

Lauri Löfman

1800-luvun hylyn pronssisen laivakellon stabilointi

Elektrolyyttisen käsittelyn määrittely

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Konservaattori (AMK)
Esinekonservoinnin koulutusohjelma
Opinnäytetyö
8.5.2012

Tekijä(t) Otsikko	Lauri Löfman 1800-luvun hyllyn pronssisen laivakellon stabilointi, elektrolyyttisen käsittelyn määrittely
Sivumäärä Aika	54 sivua + 5 liitettä 8.5.2012
Tutkinto	Konservaattori (AMK)
Koulutusohjelma	Konservoinnin koulutusohjelma
Suuntautumisvaihtoehto	Esinekonservointi
Ohjaaja(t)	Lehtori Timo Laitinen, ohjaus Lehtori Heikki Häyhä, ohjaus
<p>Suomen merimuseolla on säilytyksessä 1800-luvun hylystä nostettu pronssinen laivakello, jonka stabilointiin opinnäytetyössä etsitään sopivaa käsittelymallia. Merimuseon aikaisempia pronssikohteiden elektrolyyttisiä konservointikäsittelyjä esitellään kaksi, joista toisessa aiheutui odottamattomia reaktioita. Molemmat käsittelyt on tehty tarkkaan sovitussa potentiaalissa ja tämän soveltumista laivakellolle arvioidaan.</p> <p>Kloridien poistaminen on stabiloinnin päätarkoitus, millä ehkäistään pronssisairauden etenemistä, kun kohde lopulta poistetaan säilytysvedestä. Opinnäytetyössä tutkitaan näytteitä niistä ajettujen voltammogrammien avulla, jotka kuvaavat näytteiden pinnalla tapahtuvia hapettumis- ja pelkistymisreaktioita. Tutkimuksessa käytetään korrodoituja kuparinäytteitä ja laivakellon pinnalta saatuja näytteitä.</p> <p>Nykyhetken kuparin ja pronssin tutkimuksista nostetaan esiin opinnäytetyön tuloksiin vertailukelpoisia julkaisuja. Julkaisuista saadaan potentiaalille pelkistymisarvoja ja valmis malli kuparipohjaisten korrodoitujen näytteiden valmistukselle. Opinnäytetyön tutkimuksen käytännöt kuvataan tarkasti, jotta niitä voidaan soveltaa jatkotutkimuksissa. Kuparinäytteiden esivalmistelu, laivakellon näytteenotto sekä voltammogrammien ajojen merkitsevät ajoparametrit ja niiden valinta käydään läpi.</p> <p>Saatujen tulosten mukaan pronssin stabilointikäsittelyssä sovittu tarkka potentiaalinen arvo voi aiheuttaa kohteen korroosiotuotteissa epätoivottua pelkistymistä, koska tämä potentiaalinen arvo on alhainen ja sitä on vaikea hallita tarkasti käsittelyssä. Konservointiehdotelmassa esitellään sopivampi ratkaisumalli. Voltammogrammeihin pohjautuvaa tutkimusta voi tarkentaa ja laajentaa, jos sopivia kohteita on saatavilla. Silloin voitaisiin arvioida meriarkeologisten kohteiden soveltuvuutta elektrolyyttiseen stabilointikäsittelyyn jo ennen nostoa.</p>	
Avainsanat	elektrolyysi, kloridien poisto, konservointi, meriarkeologia, pronssi, stabilointi

Author(s) Title	Lauri Löfman Stabilisation of a bronze bell from an 19 th century shipwreck, defining an electrolytic treatment
Number of Pages Date	54 pages + 5 appendices May 8 th , 2012
Degree	Conservator, Bachelor of Arts and Crafts
Degree Programme	Conservation Degree Programme
Specialisation option	Conservation of Historical Cultural Objects
Instructor(s)	Timo Laitinen, Principal Lecturer Heikki Häyhä, Senior Lecturer
<p>A bronze bell excavated from a 19th century ship wreck is in storage at the Finnish Maritime Museum and is in need of a suitable stabilization treatment. This thesis defines the significant potentials for an electrolytic treatment. Two previous conservation treatments of similar copper-based objects have been carried out in the museum, but unexpected reactions followed in one of them. A precisely defined reductive potential was used in the treatments. This value is assessed and compared to gained results. A more suitable approach is suggested.</p> <p>The main aim of the stabilisation is to remove harmful chlorides, to prevent the so-called bronze disease. This can occur when the object is removed from the water solution in which it is stored. Chlorides are present in samples taken from the wreck's bell and they are introduced on to copper samples by artificial corroding. The oxidation and reduction reactions of these samples are represented in voltammograms.</p> <p>The procedures of the research are reported in detail so that they can be applied to further research and conservation assessment. The preparation of the copper samples, the sampling from the wreck's bell and the parameters of the voltammogrammic research are described.</p> <p>According to the acquired results the fixed value of the treating potential may cause some unwanted reduction in the corrosion products because the value is too negative. The precise potential value is too hard to be controlled with a direct current power supply that is used in the treatment, and this may cause even further damage. If suitable objects are available, the definition of treatments parameters can be improved. An evaluation of the suitability to an electrolytic treatment before metallic maritime objects are removed from sea would be a vast improvement.</p>	
Keywords	Bronze, chloride removal, conservation, electrolyse, marine archaeology, stabilisation

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Pronssinen laivakello ja pronssin korroosio meressä	3
2.1	Kasuunihylyn laivakello	3
2.2	Korroosio ja sen eteneminen meressä	6
2.3	Pronssimetallien ominaisuuksia ja kloridipitoisuuden analysointi	10
2.3.1	Pronssikellon metallikoostumuksesta	10
2.3.2	Arkeologisen pronssin kloridipitoisuus ja käsittelyliuos	11
2.3.3	Sähkökemiallisia ominaisuuksia Eh/pH-diagrammeista	14
3	Elektrolyyttinen stabilointi	17
3.1	Elektrolyyttisen stabiloinnin keskeisiä käsitteitä	17
3.2	Aikaisempia elektrolyyttisiä konservointeja Suomessa	18
3.3	Elektrolyyttisen käsittelyn tutkimus konservoinnin ja soveltavan sähkökemian julkaisuissa	21
4	Elektrolyyttisen käsittelyn määrittely potentiostaatilla	27
4.1	Potentiostaatti	27
4.2	Näytteet	29
4.2.1	Puhdas ja korrodoitu kupari	29
4.2.2	Näytteet kohteesta	34
4.3	Näyteajot	37
5	Tulokset ja tulkintaa	41
5.1	XRF	41
5.2	Voltammogrammit	42
5.2.1	Puhdas kupari ja korrodoitu kupari	42
5.2.2	Näytteet kasuunihylyn laivakellosta	45
6	Ehdotuksia laivakellon konservointiin ja jatkokysymyksiä	49
6.1	Ehdotuksia konservointisuunnitelmaan	49

6.2 Tutkimuksen jatkumahdollisuudet	50
6.3 Lopuksi	52
Lähteet	53
Liitteet	
Liite 1. Näyteluettelo	
Liite 2. Laivakellon XRF-mittaukset	

1 Johdanto

Opinnäytetyössä tutkitaan meriarkeologiselle pronssille soveltuvaa elektrolyyttistä stabilointia. Stabiloinnilla tarkoitetaan metallikohteen saattamista sellaiseen tilaan, jossa sen säilymiselle on hyvät edellytykset ja jossa sen altistuminen muutoksille on mahdollisimman vähäistä. Meriarkeologiassa stabilointi on lähes synonyymi haitallisten kloridien poistolle korroosiokerroksista. Kloridit kiihdyttävät korroosiota joutuessaan runsaasti happea sisältävän ilman kanssa tekemisiin. Ilmiötä kutsutaan pronssi-sairaudeksi ja sen syntymekanismia sekä kemiallisia reaktioita käydään läpi opinnäytetyön kappaleessa 2.2. Suomen Merimuseolla on syntynyt tarve laajentaa käsitystä elektrolyyttisestä kloridien poistosta, koska aikaisempien kuparimetallisten esineiden konservoinnin yhteydessä on tapahtunut odottamattomia esineiden pintojen muutoksia. Käytännön osuutena toteutetuilla tutkimuksilla arvioidaan toteutettuja stabilointikäsittelyyn ja määritellään esimerkkikohteelle sopivan käsittelyn vaihtoehtoja.

Aiheeseen sopiva käytännön kohde löytyi kesän 2011 aikana Merimuseolla suoritettun työharjoittelun yhteydessä, kun erään tunnistamattoman 1800-luvun hylyn pronssinen laivakello jouduttiin nostamaan turvaan meren pohjasta. Kello siirrettiin säilytykseen ilman varsinaista konservointisuunnitelmaa, joten opinnäytetyön tulokset ovat sovellettavissa laivakellon konservointisuunnitelmaan. Laivakello esitellään tarkemmin ensimmäisen käsittelyluvun alussa.

Kappaleessa 2.3.1 esitellään pronssimetalleille tyypillisiä ominaisuuksia ja käydään läpi millä tavoin seoskoostumus voi vaikuttaa pronssin korroosion käyttäytymiseen. röntgenfluoresenssimittalaitteella voidaan tutkia miten metalliseos on koostunut alkuainetasolla ja kohteen eri pintoja analysoimalla voidaan selvittää onko pinnan koostumuksessa vaihtelua. Pronssin ja sen korroosion esittelyn jälkeen siirrytään kappaleeseen 2.3.2 ja stabiloinnin kontrollointiin eli kloridiseurannan eri seuranta-mahdollisuuksien pariin.

Stabiloinnin ongelmiin perehdytään esittelemällä kappaleessa 3.3 arkeologisen pronssin sähkökemiallisia ominaisuuksia tutkivia julkaisuja ja vertaamalla niiden tuloksia opinnäytetyön osana toteutettuun tutkimukseen. Tutkittavina näytteinä oli puhtaasta kuparista korrodoidut koekappaleet sekä sovellettavana kohteena olevasta laivakellosta leikatut neljä näytettä. Näytteiden pintoja tutkittiin potentiostaattisin menetelmin, jolloin saadut voltammogrammit eli polarisaatiokäyrät kertovat pintojen hapettumis- ja pelkistymisreaktioista eri potentiaaleissa. Näytteiden valmistus ja näyteajot kuvataan kappaleessa 4.

Polarisaatiokäyriin perustuvaa meriarkeologisten esineiden tutkimusta ei tiettävästi ole tehty Suomessa, joten opinnäytetyössä ensimmäinen haaste oli saada esivalmistelut ja käsittelyparametrit määriteltyä toimiviksi. Saatuja tuloksia verrataan lähdekirjallisuuteen ja poikkeavuuksia tulkitaan. Saaduilla tuloksilla haetaan stabiloinnille soveltuvaa potentiaalia, jossa korroosiotuotteita tuhoava pelkistyminen on mahdollisimman vähäistä ja korroosiota kiihdyttävät kloridit liukenevat kohteen pinnalta käsittelyliuokseen. Aikaisempien konservointien käsittelypotentiaali kuparimetalleille on ollut vakioitu yhteen arvoon ja tämän tiukan arvon vaikutusta pronssikelloille arvioidaan kellosta otettujen näytteiden avulla. Tutkimusten tulokset ja tulkinta on koottu kappaleeseen 5.

Opinnäytetyön ohjaaja on Metropolian kemiantekniikan lehtori Timo Laitinen ja toisena ohjaajana toimii esinekonservoinnin lehtori Heikki Häyhä. Suomen Merimuseon puolelta työhön ovat osallistuneet sekä vedenalaisen materiaalin konservoinnista vastaava Ulla Klemelä että tällä hetkellä "Mereen menetetyt – Vrouw Marian ja St. Mikaelin tarina" -näyttelyn projektipäällikkönä toimiva Eero Ehanti.

2 Pronssinen laivakello ja pronssin korroosio meressä

2.1 Kasuunihylyn laivakello

Opinnäytetyön kohteena on Suomen merimuseon vedenalaisen materiaalin laboratoriossa säilytyksessä oleva pronssinen laivakello (kuva 1). Laivakello nostettiin syyskuussa 2011 yhä tunnistamattomasta Kasuunihylyksi nimetyn purjelaivan hylystä. Kirkkonummen aluevesistössä olevan puurunkoisen kolmimastoisen hylyn uskotaan olevan peräisin 1800-luvulta. Laiva on kuusitykkinen sota-alus ja sen kannelta löydetty kiväärin tukki on peräisin englannista 1700-luvun lopulta tai 1800-luvun alusta.



Kuva 1. Konservointia odottava kasuunihylyn laivakello

Badewanne-sukellusryhmä ja Museovirasto tekivät useita tarkastussukelluksia hyllylle sen löydyttyä vuonna 2002. Syyskuussa 2011 tehdyn tarkastussukelluksen yhteydessä oli havaittu merkkejä hylkyyn kajoamisesta, ja oletettavasti ryöstöryityksen yhteydessä hyllyn laivakello oli tippunut tuestaan ruuman pohjalle asti. Suomenlahden merivartiosto nosti kellon Museoviraston ohjeistuksen mukaisesti.

