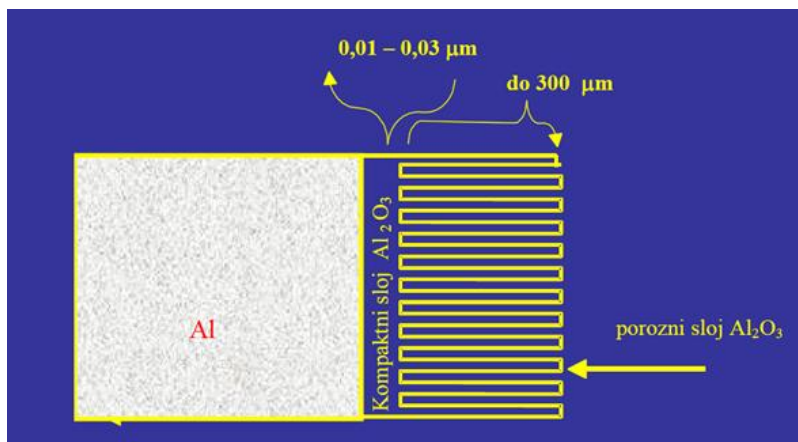
- **Mehaničkim putem:**
 - emajliranje - prevlačenje metala specijalnim vrstama stakla (emajla)
- **Kemijskim putem**
 - termički, kemijski, elektrokemijski

➤ Najčešće su to **oksidne prevlake** na metalima:

1. Fe – bruniranje
2. Al – eloksiranje
3. Cu - patiniranje

10.2.1 Eloksiranje

-Eloksiranje je oksidna prevlaka na **alumijskim** proizvodima. To je elektrokemijska zaštita anodizacijom aluminija.



Eloksirani aluminij se lako oboji.

- Zatvaranje pora - siliranje "bubrenje" oksidnog sloja :bemitna struktura ($Al_2O_3 \cdot H_2O$)

Nastala prevlaka je tvrda, kompaktna te odlično štiti aluminij od korozije.

10.2.2 Bruniranje

Bruniranjem se na **čeliku** stvara sloj željeznog oksida Fe_3O_4 koji je crne boje i štiti osnovni materijal od korozije.

- Bruniranje se odvija kemijskim postupkom - obradom u vrućoj lužnatoj otopini nitrata i nitrita.
- Dobije se mat prevlaka crne boje koja dobro apsorbira svjetlo.
- Primjenjuje se kod obrade oružja i optike.



Slika 68. Brunirani proizvodi.

10.2.3 Patiniranje

- Dobivanje oksidnih slojeva na bakru i njegovim legurama u dekorativne svrhe. Zaštita od atmosferske korozije je sekundarna.
- Kemijski postupci dobivanja oksidnih slojeva na bakru:
 - a) smeđi Cu_2O (u talinama KNO_2 i NaNO_2)
 - b) crni CuO , CuS (u kalijevom persulfatu uz dodatak NaOH , sumporna jetra)



Slika. Kemijsko patiniranje bronci raznim otopinama .

10.3. Organski premazi i prevlake

Premazi- boje i
lakovi

Prevlake: ulja,
voskovi,
termoplastične
mase

Nanašanje premaza ima zaštitnu i dekorativnu svrhu.

➤ Način zaštite je nanošenja dva ili više slojeva zaštitne prevlake. Prvi sloj je temeljni dok su ostali slojevi pokrivni. Svaki od slojeva ima svoju svrhu, ali **osnovna svrha premaza je razdvajanje metalne podloge od korozijskog okoliša.**

Zaštita premazima

Tehnologija zaštite metala premazima: iz industrijske primjene uz posebne prilagodbe specifičnim restauratorskim zahtjevima:

- da je prevlaka lako uklonjiva - ireverzibilnost postupka
- da ne utječe na estetski izgled skulpture (sjaj,boju,teksturu)
- Uz zahtjeve za idealnu prevlaku : dobra adhezivnost na podlogu, pokrivenost, lako nanošenje, trajnost.

U upotrebi:

- Voskovi - mikrokristalični, carnauba vosak, voskovi životinjskog porijekla
- Incralac – etil-metakrilat-metil-metakrilatni kopolimer (neotporan na UV zračenje-raspucavanje, pojava efekta “narančine kore”)
- Organsko-silicijski premazi- Ormocer (engl. Organically Modified Ceramic) (ireverzibilnost postupka je upitna)
- Sušiva ulja – limunovo, laneno, ricinusovo ili parafinsko (brzo degradiraju pod utjecajem UV zračenja -više se ne koriste)

Premaze dijelimo prema:

➤ **vrsti**

- ❑ - bojenje i lakiranje
- ❑ - plastifikacija
- ❑ - gumiranje
- ❑ - bitumenizacija

➤ **trajnosti**

- ❑ - niska do 5 godina
- ❑ - srednja od 5 do 10 godina
- ❑ - visoka od 10 do 20 godina

➤ **broju komponenata**

- ❑ - jednokomponentni
- ❑ - dvokomponentni

➤ **načinu sušenja,**

- ❑ - sušenja na zraku isparavanjem otapala
- ❑ - sušivi pri povišenim temperaturama
- ❑ - sušenje pomoću UV zraka
- ❑ - otvrdnjavanjem kemijskom reakcijom (epoksidi, poliuretani),
- ...

Komponente premaza:

❑ - **vezivno sredstvo (jedno ili više njih) - osigurava**

prijanjanje na površinu metala, povezuje ostale komponente prevlake,

❑ - **otapalo (voda ili organsko otapalo) - hlapive organske** tvari koje otapaju veziva u prevlakama, najčešće se koriste za skidanje starih premaza ili odmaščivanje

❑ - **pigmenti** – estetska svrha i povećanje zaštitnih svojstava, kemijski postojanija prevlaka.

❑ - **punila i aditivi** - praškaste tvari kojima se poboljšavaju

mehaničke i kemijske karakteristike zaštitne prevlake.

Veziva u premazima

- **Veziva - organske tvari (sušiva ulja, prirodne i umjetne smole)** koje povezuju sve komponente premaznog sredstva.
 - Veziva na bazi polimera koji sadrže klor (klor-kaučuk, PVC, ili PVC-kopolimerizacijski produkti) opasni su zbog jakog nagrizavajućeg djelovanja izdvojenog klorovodika (kapljice solne kiseline).
 - Veziva na bazi katrana - kancerogena

Pigmenti u premazima

- Obično imaju i zaštitna svojstva:
 - Pasivirajuće djelovanje na željezo: olovni minij (Pb_3O_4) i olovni kromat ($PbCrO_4$)
 - Inhibitorsko djelovanje: reakcija između pigmenta i veziva ili između pigmenta i okoline pri čemu nastaje inhibitor korozije
 - Neutralizirajuće djelovanje: lužnata svojstva pigmenta neutraliziraju kiselinu iz okoline
 - Katodna zaštita: metalni pigmenti negativnijeg elektrodnog potencijala od potencijala metala koji se štiti
- olovni minij (crveni minij, Pb_3O_4) za zaštitu željeza
- olovni sulfat ($PbSO_4$) inhibitorsko i neutralizirajuće djelovanje
- bazični olovni karbonat (olovno bjelilo, $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) osjetljiv prema H_2S i SO_2 jer se stvara crni PbS
- olovni kromat ($PbCrO_4$) djeluje pasivirajuće na željezo
- olovna gleđ (PbO) dekorativni pokrivni pigment,
- olovni suboksid (PbO_2) osnovni i pokrivni premaz,
- cinkovi kromati djeluju pasivirajuće na željezo, aluminij i magnezij,
- cinkovo bjelilo (ZnO) ima neutralizirajuće djelovanje
- cink u prahu kao katodno zaštitna
- željezni oksid (Fe_2O_3) - zaštita u atmosferi, morskoj vodi i kemijskoj industriji
- titanov dioksid (TiO_2) inertan prema kemijskim i atmosferskim utjecajima
- silicijev karbid (SiC) - zaštita kiselinama i dimnim plinovima
- crni pigmenti (ugljen, grafit i čađa) pigmenti za toplotalne boje.
- punila smanjuju poroznost ali i cijenu finalnom proizvodu: barit, kređa i silikati

Izrada sustava zaštite premazom

1. priprema površine za nanošenje prevlake ili premaza
2. nanošenje premaza
3. kontrolu kvalitete

Površina na koju se nanosi premaz mora biti čista.