Laivakellon lisäksi hylystä nostettiin yhden kiväärin tukki sekä muutama muu irtoesine siinä toivossa, että hyllylle saataisiin tunnustetietoja. Kiväärin tukki ajoitettiin 1700-luvun lopun tai 1800-luvun alun englantilaisen kiväärin tukiksi, mutta hylky ei välttämättä ole englantilaista alkuperää. Kellosta ei myöskään löydy minkäänlaisia merkintöjä, jotka selittäisivät sen alkuperää.



Kuva 2. Kasuunihylyn laivakellon osat

Kello on odottamassa käsittelyä Merimuseon meriarkeologisen materiaalin laboratoriossa (Helsingin Hylkysaarella). Kelloa säilytetään tislatussa vedessä, joka suojaa kelloa tilapäisesti voimakkaammilta ilman hapen aiheuttamilta reaktioilta.

Kello on 39 senttimetriä korkea, ja sen halkaisija on suurimmillaan 37 senttimetriä kellon kuvaan 2 numerolla 1 merkityn suun (*mouth*) kohdalla. Kello kapenee vyötäröltään (*waist*, kuva 2, 2) ja sen olkapää (*shoulder*, kuva 2, 3) on leveimmillään 21 senttimetriä. Kellon kieli (*clapper*) on kadonnut, ja sisäpuolella kielen kiinnityskohdassa on neliskanttinen syvennys. Kellon kruunu (*crown*) koostuu kiinnitystä varten rei'itetystä osasta (*argent*, kuva 2, 4) ja siitä lähtevistä kuudesta kaarenmuotoisesta tuesta (*canons*, kuvassa 2 näkyy neljä tukea 5a–5d). Kellon suun yläpuolella olevan sointikaaren (*soundbow*, kuva 2, 6) yläpuolella kulkee neljä

kohollaan olevaa koristelista (*moulding wires*, kuva 2, 7). Kellon vyötäröllä on vielä kaksi erillisestä pronssimetallista työstettyä köynnöskuvioitua koristelista (kuva 2, 8a–8b). Koristelista on kiinnitetty kellon ympärille valun jälkeen. Koristelistojen yksi sauma on esitettyä kuvassa 3, jossa näkyy myös korroosion epätasainen eteneminen



Kuva 3. Toinen laivakellon ympärille kiinnitetyistä koristelistoista. Listan päädyt kohtaavat keskellä kuvaa. Korrosio on edennyt listoissa epätasaisesti.

listoissa. Osa listoista on säilynyt hyvin, mutta toisaalla korrosio on ollut voimakkaampaa, eikä koristekuviointi ole enää havaittavissa. (englanninkielinen nimistö: Council of the Care of Churches; 2002; 2; Fig. 1.)

Kellon pinta on kauttaaltaan korroosiotuotteiden peittämä, mutta korrosio ei ole ollut täysin tasaista. Kuparimetallien vihreän ja turkoosin sävyissä näyttäytyvän korrosio-



Kuva 4. Laivakellon pinnalla on paljon raudan yhdisteiden oranssiksi värjäämiä kohtia. Vasemmalla oleva ruskea korrosiokerros sisältää runsaasti rautaa.

tuotteiden peittämää aluetta on paljon, mutta osa siitä on myös ruskeiden, hieman violettejen sekä harmaampien tuotteiden peitossa. Joillekin pinnoille on levittänyt oransseja korroosiotuotteita, jotka ovat raudan yhdisteitä. Yhden kellon kyljessä olevan laajan ruskean korroosiokerroksen mitattiin sisältävän runsaasti rautaa (kuva 4).

Tarkemmat mittausmenetelmät ja tulokset kuvataan opinnäytetyön loppupuolella. Tutkimuksessa etsitään vastauksia eri kerrostumien alkuperään ja arvioidaan kuinka ne todennäköisesti tulevat käyttäytymään stabilointikäsittelyn aikana. Laivakelloa kutsutaan opinnäytetyössä kasuunikelloksi hyllyn mukaan.

2.2 Korrosio ja sen eteneminen meressä

Pronssimetallista valmistetun 1800-luvun laivakellon korrodoituminen on monimutkainen prosessi, ja sen täydellinen ymmärtäminen vaatisi tietoa jokaisesta osatekijästä kellon valmistusvaiheesta aina kellon mereen uppoamiseen ja Hylkysaaren säilytysveden analyysiin. Pronssin korrosio voi edetä moneen suuntaan, joten konservointitarpeen hahmottamiseksi esitellään aluksi korroosion tyypillisimpiä piirteitä, joista saadaan ensisilmäys kohteen mahdolliseen nykytilaan. Pronssisairauden estäminen on kupari- ja pronssiesineiden stabilointiprosessin päätarkoitus, joten edempänä esitellään korroosiomalli, joka voi käynnistää pronssisairauden ja siten kiihdyttää korroosiota huomattavasti.

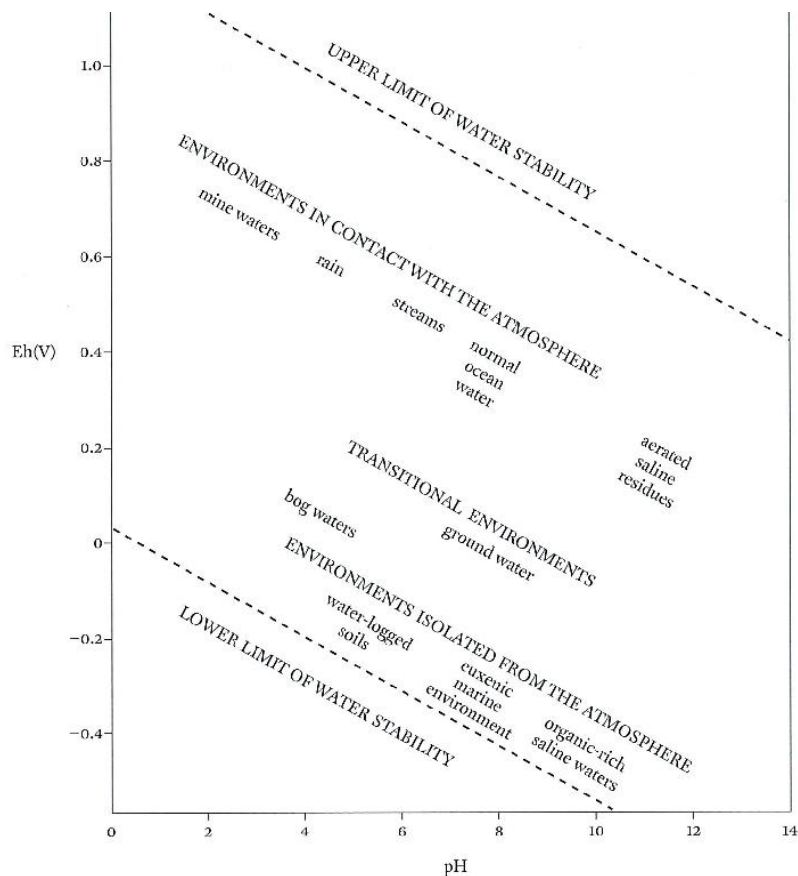
Metallien reagoimista toistensa kanssa on helppo lähestyä ensimmäiseksi metallien sähkökemiallisen sarjan avulla, jossa on esitetty eri metallien jalousasteet. Tämä kertoo karkeasti, kuinka alttiita metallit ovat hapettumiselle. Kullekin metallille on määritelty oma tasapainopotentiaali, jonka mukaan metalleja voidaan verrata toisiinsa. Potentiaalinen yksikkö on voltti, ja kahden metallin tasapainopotentiaalien erolla voidaan arvioida kuinka paljon toista metallia herkemmin toinen metalli hapettuu. Suuremmat potentiaalierot tekevät reaktioista voimakkaampia ja todennäköisempiä. Pronssin päämetallin kuparin tasapainopotentiaali on +0,340 volttia (kun vedyn pelkistyminen on 0 V) ja seokseen kuuluvan tinan tasapainopotentiaali on -0,136 volttia (Scott 2002; 15). Teoriassa tämä tarkoittaa, että tinalla on suurempi taipumus hapettua jalomman kuparin sijaan, kun molempien korroosiokerrosten läpi pääsee kulkemaan sähkövirtaa.

Tina kuitenkin muodostaa kloridejakin sisältävässä ympäristössä hapettumiselta suojaavia tinaoksideja (Pelton 2006; 7; Fig. 1) ja tämä hidastaa koko metalliseoksen hapettumista.

Yleisesti pronssissa olevan lyijyn tasapainopotentiaali on -0,125 voltia, ja se hapettuu herkemmin kuin kupari. Lyijy ei usein kuitenkaan liukene kupariin, jolloin se on yleensä jäänyt metalliseoksen jäähtyessä pieniksi pisaroiksi seokseen ja voi hapettua helposti oksideiksi tai karbonaateiksi (Scott 2002; 15). Sen jakaantuminen on kuitenkin yleensä tasaista, vaikka joissakin tapauksissa lyijy voi painua valuseoksen pohjalle (Scott 1991; 27)

Toinen merkittävä tekijä metallien korroosion yhteydessä on korroosioympäristön pH. Korroosion etenemisen kannalta happamuus tai emäksisyys tulee esille elektrolyytin eli johtavan liuoksen ominaisuutena, mutta kohteen pinnan eri tuotteiden pH vaikuttaa myös. Happamat yhdisteet tai liuokset ja hapot aiheuttavat yleensä hapettumista ja

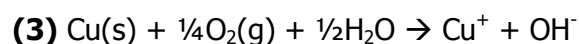
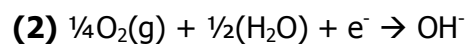
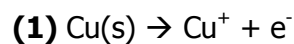
Kuvio 1. Eh/pH-diagrammi, jossa on esitetty eri vesistöille tyypillisiä olosuhteita (Scott 2002; 33)



emäksiset yhdisteet tai liuokset pelkistymistä. pH:n hapettava vaikutus riippuu yhdisteen tai liuoksen kemiallisesta taipumuksesta vastaanottaa elektronipareja (Lewisin happo) tai luovuttaa protoneja eli H⁺-vetyioneja (Brønsted-Lowryn happo) (Smith 2007). Kemiallisten reaktioiden vaikutuksesta elektrolyyttiin syntyy uusia ioneja, jotka vaikuttavat elektrolyytissä olevien metallien sähkökemiallisiin reaktioihin.

Merivedessä olevan pronssikellon korroosio on kiihtynyt meriveden toimiessa korroosion elektrolyytinä. Vesi itsessään on sähköjohde, mutta siihen liuenneet kationit ja anionit voivat edelleen kiihdyttää korroosiota. Kuviossa 1 on kartoitettu eri vesistötyypeille niille tyypillisiä potentiaalin ja pH:n alueita. Kuvaajan kolme vesistötyypin pääjoukkoa ovat vesistöt, jotka ovat ilman kanssa yhteydessä, siirtymävesistöt sekä vesistöt, joilla ei ole yhteyttä ilman kanssa. Mitä eristetympi vesistö on ilmastosta, eli mitä vähemmän vesistössä on happea, sitä alhaisempi on potentiaali.

Kuvio 2. Kuparin hapettumis- ja pelkistymisreaktiot



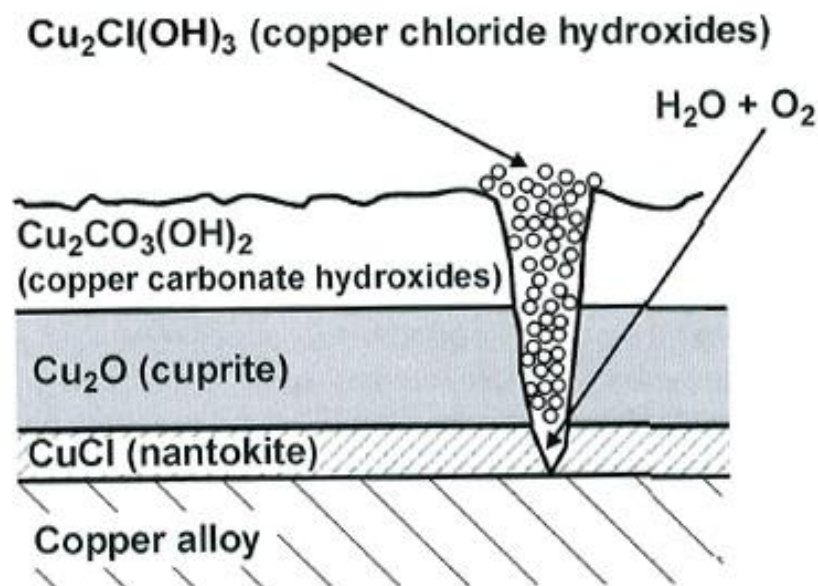
Kuparin hapettuminen tapahtuu joko yksi tai kaksiarvoisina ioneina eli Cu⁺- tai Cu²⁺-ioneina. Hapettumis- ja pelkistymisreaktioiden synnyttämien sähkövirtojen summa on 0. Kuviossa 2 on kolme kuparin sähkökemialliseen käytökseen liittyvää reaktiota. Kuparin anodinen reaktio (1) ja sen katodinen vastareaktio (2) muodostavat yhdessä kiinteästä kuparista, vedestä ja veteen liuenneesta hapesta kupari- sekä hydroksidi-ioneja (3). (Selwyn 2004; 61.)

Veden pH sekä veteen liuenneet ionit vaikuttavat siihen, miten korroosio etenee. Happamissa olosuhteissa (pH < 5), alhaisessa happipitoisuudessa sekä kloridien vaikutuksessa kuparin pinnalle voi muodostua nantokiittiä (CuCl) kupari(I)ionien sekä

kloridi-ionien vaikutuksesta. Kupari(II)suolojen muodostuminen riippuu veteen liuenneiden ionien pitoisuuksista. Kuparihydroksidisulfaattien muodostuminen vaatii korkean sulfaatti-ionipitoisuuden, kuparikloridihydroksidien muodostuminen korkean kloridi-ionipitoisuuden ja kuparikarbonaattien muodostuminen korkean karbonaatti-ionipitoisuuden. Kyseiset ionit eivät liukene hyvin neutraalissa pH:ssa, joten niiden pitoisuudet ovat todennäköisesti sitä korkeampia mitä alhaisempi pH on. (Selwyn 2004; 61.)

Kloridi- ja kupari(I)ionien aiheuttama nantokiitin muodostuminen on ensimmäinen vaihe niin kutsutussa pronssisairaudessa. Kuvio 3 esittää kuparikorroosiorakennetta, jossa on kuvattu eri korroosiotuotteiden järjestäytyminen, joka johtaa lopulta pronssi-

Kuvio 3. Pronssisairautta kiihdyttävät kloridiyhdisteet ja kerrostuminen (Selwyn 2004; 67)

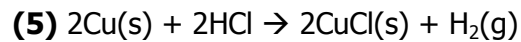
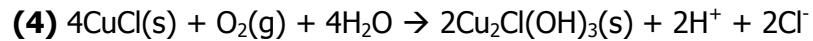


sairauteen. Metallisen pinnan päälle on muodostunut pistekorroosion tavoin harmaa ja vahamainen nantokiittikerrostuma. Hapettava metalli on eristetty kupriittikerroksella (myös muut eristävät kerrokset voivat aiheuttaa vastaavanlaisen kerrosrakenteen) ja tasapainottava hapen pelkistymisreaktio tapahtuu kupriitin yläpuolella. (Selwyn 2004; 65.)

Scottin (2002; 127) mukaiset pronssisairauden nopeana etenevät reaktiot on esitetty kuviossa 4. Reaktiossa 4 nantokiitti hapettuu sekä hydrolysoituu ilman ja sen

sisältämän kosteuden vaikutuksesta pulverimaiseksi kupari(II)kloridihydroksidiksi. Muodostunut kupari(II)kloridihydroksidi voi olla saman kemiallisen yhdisteen yhtä tai useampaa isomeeria, atakamiittia, paratakamiittia tai klinoatakamiittia. Reaktion

Kuvio 4. Pronssisairaiden keskeiset reaktiot Scottin mukaan (2002; 127)



tuotteista voi syntyä suolahappoa (HCl) ja tämä voi tuottaa jälleen lisää nantokiittiä (5). Kuparikloridihydrokseina näkyvä nopea prosessi voi tuhota pronssiesineen jäljellä olevan metalliytimen, varsinkin jos vedessä muodostunut nantokiittikerrostuma on tarpeeksi paksu (Selwyn 2004; 67).

2.3 Pronssimetallien ominaisuuksia ja kloridipitoisuuden analysointi

2.3.1 Pronssikellon metallikoostumuksesta

Pronssikellojen valamista on harjoitettu niin kauan, että niiden koostumuskin on ehtinyt vakiintua hyvin täsmälliseksi. Kellojen valamista on harjoitettu antiikin ajoista lähtien, ja eurooppalaistakin kellojen valmistusta on harjoitettu jo rauta-ajalla (Jennings 1988; 3). 1700- ja 1800-luvuilla kellojen muoto oli muuttunut keskiajan sylinterimäisestä, huonommin soivasta mallista matalan ja kaarevan malliseen muotoonsa, jollaisia kellot vielä tänä päivänäkin ovat (Jennings 1988; 7–8). Kasuunikello edustaa muodoltaan matalampaa ja kaarevampaa mallia, mutta myöhemmin esiteltävien aikaisempien konservointien yhteydessä on esitetty myös yhden keskiaikaisemman mallin laivakellon konservointi.

Pronssi on yleisin kelloissa käytetty metalliseos, ja Scottin mukaan pronssikelloja on valmistettu kolmen metallin muodostamasta seoksesta eli ternääripronssista, joka sisältää kuparin lisäksi jopa 20–25 % tinaa ja 2–10 % lyijyä (1991; 26). Korkea tinapitoisuus parantaa kellon sointia, koska muodostunut metalliseos on joustava ja taipuu lyödessä. Englannissa vakiintuneessa pronssiseoksessa on ollut kuparia

keskimäärin 77 %, jonka pehmeuden ja huonon soinnin vastapainoksi on käytetty puhdasta tinaa. (Jennings 1988; 12.)

Kasuunikellon tarkan metalliseoksen tietämisestä olisi hyötyä tutkimuksissa, mutta opinnäytetyön puitteissa tarkoin saatavilla oleva tutkimusväline oli kannettava Innov-X:n valmistama XRF-mittaus- ja analyysilaitte (röntgenfluoresenssi). Laitteen synnyttämät röntgensäteet läpäisevät tutkittavan pinnan päällimmäisiä kerroksia, ja takaisin kimpoavat analysoitavat säteet kertovat vain läpäistyn pinnan pitoisuuksista. Korrodoituneen kasuunikellon pintaa tutkittiin lokakuussa 2011 XRF-mittauksilla. Mittauksia otettiin kauttaaltaan kellon pinnalta jokaisesta kellon pinnalla näkyvästä eri korroosiokerroksesta (liite 2 & liitteet 4a–e).

Kellon näytteiden voltammogrammiajajojen jälkeen yhden näytteen puhdas metalliseos hiottiin esiin ja mitattiin XRF:llä huhtikuussa 2012 (liite 2). Puhtaan metalliytimen koostumus on luotettavampi lähde kellon alkuperäisestä valuseoksesta, ja siksi tuloksien pohjalta voidaan tulkita paremmin kellon alkuperäisiä ominaisuuksia.

2.3.2 Arkeologisen pronssin kloridipitoisuus ja käsittelyliuos

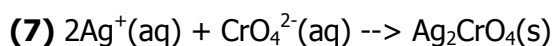
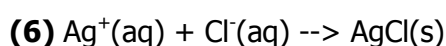
Arkeologisen pronssin kloridipitoisuus on usein suuri, sillä klorideja löytyy runsaasti sekä maaperästä että vesistöistä. Kloridien vaikutuksesta pronseilla on tyypillisesti helposti havaittava vihreän ja sinisen patinan sävyttämä pinta. Stabiilomattoman pronssin tasaisen ohuen patinakerroksen muodostanut korroosio kiihtyy nopeasti joutuessaan ilman hapen kanssa tekemisiin. Pronssi korrodoituu ja kellon päälle muodostuu kuparikloridihydroksideja, samalla kun metallin puhdas pinta hapettuu korroosiokerrosten alla. Stabiloinnin tarkoituksena on poistaa kloridit pinnalla olevista kerrostumista, jotta kuparikloridihydroksideja ei pääse syntymään. Kloridien poistoa voidaan tarkkailla muutamalla eri tavalla, mutta kaikissa näyte otetaan käsittelyliuoksesta, jonne kloridit diffundoituvat. Kloridien seurannalle on kolme käytössä olevaa seurantatapaa.

Titraus:

Sähköinen titraattori tutkii näytteen kloridipitoisuutta lisäämällä näytteeseen hopeanitraattiliuosta. Kuvion 5 reaktioiden mukaisesti näytteen kloridit reagoivat

hopeanitraatin hopeaionien kanssa (6), mikä näkyy käsittelyssä samean hopeakloridin muodostumisena. Kun näytteen kaikki kloridi-ionit ovat muuttuneet hopeakloridiksi, alkaa hopeanitraatti reagoida indikaattorina toimivan kaliumkromaattiliuoksen kromaatti-ionien kanssa muodostaen kromaatti-ioneja (7). Titraus vaatii usein kuitenkin liuoksen emäksisyyden neutralointia ja näytteen täytyy olla laimennettu suhteessa käytettään titrausmetodiin. Laitteistossa olevan automaattisen annostelun toiminta vaatii myös seurantaa, sillä letkuihin jäävät ilmakuplat tai letkujen huono kiinnitys voivat vääristää tuloksia. Laite on pienikokoinen ja käytetyin ratkaisu kloridiseurannalle.

Kuvio 5. Hopeanitraattititrauksen reaktiot



Tippatestit hopeanitraatilla:

Tippatestien toiminta perustuu titrauksen tavoin hopeanitraatin hopeakloridin muodostukseen (6) ja testi kertoo nopeasti näytteen sisältämän kloridipitoisuuden 0–200 ppm:n skaalalla. Kolmivaiheisen tippakokeen viimeisessä vaiheessa esivalmisteltuun näyteliuokseen lisätään hopeanitraattia ja arvioidaan silmämääräisesti missä vaiheessa näytteen kloridit reagoivat. Testin tarkkuus on 10 ppm:n luokkaa, ja näytettä joudutaan laimentamaan, jos se sisältää klorideja yli testikitin salliman määrän. Näytteen neutralointi tapahtuu testin alkuvaiheessa. Hopeanitraatti-testikittejä saa ainakin Merckin valmistamana ja niiden hinta on kohtuullinen. Testikitit ovat nopea ja helppo ratkaisu kloridiseurannalle.

Ionikromatografia:

Ionikromatografi on laboratorialaitteisto, jossa näytteen kationit tai anionit voidaan erotella ja tunnistaa. Mittauksessa näyte lasketaan eluentin eli välittäjäliuoksen sekaan, joka kuljettaa näytteen kolonniin, jossa näytteiden ionit erottuvat toisistaan niiden saavuttaessa analysaattorin kolonnin päässä eri aikaan. Tuloksena saatavassa kromatogrammissa näkyvät eri ionien johtokyvyn piikit eri ajankohtina. Tuloksissa päästään hyvinkin tarkkoihin pitoisuuksiin, jos tarve vaatii. Kromatografian käyttö vaatii kuitenkin koulutetun käyttäjän, joka osaa valmistella laitteiston ja tulkitä tuloksia.

Näytteet tulee laimentaa sopivaan laimennokseen, kalliille kolonnille haitalliset epäpuhtaudet tulee suodattaa näytteestä pois ennen mittausta, ja kolonni täytyy valita sen mukaan tutkitaanko kationeja vai anioneja. Ionikromatografi ei ole tavoitettavin ratkaisu kloridimääritykselle, ja kallis analyysi pitää todennäköisesti tilata laitteiston hinnan ja monimutkaisuuden takia joltain oppilaitokselta tai yritykseltä. Ionikromatografian etuna on sen tarkkuus, jota voidaan tarvita tutkimusta tehtäessä.

Stabilointikäsitteilyn etenemistä voidaan tutkia käytännön konservoinnissa vain kloridien diffundoitumisen seurannalla, joten seurantatastavasta riippumatta tuloksien luotettavuuden varmistaminen on ensisijaisen tärkeää. Helppokäyttöiset hopeakloridi-tippatestit saattavat olla luotettavin ratkaisu tulosten tarkkailuun, sillä niissä epäluotettavia tuloksia aiheuttavat tekijät ovat lähes minimaaliset.