Postupci pripreme metalne površine su:

- - kemijski i fizikalni postupak čišćenja (odmaščivanje otapalima, čišćenje mlazom vode, čišćenje čeličnih površina kiselinama ili lužinama, skidanje stare boje otapalom)
- - mehanički postupak čišćenja (čišćenje ručnim alatom žičanim četkama, strugačima, čekićima, brusevima, strojno čišćenje, čišćenje mlazom abraziva, čišćenje mlazom vode)
- - termički postupak -temelji se na razlici koeficijenta širenja metala i korozivskih produkata na metalu (primjenjuje se acetilenski plamen)

Nanošenje premaza Izvodi se:

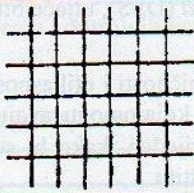
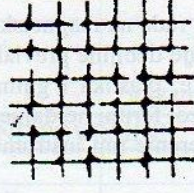
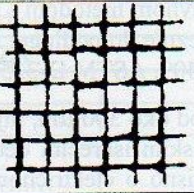
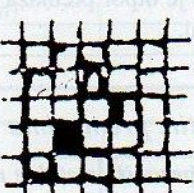
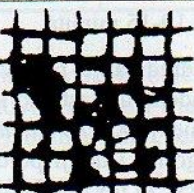
- premazivanjem: kistom, četkom, valjkom
- uranjanem
- prskanjem - pomoću mlaznice na komprimirani zrak (štetno za ljude i okoliš). Preporučuju se postupci "bez zračnog nanošenja" (Airless Spray Guns), elektroforetski postupak i elektrostatsko prskanje (pomoću visokog napona od oko 100 kV, smanjuje se utrošak premaza za 30-70%)

-ručno i strojno nanošenje

Kontrola kvalitete se obavlja tijekom i nakon nanošenja prevlake ili premaza.

Sastoji se od:

- vizuelne kontrole,
- mjerenja debljine nanosene zaštite (instrumenti za mjerenja rade na magnetskom ili elektromagnetskom principu)
- prionjivosti premaza (mjeri se zarezivanjem premaza grupom noževa)
- mjerenja poroznosti premaza (mjeri se preko električnog otpora premaza)

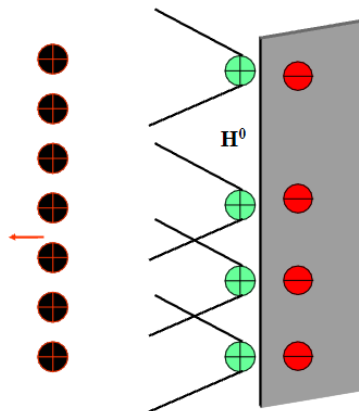
| OPIS | IZGLED POVRŠINE | ISO 2409 i DIN 53151 | ASTM D-3359 |
|---|--|----------------------|-------------|
| Tragovi rezova su potpuno glatki, nijedan kvadratić mrežice nije otkinut |  | 0 | 5B |
| Nešto premaza je oljušteno na sjecištima u mrežici, manje od 5% površine je oštećeno |  | 1 | 4B |
| Dio premaza je oljušten na rubovima i sjecištima u mrežici. 5 do 15% površine je oštećeno. |  | 2 | 3B |
| Premaz je oljušten duž rubova i unutar kvadratića mrežice. 15 do 35% površine je oštećeno. |  | 3 | 2B |
| Premaz je oljušten duž rubova cijelog reza, neki kvadratići su potpuno oljušteni. 35 do 65% površine je oštećeno. |  | 4 | 1B |
| Više od 65 % površine je oljušteno. | Oštećenje veće od 65 %. | 5 | 0B |

Slika 70. Razvrstavanje rezultata testa prionjivosti premaza.

10.4 Zaštita od korozije primjenom inhibitora

➤ Inhibitori su tvari anorganskog ili organskog porijekla koje u vrlo malim koncentracijama smanjuju brzinu korozije do tehnološki prihvatljivih vrijednosti.

- Djelotvornost inhibitora ovisi o:
 - - vrsti i veličini metalne površine na kojoj su adsorbirani
 - - sastavu i strukturi spoja
 - - gustoći elektronskog naboja molekule
 - - prirodi njegovih funkcionalnih grupa
 - - veličini adsorbirane molekule



Slika 71. Shematski prikaz djelovanja inhibitora.

Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne, katodne i miješane (anodno-katodne), prema tome koče li ionizaciju metala (anodnu reakciju), redukciju oksidansa (katodnu reakciju) ili oba ta procesa.