Kuparin ja pronssin stabiloinnissa käytettävä käsitteilyliuos on usein laimea natriumseskvikarbonaattiliuos, joka sisältää natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) sekä natriumvetykarbonaattia (NaHCO_3). Liuoksen hyvänä puolena on sen korkea emäksinen 9,9 pH, joka nopeuttaa käsitteilyä poistamalla klorideja. Liuosta on käytetty jo 1970-luvulta lähtien (Oddy 1970), mutta sen käytössä on ilmennyt ongelmia jopa sen verran, että käytöstä luopumisesta on käyty keskustelua. Pollard et al. (1990; 148) käsittelee artikkelissaan natriumseskvikarbonaatin vaikutuksia, ja keskeiseksi ongelmia aiheuttavaksi tekijäksi nousee käsitteilyn jälkeen kohteiden pinnalle muodostuva harvoin esiteltävä kalkonatroniitti ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Ongelma voidaan kuitenkin suurimmilta osin välttää huuhtelemalla kohde käsitteilyn jälkeen, jolloin natriumkarbonaatin mahdollisten jäänteiden ei pitäisi vaikuttaa esineeseen hapettavasti.

Käsitteilyliuos on useimmiten massan ja tilavuuden suhteen laskettuna yksiprosenttista natriumseskvikarbonaattia, jolloin litrassa vettä on 5,58 grammaa natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja 4,42 grammaa natriumvetykarbonaattia (NaHCO_3). Natriumvetykarbonaatti on usein kiteytyneessä muodossa veden kanssa ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$), jolloin moolimassojen ja ainemäärien verrannon mukaisesti $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ -yhdistettä on liuoksessa 15,06 grammaa.

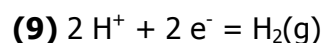
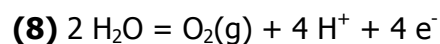
Käsittelyliuoksena voi toimia myös jokin muu liuos, mutta natriumseskviikarbonaatti on luultavasti käytetyin liuos pronssimetalleja stabiloitaessa sekä tutkittaessa. Opinnäytetyön vertailukohteiden käsittelyliuos on myös natriumseskviikarbonaatti, joten se on luonnollisesti valittu tutkimuksessa käytettäväksi liuokseksi. Edempänä arvioidaan natriumseskviikarbonaatin soveltuvuutta stabiloinnin käyttöön ja eritellään sen mahdollisia vaikutuksia kasuunikellon pinnoille.

2.3.3 Sähkökemiallisia ominaisuuksia Eh/pH-diagrammeista

Lyijyä ja tinaa sisältävien pronssimetallien sähkökemiallisten ominaisuuksien yksinkertaisimmat ominaispiirteet tulevat esille jo 2.2-kappaleessa mainitusta metallien jännitesarjasta, jonka mukaan tina ja lyijy ovat alttiimpia hapettumiselle kuin jalompi kupari. Muun muassa oksidikalvot ja metalliseoksen eri faasit voivat kuitenkin estää hapettumista. Eh/pH-diagrammeilla on voitu laskennallisesti määrittää eri metallien käyttäytymistä potentiaalin ja pH:n arvojen mukaisesti.

Eh/pH-diagrammit tai toiselta nimeltään Pourbaix-diagrammit kuvaavat johtavassa elektrolyytissä olevien metallien tai metalliseosten sähkökemiallisia tasapainotiloja. Potentiaalin ja pH:n muodostamaan kuvaajaan voidaan laskennallisesti saada esitettyä Nernstin yhtälön¹ mukaan metallien passiivisia, aktiivisia ja stabiileja olotiloja. Yhtälöön sijoitetut lähtöarvot kertovat, millainen sähkökemiallinen ympäristö diagrammissa on esitetty. Tarkemmin todellisen kohteen ympäristöä vastaavat lähtöarvot tuottavat myös todellisuutta vastaavan diagrammin. Ongelmaksi muodostuu todellisten lähtöarvojen määrittäminen. Monimutkaisten Eh/pH-diagrammien lähtöarvojen pienillä eroilla voi olla suuri vaikutus, joten hyvin lähelle todellisuutta ei yleensä vielä diagrammeilla päästä.

Kuvio 6. Elektrolyytinä toimivan veden hajoamisreaktiot

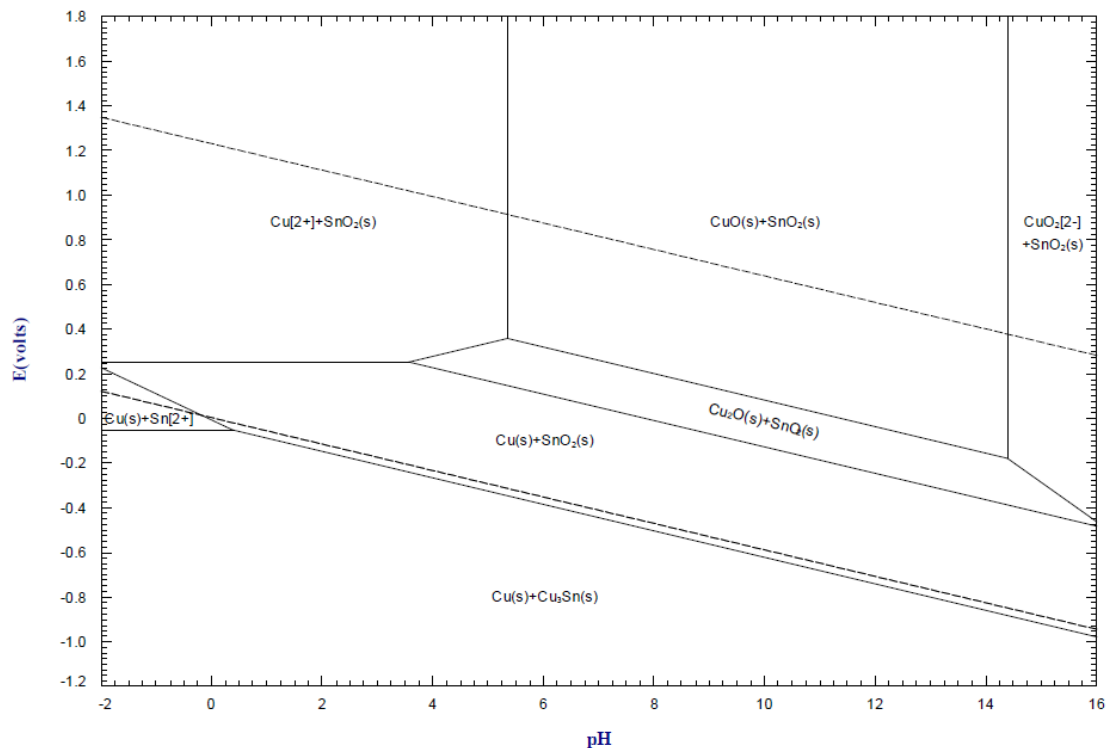


¹ Yhtälöä ei ole esitetty, sillä yhtälön soveltamisen sijaan konservoinnin kannalta on mielekkäämpää etsiä valmiita Eh/pH-diagrammeja niiden lähtöarvojen mukaan.

Eh/pH-diagrammeissa on kuvattu katkoviivoilla elektrolyytinä toimivan veden stabiiliuden rajat. Rajan ylitys käynnistää toisen kuvion 6 reaktioista. Veden happi alkaa hapettua kaasuksi, kun potentiaali nousee liian korkeaksi **(8)**. Potentiaalilin liian matalilla arvoilla vesi pelkistyy muodostaen vetykaasua **(9)**. Diagrammit on yleensä esitetty +25 °C lämpötilassa. Tutkittavien liuenneiden tuotteiden konsentraatio oli matala 10^{-10} mol/kg, jolloin immuunit kiinteät alueet eivät peitä alleen muita tärkeitä reaktioita (Takeno 2005; 11).

Sivulla 7 olevassa kuviossa 1 on kuvattu tyypillisten vesiympäristöjen Eh/pH-diagrammilla ilmoitettuja arvoja. Kuvaajasta voidaan nähdä meriveden (*normal ocean water*) potentiaalilin olevan yleensä noin 0,2 ja 0,6 voltin välillä ja pH:n suhteellisen neutraalilla 6 ja 8 pH:n välisellä alueella. Kuvaajasta nähdään myös, että vesistöjen suolaisuus nostaa pH:n arvoa.

Kuvio 7. Kiinalaisen pronssin tutkimuksessa käytetty Eh/pH-diagrammi. Kuparin ja tinan ohella laskelmissa on otettu huomioon alhaisen kloridipitoisuuden vaikutuksia. (Pelton 2005; 8; Fig. 2)



Pelton (2006) on luonut kiinalaisten pronssien tutkimusten yhteydessä laajan joukon pronssin Eh/pH-diagrammeja. FactSage-ohjelmalla luotujen diagrammien lähtöarvoina on käytetty laajaa joukkoa tyypillisiä ja epätyypillisiäkin kuparin ja tinan eri yhdisteitä.

Diagrammeja on laskettu usealla eri kloridipitoisuudella, minkä ansiosta niissä erottuu myös kloridien vaikutus eri olosuhteissa. Kuvio 7 on Peltonin valmistama Eh/pH-diagrammi (2005; 8; Fig.2), jonka kloridipitoisuus on 10^{-3} mol/kgH₂O (35 ppm) ja muiden vesiliukoisten ionien konsentraatio on 10^{-3} mol/kgH₂O. Diagrammia voidaan vertailla liitteen 3 diagrammin antamaan 0,2–0,6 voltin potentiaalin ja 6–8 pH:n rajaamaan tyypillisen meriveden alueeseen. Tina muodostaa Peltonin kuvaajan mukaan kaikkialla muualla kiinteää SnO₂(s)-oksidia paitsi veden stabiiliuden alarajan alapuolella.

Oksidikerros suojaa Scottin (2005; 15) mukaan pronssiseosta tinan hapettumiselta. Kuparin osalta kuvaaja on lähellä useampaa eri kiinteän kupariyhdisteen aluetta. Alhaisessa potentiaalissa kupari pysyy immuunina, Cu(s). Hieman korkeammassa potentiaalissa kuparin tasapaino muuttuu Cu₂O(s):n alueelle eli kupriittia alkaa muodostua. +0,2 voltin potentiaalin yläpuolella CuO(s) eli tenoriitti on todennäköinen passiivinen muodostunut korroosiotuote. Jos pH laskee alle viiden, on mahdollista että kupari alkaa hapettua Cu²⁺-ioneina.

Peltonin diagrammeissa ilmenevät kloridiyhdisteet ovat yleisempiä, kun kloridien pitoisuus kasvaa suuremmaksi (2005; 10–24; Fig.4–12). Kloridien vaikutus näkyy useimmissa kuvaajista vasta happaman pH:n puolella. Käsittelyliuksena toimivan natriumseskvikarbonaatin korkean emäksisyyden (lähes 10 pH) alueella ei ole oletettavissa klorideja sisältävien yhdisteiden muodostumista, vaan emäksisen alueen pitäisi suosia päinvastoin muita sähkökemiallisia reaktioita, jolloin kloridiyhdisteet pelkistyvät. Tässä yhteydessä osa klorideista poistuu käsittelyliuokseen.

Eh-pH-diagrammejen pohjalta kasuunikellon pinnalta löytyy todennäköisesti tina(II)oksidia, ja se on osaltaan voinut suojata kellon pintaa pahimmilta korroosion vaikutuksilta.

3 Elektrolyyttinen stabilointi

3.1 Elektrolyyttisen stabiloinnin keskeisiä käsitteitä

Referenssielektrodi:

Elektrolyysin sekä potentiostaatin hallintaan tarvittava referenssielektrodi antaa sähkökemiallisille reaktioille referenssipotentiaalin, johon muita potentiaaleja voidaan verrata. Näin pystytään kartoittamaan potentiaalieroja ja niiden vaikutuksia. Käytettävän elektrodin potentiaali määräytyy sen tyyppin mukaan. Lisäksi elektrodissa on täyttöliuos, jonka konsentraation mukaan tarkennetaan potentiaaliarvo. Opinnäytetyön mittauksissa käytettiin referenssielektrodina 3 mol/l kaliumkloridia (KCl) sisältävää hopea-hopeakloridielektrodiä, jonka mukaan saadut potentiaalin arvot ilmoitetaan muodossa vs. Ag/AgCl. Elektrodeja verrataan yleensä standardivety-elektrodiin (vs. SHE, *Standard Hydrogen Electrode*), jolloin tulokset voidaan helposti muuttaa toisiaan vastaaviksi. SCE (*Saturated Calomel Electrode*) eli kalomelielektrodi on toinen opinnäytetyössä mainittava referenssielektrodi. Kuviossa 8 on esitetty eri referenssielektrodien potentiaalien suhde toisiinsa. Taulukon elektrodit on valittu lähdekirjallisuuteen viittauksen avuksi, mutta käyttökelpoisia elektrodeja on muitakin.

Kuvio 8. Referenssielektrodien potentiaalien suhde toisiinsa (Khandpur 2006; 520)

SHE	0 V
Ag/AgCl (kylläinen KCl)	+0,200 V
SCE (kylläinen KCl)	+0,244 V
MSE (kylläinen K ₂ SO ₄)	+0,630 V

Potentiostaatti:

Virtalähde, joka säätelee elektrolyysissä olevaan näytteeseen kuljetettavan virran määrää sen mukaan mihin potentiaaliin katodiksi kytketty näyte halutaan asettaa. Potentiostaatti ohjaa itse virran säätelyä ja se mahdollistaa tavallista virtalähdettä paremmin tietyn potentiaalin ylläpitämisen. Potentiostaatilla tehdyissä pintatutkimuksissa ajetaan usein voltammogrammeja, joissa potentiostaatti muuttaa tasaisesti potentiaalin arvoa ja mittaa sekä kirjaa ylös virrantiheyden arvot. Virrantiheyteen vaikuttavat tutkittavan näytteen pinta-ala sekä pinnan läpi kulkevan sähkövirran suuruus.

Voltammogrammi:

Käyrä, joka kuvaa virrantiheyden (A/cm^2) riippuvuutta potentiaalista (V). Käyrällä voidaan simuloida, mitä hapetus- ja pelkistymisreaktioita näytteen pinnalle tapahtuu. Nämä näkyvät eri potentiaaleissa tapahtuvana virrantiheyden muutoksena positiiviseen tai negatiiviseen suuntaan. Tulosten saamiseksi korroosiotuotteet eivät saa olla täysin eristäviä, jotta niiden reaktiot näkyvät käyrässä. Kun tiedetään elektrolyytin tarkka pH-arvo, voidaan hyvin valituista Eh-Ph-diagrammeista päätellä, mille yhdisteille suosiollisessa tilassa liikutaan ja missä vaiheessa elektrolyytin kemiallinen hajoaminen alkaa.

Korroosipotentiali ($E(\text{corr})$ tai OC (*Open Circuit*):

Potentiaali, johon metalli asettuu käsittelyliuoksessa ilman ulkoista virtaa. Eh/Ph-diagrammien mukaisesti tähän vaikuttaa näytteen pintojen reagoiminen ympäristön pH:n arvoon. Korroosipotentialin yksikkö on voltti. Tutkittaessa käyrällä korroosipotentialin muutosta ajan suhteen saadaan tietoa metallin hapettumisesta, pelkistymisestä sekä passivoitumisesta. Korroosipotentialin tasaantuessa voidaan tutkia vastaavien olosuhteiden Eh/pH-diagrammista millaisella alueella ollaan. Immuunilla alueella metalli ei reagoi sähkökemiallisesti olosuhteisiin lainkaan. Passiivisella alueella metalli muodostaa kiinteän varauksettoman ja suojaavan kerroksen. Hapettavalla alueella metalli hapettuu muodostaen varauksellisia ioneja.

3.2 Aikaisempia elektrolyyttisiä konservointeja Suomessa

Elektrolyyttiselle stabilointikäsittelylle on vakiinnutettu tiettyjä malleja eri metalliseoksille. Konservoinnissa esiintyy yhä epäselvyyksiä, jotka kaipaavat tarkempia selvityksiä. Suomen Merimuseolla rautametalliesineitä stabiloidaan elektrolyysillä saattamalla ne -0,95 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaaliin ja vastaava potentiaalinen arvo kupari- ja pronssimetalleille on -0,14 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaali. Pronssimetallien kanssa käytetään 1–5 % (m/V) natriumseskviikarbonaattia. Museolle annetut ohjeet ovat Christian Degrignyn² antamia ja niiden taustatutkimukset on ilmeisesti toteutettu Nantesissa Arc'Antique-tutkimuskeskuksessa. Potentiaalinen arvo on hyvin tarkka, ja käytössä olevilla tasavirtalähteillä arvon pitäminen tasaisesti tietyssä potentiaalissa ei

² Degrigny on kirjoittanut Merimuseon konservointihenkilökunnalle ohjeistuksen vedenalaisen materiaalin laboratorion käsikirjastoon.

ole mahdollista. Potentiaalın heittälyä tapahtuu helposti ainakin 100 millivoltin verran, kun potentiaali mitataan vuorokauden välein.

Eero Ehanti on suorittanut samoihin lähtöarvoihin nojaten kaksi isoa meriarkeologisen pronssin konservointia, joista toinen oli onnistunut ja toinen jouduttiin keskeyttämään tunnistamattomien reaktioiden käynnistyttyä. Ehanti esitteli molemmat konservoinnit esinekonservointiluokalle Arkeologisen materiaalin konservointi -kurssin yhteydessä syksyllä 2010.

Egelskärin vesistöissä sijaitsevan 1300-luvun hilyn laivakello on tasakylkisempi kuin kohteena oleva laivakello ja muistuttaa siten tyypillisempää keskiaikaista kelloa (kuva 5, oikealla). Laivakellon konservoinnissa kelloa säilytettiin aluksi tislatussa vedessä noin



Kuva 5. Egelskärin hilyn laivakello: detalji ja konservoinnin jälkeen (kuvat: Eero Ehanti / Suomen Merimuseo)

kahden kuukauden ajan, minkä jälkeen kelloa käsiteltiin $-0,14$ voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalissa lähes kahden vuoden ajan. Käsittelyn aikana kellon 1 % (m/V) natriumseskvikarbonaattiliuos vaihdettiin kahteen kertaan, kunnes kellosta ei irronnut enää kloridiseurannassa huomattavaa määrää klorideja. Kellon ulkonäölliset muutokset olivat vähäisiä ja kloridit olivat poistuneet, joten pinta eristettiin vielä kolmella kerroksella 5 % Paraloid B-72:ta. Kellon tasaisesti muodostunut, lähes homogeeninen korroosiokerrostuma (kuva 5) reagoi käsittelyyn toivotulla tavalla, eivätkä mahdolliset epäpuhtaudet käynnistäneet epätoivottuja reaktioita. Kasuunikellon pinnalla olevat

muut yhdisteet ja niiden epätasaisempi muodostuminen saattavat aiheuttaa ongelmia, johon Egelskärin kellon konservointi ei anna valmiuksia varautua.



Kuva 6. Vidskärin hyllyn kaksi kuparipataa ennen konservointia (kuvat: Eero Ehanti / Suomen Merimuseo)

Ehannin toinen konservointityö olivat Vidskärin vesistöstä 1500–1600-luvun hylystä nostetut kaksi kuparimetallista pataa, joiden pintojen korroosio ei ollut yhtä tasaista kuin Egelskärin hylystä nostetulla kellolla (kuva 6). Patojen korroosio oli edennyt hieman läikikkäänä ja kuparin tyypillinen turkoosin sävyinen patina ei ollut kauttaaltaan peittänyt patojen pintoja. Osa pinnoista oli paremmin säilyneitä, mahdollisesti niitä suojaavat oksidikerrostumat ovat pitäneet korroosiota kurissa. Molempien patojen konservointi toteutettiin kuitenkin samoilla 1 % (m/V) natriumseskviikarbonaatilla sekä -0,14 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalilla kuin Egelskärin kellon konservointi.

Kloridien diffundoituminen käsittelyliuokseen eteni toivotulla tavalla, ja käsittelyliuoskin ehdittiin vaihtamaan kertaalleen. Noin viiden kuukauden kuluttua käsittelyn aloituksesta toisen padan jalan juureen alkoi kehittyä kirkkaan violetin väristä reaktiotuotetta, jonka aiheuttajasta ei ollut tietoa (kuva 7). Konservointi keskeytettiin, jotta reaktio ei etenisi pahemmaksi. Yhdeksi reaktion aiheuttajaksi epäiltiin padan pinnalla havaittua valkoista tuotetta, joka tunnistettiin SEM/EDS-analysissä (pyyhkäiselektronimikroskooppi/röntgenspektrometri) lyijyksi. Kloridien poisto keskeytettiin ja patojen konservointi jäi osoitukseksi siitä, että meressä hapettuneen esineen stabilointikäytännön arviointiin kaivataan lisää tietoa.



Kuva 7. Vidskärin padan elektrolyysin aikana käynnistynyt korroosioreaktio (kuva: Eero Ehanti / Suomen Merimuseo)

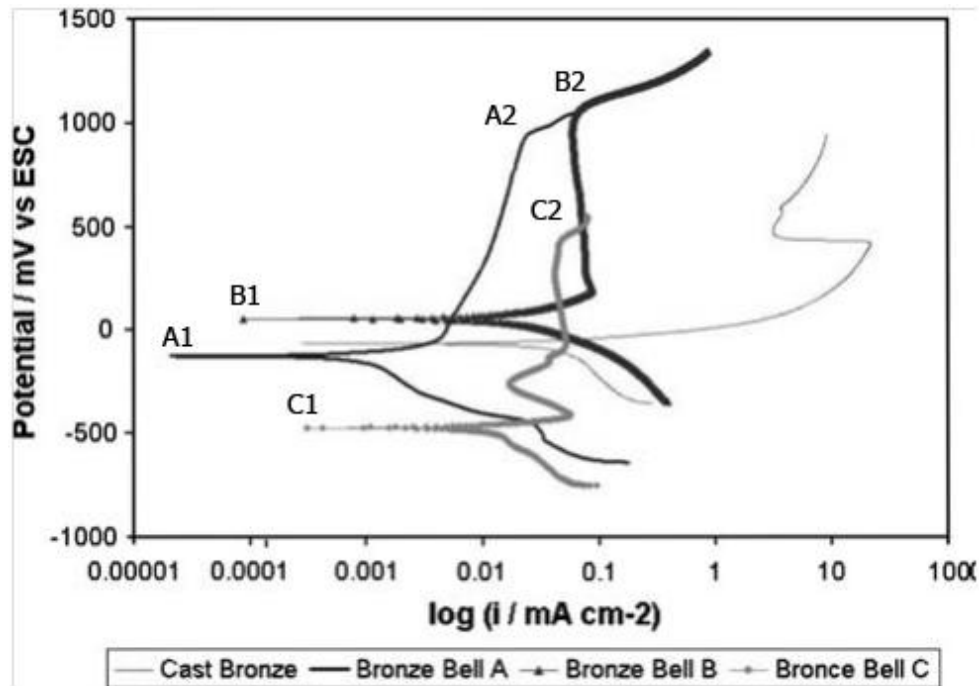
3.3 Elektrolyyttisen käsittelyn tutkimus konservoinnin ja soveltavan sähkökemian julkaisuissa

Potentiostaattia ja voltammogrammeja on käytetty konservoinnin tutkimuksessa jo muutaman vuosikymmenen ajan. Lisääntyvä muu tutkimuslaitteisto on kuitenkin laajentanut mahdollisuuksia tutkia samoja näytteitä tarkemmin, ja samalla potentiostaatilla määriteltyjä tuloksia on voitu tulkita kattavammin yhdessä sähkökemian tutkijoiden kanssa. Röntgendiffraktiolaitteiden (XRD) mahdollisuus tunnistaa yhdisteitä ja niiden pitoisuuksien arvioiminen on ollut tärkeä lisä potentiostaatin tulosten tulkittavuudelle. Se on mahdollistanut eri potentiaalitilojen hapettumis- ja pelkistymisreaktioiden liittämisen tiettyihin korroosiotuotteisiin. Seuraavaksi esitellään kolme opinnäytetyön kannalta tärkeää artikkelia ja kerrotaan vielä lyhyesti neljännen artikkelin antamasta hyödyllisestä lisätiedosta.

Rodríguez-Acuñan et al. (2010) artikkeli tutkii kolmea Cuernavacan kaupungin katedraalin pronssikelloa potentiostaattisten menetelmien lisäksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) ja kohteiden impedanssia mitaten. Opinnäytetyön mittaukset eivät anna tuloksia, joilla pronssin tina-vaikutusta voidaan selittää, mutta Rodríguez-Acuñan et al. (2010; 314 & 317) tulosten vertailussa selviää piirteitä pronssin käyttäytymisestä, mikä johtuu kellojen metalliseosten tina- ja lyijypitoisuuksista. Kuviossa 9 näkyy kolmen eri seoksesta valmistetun kellotornissa olleen pronssikellon voltammogrammi. Artikkelissa esitetyt kolme pronssikelloa eivät ole olleet missään

vaiheessa veden alla, ja niiden korrodoituminen on siksi ollut vähäisempää kuin meressä olleen laivakellon.

Kuvio 9. Kolmea pronssikelloa tutkiva voltammogrammi (vs. SCE, Rodríguez-Acuña et al. 2010; 317)



Halkeamattoman kello C:n, jonka tinapitoisuus on korkein (25,5 %), korroosipotentiaali on kaikkein alhaisin ja näkyy kuvaajassa virrantiheyden piikkinä -500 millivoltin (vs. SCE) potentiaalissa (C1). Haljenneen kello B:n (23 % tinaa) korroosipotentiaali on vastaavasti jaloin ja näkyy virrantiheyden piikkinä noin 50 millivoltin (vs. SCE) potentiaalissa (B1). Korkeampi tinapitoisuus näkyy kuvaajassa alhaisempana korroosipotentiaalina. Halkeamattoman kello C:n (1,5 % lyijyä) pistekorroosio alkaa ensimmäisenä 500 millivoltin (vs. SCE) potentiaalissa (C2) ja haljenneiden kellojen A ja B (lyijyä 2 %) pistekorroosio alkaa noin 1 000 millivoltin (vs. SCE) potentiaalissa (A1 & B1). Artikkelin tulkin mukaan syynä eroihin on lyijypitoisuuden nostama pistekorroosipotentiaali vaikutuksesta (Rodríguez-Acuñan et al. 2010; 317).