Anodni inhibitori sprječavaju ionizaciju metala. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, to jest topljive soli oksidativnih aniona, kakvi su kromati CrO_4^{-2} , nitriti NO^{-2} , molibdati, MoO_4^{-2} , volframati, WO_4^{-2} i vanadati, VO^{-3} koji u otopinama s pH od 5 do 9 prevode željezo, nikel, kobalt i njihove legure u pasivno stanje. Takvi se inhibitori često nazivaju "opasnima" jer uz nedovoljnu koncentraciju ne pasiviraju čitavu metalnu površinu, osjetno smanjujući anodnu i povećavajući katodnu površinu, što izaziva jamičastu koroziju.

Katodni inhibitori izravno koče katodnu reakciju (redukciju vodika ili kisika). Kao katodni inhibitori koriste se spojevi As, Sb, Sn, Bi. Za razliku od anodnih, katodni inhibitori dodani u bilo kojoj količini smanjuju brzinu korozije i nisu opasni.

Mješoviti inhibitori imaju dvostruko djelovanje, i anodno i katodno (usporavaju anodnu i katodnu reakciju). **To su najčešće organski spojevi** koji se adsorbiraju na metalnu površinu, tvoreći spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova. Najpoznatiji su želatina, agar-agar, škrob, tanini, K-glukonat. U ovu skupinu inhibitora spadaju i derivati acetilena, soli organskih kiselina, spojevi s dušikom (amini) i njihove soli (nitrati), spojevi sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi.

- Inhibitori korozije djelotvorno štite metal od korozije, međutim, veliki nedostatak brojnih djelotvornih inhibitora je njihova *toksičnost*.
- vrlo djelotvorni inhibitori korozije kao kromati (šestovalentni krom), arsenovi oksidi, nitriti - pokazalo se da su toksični, zbog čega su zabranjeni za upotrebu.
- Najdjelotvorniji inhibitor za bakar i njegove legure je **benzotriazol**, međutim također se pokazao štetnim.

| Vremenski period | Traženo svojstvo | Vrsta inhibitora |
|------------------|-------------------------|--|
| Prije 1960 | djelotvornost | kromati, nitriti, fosfati, nitrati, borati, silikati, inhibitori sa cinkom |
| 1960-1980 | ekonomičnost | polifosfati, glukonati, molibdati, karboksilati benzotriazol |
| od 1980 | ekološka prihvatljivost | tanini, prirodni polimeri, vitamini, ekstrakti bilja |

Slika 72. Pregled inhibitora korozije i promjena zahtjeva za inhibitore zadnjih desetljeća.

11. Literatura:

- [1] Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod, Zagreb
- [2] Stupnišek-Lisac E., Konstrukcijski materijali i zaštita, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb, 2001.
- [3] Esih I., Osnove površinske zaštite, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, FSB, Zgb. 2003.
- [4] Esih I., Dugi Z, Tehnologija zaštite od korozije, Školska knjiga, Zagreb 1990.
- [5] Gojić. M. Tehnike spajanja i razdvajanja materijala, Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2003.
- [6] Dialogue/89, The Conservation of Bronze Sculpture in the Outdoor Environment: A Dialogue Among Conservators, Curators, Environmental Scientists, and Corrosion Engineers, Terry Drayman-Weisser, Nace Houston, 1992.
- [7] Šatović, Domagoj; Valek Žulj, Lidija; Desnica, Vladan; Fazinić, Stjepko; Martinez, Sanja. Corrosion evaluation and surface characterization of the corrosion product layer formed on Cu-6Sn bronze in aqueous Na₂SO₄ solution. // Corrosion science. 51 (2009) , 8; 1596-1603 (članak, znanstveni).
- [8] Šatović, Domagoj; Martinez, Sanja; Bobrowski Andrzej. Electrochemical identification of corrosion products on historical and archaeological bronzes using the voltammetry of micro-particles attached to a carbon paste electrode. // Talanta 81 (2010) 1760–1765.
- [9] Šatović, Domagoj; Desnica, Vladan; Valek, Lidija; Martinez, Sanja; Fazinić, Stjepko; Pastuović, Željko. Homogeneity study of modern bronzes for artistic castings using PIXE and PLP // Book of Abstracts, EXRS-2008 European Conference on X-Ray Spectrometry / Fazinić, Stjepko ; Jakšić, Milko (ur.). Zagreb : Ruđer Bošković Institute, 2008. 124-124 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).
- [10] T.E. Graedel, K. Nassau, J.P. Franey, Copper patinas formed in the atmosphere-I. Introduction, Corros. Sci. 27 (1987) 639–657 (special issue).
- [11] Obrada materijala 2, Ivo Slade,
- [12] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2020. Pristupljeno 9. 9. 2020. <<http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=33551>>.