Kuviossa 9 näkyvät kolmen pronssikellon väliset erot sekä korroosipotentiaalissa että pistekorroosipotentiaalissa ovat suuria. Tinan ja lyijyn aiheuttamat vaikutukset ovat

siis suuria ainakin positiivisen potentiaalın (vs. SCE) puolella, mutta käyrät eivät ulotu negatiiviselle alueelle, jossa elektrolyyttiset stabilointikäsittelyt suoritetaan. Positiivisella alueella esiintyvät useiden satojen millivolttien erot ovat niin suuria, että negatiivisella alueella vastaavat erot tarkoittaisivat nykyiselle Merimuseon stabilointikäsittelymallille suurta muutostarvetta.

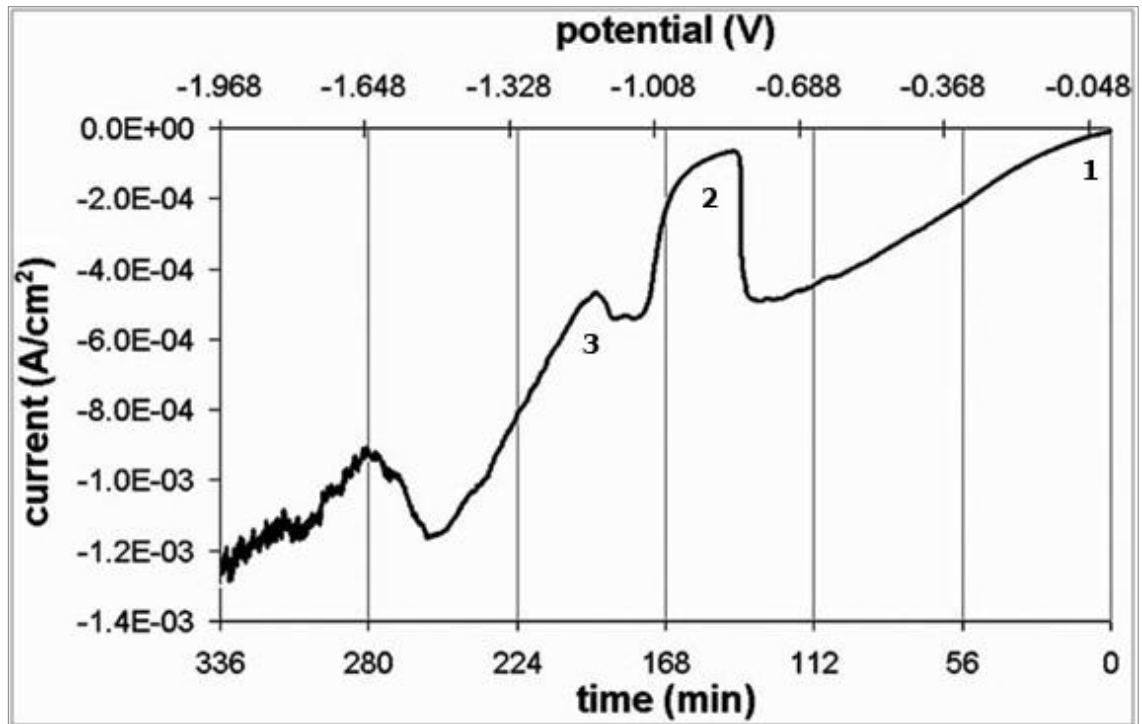
Leysens et al. (2005a) esittelevät kuparin korroosion vaiheita tarkentavia tuloksia. Tutkimuksessa on käytetty yleisimpiä kuparin sekä pronssin korroosiotuotteita sisältäviä näytteitä, joiden voltammogrammien ajojen rinnalla on tehty samanaikaisesti röntgendiffraktiomittauksia. Tulokset selittävä miksi pelkällä potentiostaatilla tehdyt mittaukset eivät reagoi jokaiseen näytteen pinnalla tapahtuvaan muutokseen.

Leysens et al. (2005a; 1268) käyttää referenssinä tulkinnoilleen artikkelissa esiteltyjä Nantesin yliopistosta saatuja julkaisemattomia tuloksia³, joiden mukaan nantokiitin sekä paratakamiitin pelkistyminen alkaa -0,1 voltin potentiaalissa (vs. SCE). Atakamiitti liitetään -0,26 voltin potentiaalissa (vs. SCE) ja kupriitti -0,8 voltin potentiaalissa (vs. SCE) tapahtuvaan pelkistymiseen. Ag/AgCl-elektrodilla mitattuna vastaavat potentiaalit ovat noin -0,060 V (CuCl+Cu₂(OH)₃Cl), -0,220 V (Cu₂(OH)₃Cl) ja -0,760 V (Cu₂O).

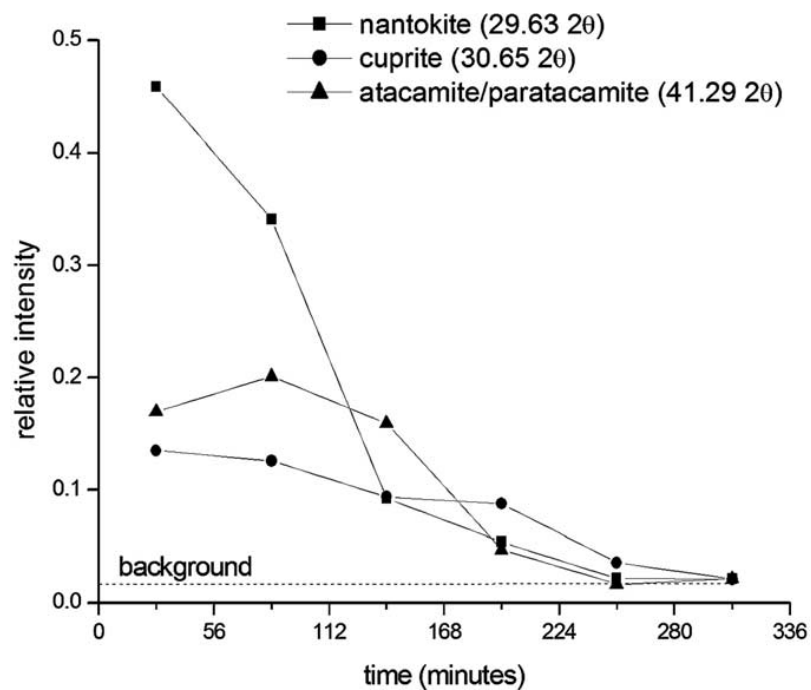
Leysens et al. (2005a) saamat tulokset ovat hieman Nantesin tuloksista poikkeavia (kuvio 10, jossa käytettävä referenssielektrodi on Ag/AgCl/3 M KCl -elektrodi). Heidän samanaikaisesti SR-XRD:llä (röntgendiffraktio) saamat mittaukset (kuvio 11) antavat kuitenkin varmuutta pelkistymisreaktioiden tunnistukseen. Kuvaajassa näkyy nantokiitin ajan myötä heikkenevä signaali, joka vastaavasti näkyy kuviossa 10 pelkistymisreaktioina (1). Artikkelin pelkistymisreaktiot ovat nantokiitille -0,1 voltin (vs. SCE), atakamiitille sekä paratakamiitille -1 voltin (vs. SCE) ja kupriitille -1,2 voltin (vs. SCE) potentiaalissa ja tuloksia voidaan pitää luotettavina. Ag/AgCl-elektrodilla mitattuna vastaavat potentiaalit ovat kuvion 10 mukaisesti 1) -0,060 V (CuCl), 2) -0,960 V (Cu₂(OH)₃Cl) ja 3) -1,160 V (Cu₂O). Opinnäytetyön tutkimuksiin valmistettiin artikkelin

³ Lamy C.; 1997; Stabilisation d'objets archéologiques chlorurés en alliage cuivreux – Définition des conditions d'une polarisation cathodique à potentiel constant en solution de sesquicarbonate de sodium 1%; unpublished Rapport du Stage; Université de Nantes ISITEM

Kuvio 10. Kupriitilla, nantokiitilla sekä kuparikloridihydroksideilla peitetyn näytteen pelkistyminen 1 % (m/V) natriumseskvikarbonaatissa. Potentiaali vs. Ag/AgCl/3 M KCl (Leyssens et al. 2005a; 1268)



Kuvio 11. Kupriitilla, nantokiitilla sekä kuparikloridihydroksideilla peitetyn näytteen pelkistyminen SR-XRD:llä mitattuna 1 % (m/V) natriumseskvikarbonaatissa (Leyssens et al. 2005a; 1269)



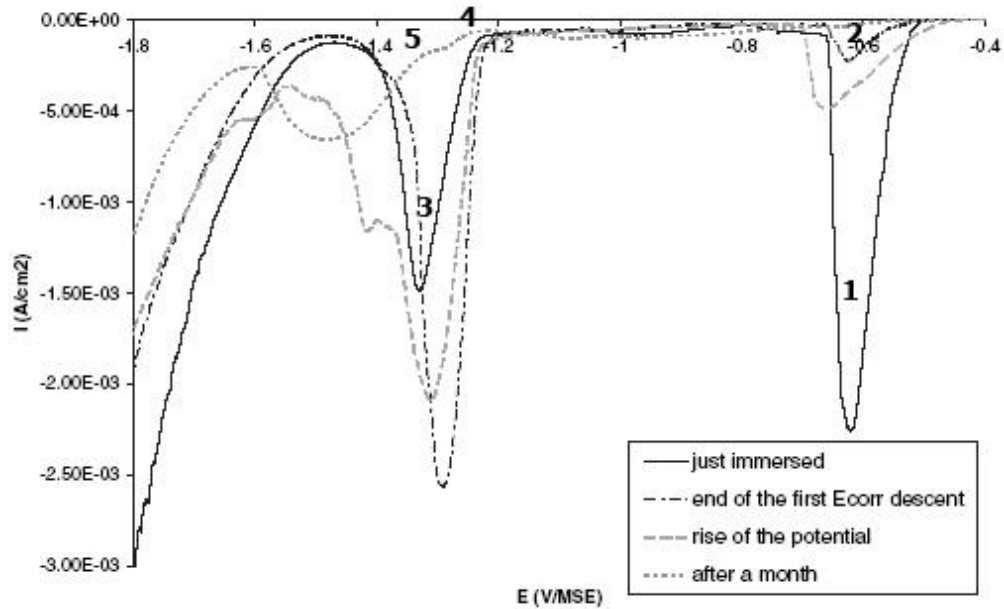
tavoin puhtaan kuparin päälle eri korroosiotuotteita. Näin saatujen referenssinäyteajojen onnistumista voidaan vertailla suoraan artikkelin tuloksiin, sillä käsittelyt ja yhdisteet ovat molemmissa tutkimuksissa samoja.

Artikkelin tutkimus ottaa myös kantaa voltammogrammien tulkittavuuteen ja nostaa esille tulkintojen kannalta tärkeän huomioitavan seikan. SR-XRD-kuvaajan havaitsema nantokiittipitoisuus vähenee samanaikaisesti kun korroosipotentialia mittaava voltammogrammi piirtää tasaisen pelkistymätöntä käyrää (2005a; 1268; Fig. 4 & Fig. 5). Työryhmän esittämä mahdollinen tulkinta tulokselle on, että pinnan epähomogeenisuus vaikuttaa sähkökemiallisiin reaktioihin eri tavalla pinnan eri osissa. SR-XRD havaitsee pinnan tarkkojen kohtien reaktioita, kun taas voltammogrammi piirtyy koko pinnan läpäisemän virrantiheyden arvon mukaan. Tutkimuksen kannalta tämä tarkoittaa sitä, että voltammogrammeilla saadut tulokset ovat tulkittavia ja merkittäviä, mutta tulosten puute ei ole varma merkki siitä, että minkäänlaisia reaktioita ei tapahdu. Artikkelin mukaan tulos ei siis tue sitä hypoteesia, että passiivinen korroosipotentialia tarkoittaa pinnan olevan passiivinen (2005a; 1268).

Leyssensin et al. (2005b) kartoittaa kuparin ja sen eri korroosiotuotteiden pelkistymistä natriumseskvikarbonaattiliuokseen upotettaessa. Upottamisen vaikutukset ja niiden tunnistamisen tarpeellisuus korostuvat opinnäytetyön tuloksissa, ja artikkelin tulokset sisältävät tarpeellista taustatietoa myös hyllyn kellon käsittelyyn. Usealla näytteellä eri käsittelyliuokselle altistumisväleillä suoritettujen voltammogrammiajajojen avulla työryhmä on tunnistanut eri korroosiotuotteiden välisiä muutosreaktioita.

Artikkelissa kupriitin näytteiden valmistuksessa upotettiin nantokiitillä peitetty näyte natriumseskvikarbonaattiin muutaman tunnin ajaksi. Natriumseskvikarbonaatti muuttaa kloridipitoisen yhdisteen kuparioksidiksi. Kuvio 12 kuvaa laboratoriossa valmistetun nantokiittipinnan pelkistymisreaktioita natriumseskvikarbonaattikäsittelyn eri vaiheissa. Kuvaajassa tapahtuu pelkistymistä -0,5 voltin (vs. MSE, 1 & 2) sekä -1,2 voltin (vs. MSE, 3 & 4) potentiaalissa. Ensimmäinen pelkistymispiikki liitetään artikkelissa nantokiitin tai paratakamiitin ja jälkimmäinen kupriitin pelkistymiseen (2005b; 305). Ag/AgCl-elektrodilla vastaavat potentiaalit ovat noin -0,07 voltia sekä -0,77 voltia, ja ovat hyvin lähellä Nantesin yliopistossa saatujen tulosten arvoja vastaaville yhdisteille.

Kuvio 12. Nantokiitilla peitetyn kuparinäytteen pelkistymisreaktioita 1 % natriumseskvikarbonaattikäsittelyissä. Potentiaali vs. MSE. (Leyssens et al. 2005b; 304; Figure. 4)



Kuvion 12 toisen nantokiittinäytteen on annettu olla natriumseskvikarbonaatissa kuukauden ajan ennen kuin sen voltammogrammi on ajettu. Käyrissä on kaksi selkeää eroa: nantokiitin tai paratakamiitin pelkistymiseen liitetyn piikin virrantiheyden arvot ovat pienentyneet huomattavasti (1 → 2), kun taas kupriitin pelkistymisen piikki on voimistunut (3 → 4). Artikkelissa esitetyn tulkinnan (2005b; 305) mukaan nantokiitti pelkistyy natriumseskvikarbonaatissa kupriitiksi ja osittain paratakamiitiksi. Molempien käyrien alussa -0,5 voltin (vs. MSE, 1 & 2) potentiaalissa tapahtuva pelkistyminen on ensimmäisen näytteen kohdalla merkki nantokiitin pelkistymisestä ja toisen kuukauden natriumseskvikarbonaatissa olleen näytteen kohdalla merkki paratakamiitin pelkistymisestä. Kuukauden liuoksessa olleen näytteen ajoon on ilmestynyt myös -1,3 voltin (vs. MSE, 5) potentiaalilla uusi pelkistymisharjanne, jonka työryhmä liittyy uuden yhdisteen muodostumiseen. XRD-mittaukset tukevat tulkintaa, jonka mukaan harjanne on piirtynyt kuvaajaan uuden tuotteen malakiitin ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) pelkistyessä.

Adriens & Dowsett esittävät SR-XRD:n ja korroosipotentialin tutkimuksilla tulkinan siitä, miten kloridit poistuvat klorideja sisältävistä korroosiotuotteista natriumseskvikarbonaattikäsittelyssä (2007; 13). Tulkinan mukaan klorideja sisältävät korroosiotuotteet irtoavat muiden tuotteiden pinnalta kupriittikerrosten muodostuessa sen sijaan, että klorideja sisältävät korroosiotuotteet hajoaisivat tai muuttuisivat sähkökemiallisesti. Klorideja sisältävät korroosiotuotteet (erityisesti atakamitti, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) irtoavat siis mekaanisesti liuokseen ja näkyvät käsittelyssä pinnan yläpuolella liuetessaan sinisen sävyisinä. Artikkelin mukaan korroosipotentiali ei ilmaise kloridien läsnäoloa enää niiden irrotessa, vaan mittaa virrantiheyttä vain kerrosten ollessa kemiallisesti kiinnittyneinä tutkittavaan pintaan. Tämä täytyy huomioida korroosipotentialin tuloksia tulkittaessa, sillä sen takia pronssin stabilointikäsittelyssä voi helposti jäädä klorideja kohteen pinnalle.

Sähkökemian laitteistoa ja tutkimusta soveltamalla on saatu paljon lisätietoa korroosiotuotteiden muodostumisesta sekä hajoamisesta. Natriumseskvikarbonaattiin upottaminen on todennäköisesti kasuunikellon stabilointikäsittelyn ensimmäinen vaihe, jolloin osa sen pinnalla olevista kuparikloridiyhdisteistä pelkistyy kupriitin muodostuessa. Leyssens et al. (2005a) mukaan $-0,06$ voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaali käynnistää jo ensimmäinen pelkistymisreaktion, joka kohdistuu joko nantokiittiin tai paratakamiittiin.

Seuraavissa kappaleissa käydään läpi opinnäytetyön tutkimukset, joiden pohjalta voidaan määritellä kohteelle sopivan elektrolyyttisen käsittelyn potentiaalirajoja. Aluksi esitellään mittauksissa käytetty laitteisto ja kuparipaloista valmistetut referenssinäytteet.

4 Elektrolyyttisen käsittelyn määrittely potentiostaatilla

4.1 Potentiostaatti

Opinnäytetyössä käytetty Metropolian Myyrmäessä pintakäsittelyn laboratoriossa sijaitseva potentiostaatti on Princeton Applied Researchin valmistama Potentiostat/Galvanostat -potentiostaatti mallia 263A. Potentiostaattia ohjataan tietokoneella 352 SoftCorr III -ohjelmalla, jonka useasta vaihtoehtoisesta ajotyypistä käytettiin lineaarista ja syklistä potentiaalipyyhkäisyä. Linearisessa ajossa potentiaalia

muutetaan tasaisesti alkupotentiaalista päätepotentiaaliin ja syklisessä näiden välille voidaan määrittää vielä välipotentiaali, jonka saavutettuaan laitteisto vaihtaa potentiaalin muutossuunnan. SoftCorr III -ohjelmaan syötettävät arvot määrittävät, kuinka potentiostaatti suorittaa mittaukset, joten ensimmäiset ajot keskittyivät sopivien parametrien etsimiseen tarvittavien tulosten saamiseksi.

Voltammogrammien tutkimuksessa tarvittavat SoftCorr III:n asetukset tai ajoparametrit:

Initial Potential (V): Mittauksen alkupotentiaali, potentiaali mitataan joko OC (*Open Circuit*) -potentiaalin tai referenssielektrodin mukaan.

Final Potential (V): Mittauksen päätöspotentiaali, potentiaali mitataan joko OC (*Open Circuit*) -potentiaalin tai referenssielektrodin mukaan.

Scan Rate (mV/s): Pyyhkäisymuutosnopeus, jonka pitäminen vakiona helpottaa tulosten vertailua.

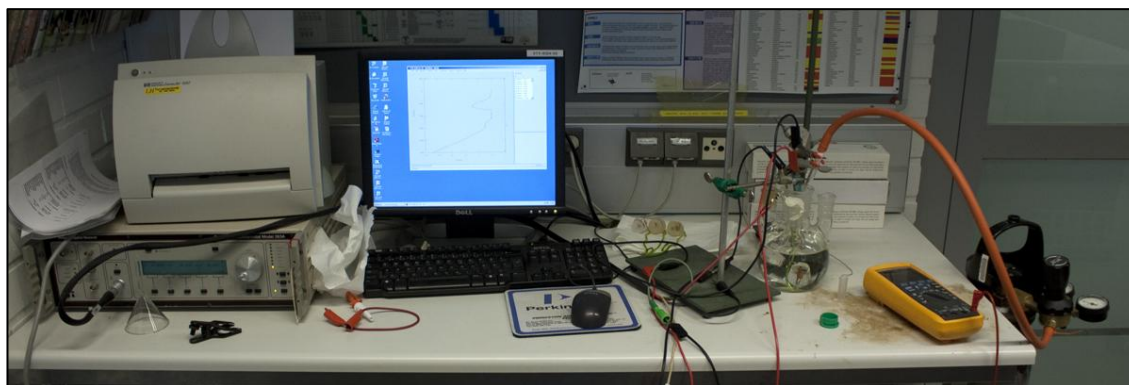
Step Time (s): kuinka usein mittauksia otetaan.

Step Increase (mV): kuinka suuri potentiaalin muutos tehdään kahden mittauksen välillä.

Sample Area (cm²): mitattavan pinnan pinta-ala.

Reference Electrode, Ag/AgCl: Mittauksessa käytettävä referenssielektrodi. Hopea-hopeakloridi soveltuu natriumseskeviikarbonaatin kanssa työskentelyyn.

Kuvassa 8 on esitetty Myyrmäen laboratorion laitekoonpano, jossa potentiostaatti on kuvan vasemmassa alalaidassa. Kuvan keskellä on tietokone, jolla ohjataan potentiostaattia syöttämälle sille ajoparametrit. Potentiostaatista lähtee nippu virtajohtoja, joihin on kytketty tutkittava näyte työelektrodiksi, galvanoitu teräslanka vastaelektrodiksi sekä hopea-hopeakloridi-elektrodi referenssielektrodiksi. Pöydän oikeassa reunassa on yleismittari, joka on kytketty referenssielektrodin ja näytteen



Kuva 8. Voltammogrammiajovalmiuteen kytketty potentiostaatti ja muu mittauksiin tarvittava laitteisto

väliin, jotta ajon aikana voidaan tarkkailla näytteen potentiaalia. Pöydän reunan vieressä on typpikaasupullo, josta syötetään kaasua elektrolyyttiin. Typpi poistaa käsittelyliuokseen liunneen ylimääräisen hapen, jotta hapen reaktiot eivät piirry voltammogrammin käyriin. Typpikaasu syötetään liuokseen lasisinterin läpi, joka hajottaa typpikaasun kuplat pienemmiksi ja nopeuttaa hapen poistumista.

4.2 Näytteet

4.2.1 Puhdas ja korrodoitu kupari

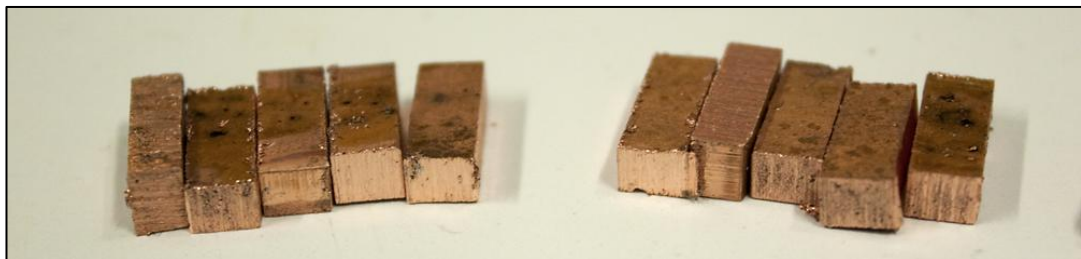
Leysens et al. (2005a) kuvaavat yksityiskohtaisesti tavan, jolla klorideja sisältäviä yhdisteitä voidaan valmistaa laboratorio-olosuhteissa puhtaille kuparipinnoille. Nantokiitin (CuCl), atakamiitin ja paratakamiitin ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$:n isomeerejä) sekä kupriitin (Cu_2O) korroosiota kiihdyttävä käyttäytyminen on yksi suurimmista ongelmista merestä nostettujen kuparipohjaisten metalliesineiden säilymisen kannalta.

Atakamiitin sekä paratakamiitin lisäksi myös klinoatakamiitti on $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ -kuparikloridi hydroksidin isomeeri. Leysens et al. (2005a) ei tarkenna artikkelissa miksi juuri atakamiitti- ja paratakamiittimineraalit muodostuisivat käsittelyn aikana ilman klinoatakamiittia. Frost et al. (2003) kirjoittaa Raman-spektroskoopilla tehtyjen tutkimusten johtopäätöksissä, että varsinkin paratakamiitin sanotaan olevan väitettyä harvinaisempi kuparikloridihydroksidi ja että sen muodostuminen liittyy tiukasti nikkelin ja sinkin yhteyteen. Keinotekoisesti korrodoituja kuparipintoja nimitetään työn tuloksissa yleisesti vain kuparikloridihydroksideiksi, poiketen Leysens et al. (2005a)

käyttämästä tavasta kutsua pintoja atakamiitti- sekä paratakamiitti-pinnoiksi. Näytteiden valmistuksen protokolla on kuitenkin täysin yhdenmukainen. Opinnäytetyön tutkimus keskittyy yhdisteiden käyttäytymiseen ja käyttäytymisen vertailuun eri olosuhteissa, eikä tarkkojen muodostuneiden yhdisteiden tunnistaminen ole siksi tarpeellista.

Voltammogrammeilla ei pystytä tutkimaan eri korroosiotuotteiden puhtautta, joten Leysens et al. (2005a) kanssa linjassa olevat tulokset kertovat korroosiotuotteiden olevan tavoiteltuja, ja tulokset ovat näin myös vertailukelpoisia kasuunikellosta otettuihin näytteisiin.

Leysens et al. (2005a) käyttämät näytteet olivat pyöreitä 12 millimetriä halkaisijaltaan olevia 99,9-prosenttisen puhtaita kuparipaloja. Opinnäytetyötä varten valmistettujen



Kuva 9. Puhtaasta kuparista leikattuja näytepaloja, joiden pintoja korrodoitiin

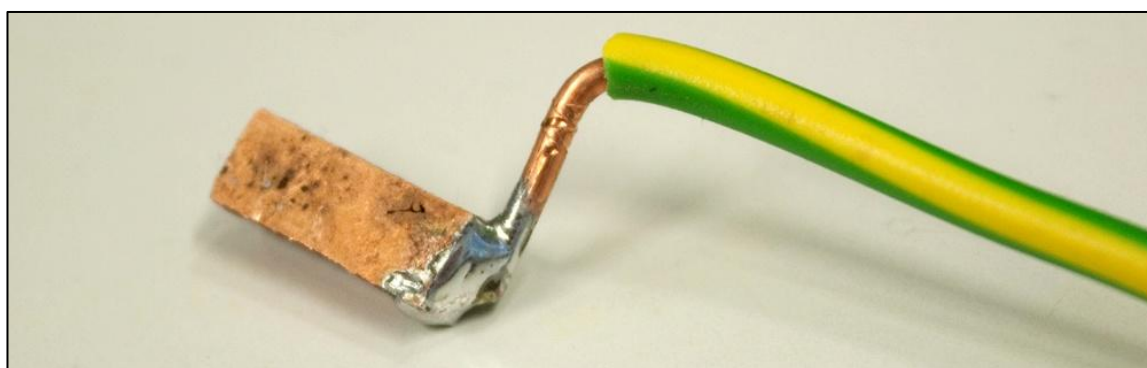
näytteiden valmistukseen käytetyn kuparin (kuva 9) riittävä puhtaus tutkittiin röntgenfluoresenssin (XRF) avulla. Jo muutama mittaus osoitti käytettävien metallilevyjen olevan CDA 110 -tyyppistä 100-prosenttista kuparia (+/- 0,4). Tarkempaan varmuuteen metallin puhtaudesta ei ollut tarvetta, sillä kuparin käyttäytyminen yksinään ei ollut tutkittava pääkohde.

Kuvio 13. Näytteiden valmistukseen käytettyjen kuparilevyjen röntgenfluoresenssimittaukset

XRF	Cu-pitoisuus	Tarkkuus (+/-)	Metalliseos
Levy 1	100 %	0.36	CDA 110
Levy 2, mittaus #1	100 %	0.35	CDA 110
Levy 2, mittaus #2	100 %	0.37	CDA 110

Jokainen kuparinäyte täytyi esivalmistella puhtaan kuparipinnan aikaansaamiseksi. Kuparinäytteet leikattiin suorakaiteen muotoisiksi paloiksi, joiden 0,23 neliösenttimetrin pää jäi tutkittavaksi pinnaksi. Näytteen toiseen päähän kiinnitettiin kuparisähköjohto tinaamalla (kuva 10). Tinauksessa käytettiin Philipsin 40 % lyijyä sisältävää tinaa. Tinan tarttumiseksi pintaa kuumennettiin Antex Pipemaster -kuumennuspihdeillä. Näytteet eristettiin tutkittavaa pintaa lukuun ottamatta Epofix Rapid -epoksiliimalla.

Epoksin kovettumisen jälkeen käsiteltävät pinnat hiottiin aluksi esiin karkeammalla hiomapaperilla ja tasaisemmaksi hienommalla hiomapaperilla Struersin Dap-7 -laitteen avulla (kuva 11). Pinnat viimeisteltiin kiillottamalla ne timanttkiillotuksella, aluksi kuuden mikrometrin partikkelikoolla ja tämän jälkeen vielä yhden mikrometrin partikkelikoolla. Kiillotus tehtiin myös Dap-7:n avulla ja kuvassa 11 laitteeseen on kiinnitetty kiillotuksessa käytetty pehmeä kiillotuslevy. Kiillotusainejäämien poistuminen



Kuva 10. Kuparinäytettä piti kuumentaa tinattaessa, jotta sula tina saatiin tarttumaan puhtaaseen kupariin.

kiillotetuilta pinnoilta varmistettiin pitämällä näytteitä ultraäänikylvyssä 15 minuutin ajan, jonka jälkeen pinnat huuhdeltiin vielä deionisoidulla vedellä. Esivalmistelluista näytepinnoista jatkokäsiteltiin vielä erikseen nantokiitti-, kupriitti- sekä kuparikloridi-hydroksidipinnat.

Nantokiittia (CuCl) saadaan kerääntymään kuparin pinnalle, kun esivalmisteltua kuparipintaa kastellaan kupari(II)kloridista (kuva 12, vasemmalla) valmistetulla kylläisellä $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -liuoksella (kuva 12, keskellä) tunnin ajan. Kasteltu pinta (kuva



Kuva 11. Jokainen näyte hiottiin tai kiillotettiin Struersin Dap-7 -laitteella ennen mittauksia, jotta tutkittavat pinnat olivat tasaisia.

12, oikealla) huuhdellaan tunnin kuluttua deionisoidulla vedellä, ja pinnan annetaan olla vielä ilman hapen kanssa tekemisissä vuorokauden ajan. (Leysens et al. 2005a; 1266–1267.) Opinnäytetyötä tehdessä valmiita pintoja tutkittiin potentiostaatilla saman vuorokauden sisällä pinnan valmistumisesta.



Kuva 12. Kupari(II)kloridista valmistettu liuos muodostaa kuparipinnalle tunnissa nantokiittia. Nantokiittipinnat toimivat myös pohjana kupriittia valmistettaessa.

Kupriitin (Cu_2O) keinotekoiseen valmistukseen tarvittiin valmiita nantokiittipintoja, jotka upotettiin 1 % (m/V) natriumseskvikarbonaattiin. Nantokiitistä syntyy kupriittia hieman

epämääräisesti ilmoitetun muutaman tunnin kuluttua (Leyssens et al. 2005a). Muutama tunti tulkittiin opinnäytetyötä tehtäessä kolmeksi tunniksi, jotta aamupäivällä käsittelyliuokseen upotettuja näytepintoja voitiin mitata vielä saman vuorokauden aikana iltapäivällä.



Kuva 13. Kuparikloridihydroksidien muodostamiseksi tarvittiin liuosta, jonka valmistukseen käytettiin kuparinitraattia (kuvassa) sekä natriumkloridia eli ruokasuolaa.

Kuparikloridihydroksidien ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$:n isomeerit) valmistukseen tarvittavaa käsittelyliuosta (kuva 13, oikealla) valmistettiin lisäämällä 100 millilitraan deionisoitua vettä 10,02 grammaa kuparinitraattia ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kuva 13, vasemmalla) sekä 10,01 grammaa natriumkloridia (NaCl). Kuparipintoja kasteltiin käsittelyliuoksella kaksi kertaa päivässä viiden vuorokauden ajan (kuva 14), jonka jälkeen näytteiden annettiin olla huoneilmassa seuraavat viisi päivää. Käsittelyn kesto johtuu siitä, että kuparikloridihydroksidien muodostumiseen vaaditaan aluksi kuparin pinnalle muodostuva nantokiittikerros, joka reagoi veden ja hapen kanssa muodostaen lopulta toivottuja kuparikloridin hydroksideja.



Kuva 14. Puhtaille kuparipinnoille asetetut ensimmäiset kuparikloridihydroksidien käsittelyliuostipat. Käsittely jatkui seuraavat kaksi viikkoa.

Valmistettujen näytteiden pintojen tutkimus suoritettiin ennen kohteesta otettavien näytteiden valmistusta, jotta voitiin varmistua ajoparametrien sekä esikäsitteilyjen tuottavan varmoja sekä verrannollisia tuloksia.

4.2.2 Näytteet kohteesta

Potentiaalimittauksiin soveltuvan arkeologisen näytteen tulee olla mahdollisimman korrodoitumattomasta metalliseoksesta otettu, jotta siihen saadaan tehdyksi sähköä johtava kontakti. Mitattavan pinnan tulee säilyttää mahdollisimman tarkkaan kaikki korroosiokerrokset, jotta jokaisen niistä vaikutus näytteen sähköjohtavuuteen tulee näkyviin mittauksissa.

Näytteenottoon saatiin lupa, koska saatuja tuloksia voidaan soveltaa kellon konservointisuunnitelmaan, ja näin ollen pienien näytteiden ottaminen merkitsee kellolle parempia säilymismahdollisuuksia. Näytteenotossa paljastuvaa puhdasta metallipintaa voidaan käyttää myös todennäköisesti toteutettavassa elektrolyysissä sähkökontaktikohtana, ja puhtaan metalliseoksen paljastaminen mahdollisti luotettavamman XRF-mittauksen.



Kuva 15. Kasuunikellon sisäpuoli ennen näytteenottoa. Syvennyksen reuna, jossa ei ollut paksua korroosiokerrosta, soveltui hyvin tutkittavaksi.

Näytteet otettiin kasuunikellosta maaliskuun 2012 lopussa, kun oli selvää, että potentiostaatilla tehdyt mittaukset tuottivat kelvollisia tuloksia. Näytteet irrotettiin yhtenä palana kellon sisäpuolelta, kruunun alapuolella olevan neliskanttisen kiinnitysyvennyksen reunasta (kuva 15). Reuna oli riittävän paljas, jotta siitä ei irronnut



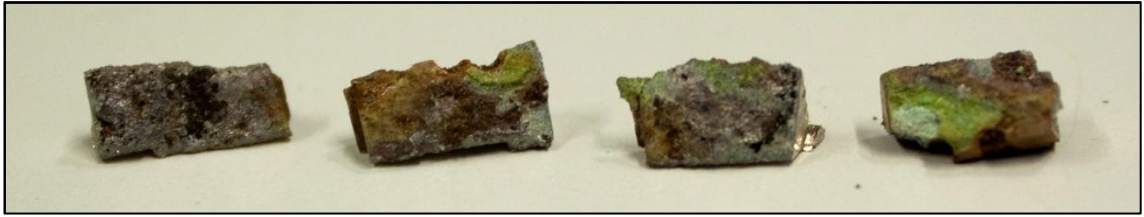
Kuva 16. Näytteenottokohdan reunaan leikattiin aluksi urat, jotta irtoava pala ei tuhoaisi ympäröivää pintaa.

leikkauksen aikana korroosiotuotteita, jolloin paljastuneet uudemmat kerrokset eivät olisi vastanneet täysin veden kanssa pidempään vaikutuksessa olleita korroosiotuotteita.

Sopivan kokoisen palan reunat leikattiin aluksi tasaisesti Feinin Multimaster-työkalulla (kuva 16), minkä jälkeen näyte saatiin lyötyä irti taltalla ja vasaralla. Näyte murtui reunasta aiheuttamatta suurempaa vahinkoa muulle kellolle (kuva 17), ja irronnut pala oli riittävän suuri, jotta se voitiin sahata neljäksi erilliseksi näytteeksi (kuva 18).



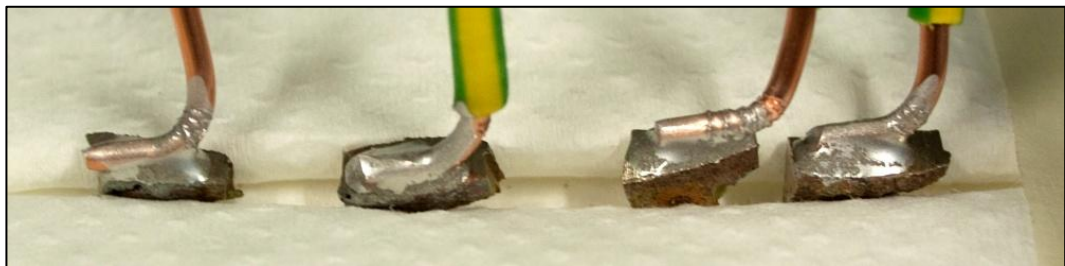
Kuva 17. Irronnut näyte seurasi onnistuneesti leikattuja uria.



Kuva 18. Irronnut näyte leikattiin vielä neljään osaan, jotta mittauksia voitiin tehdä useampia.

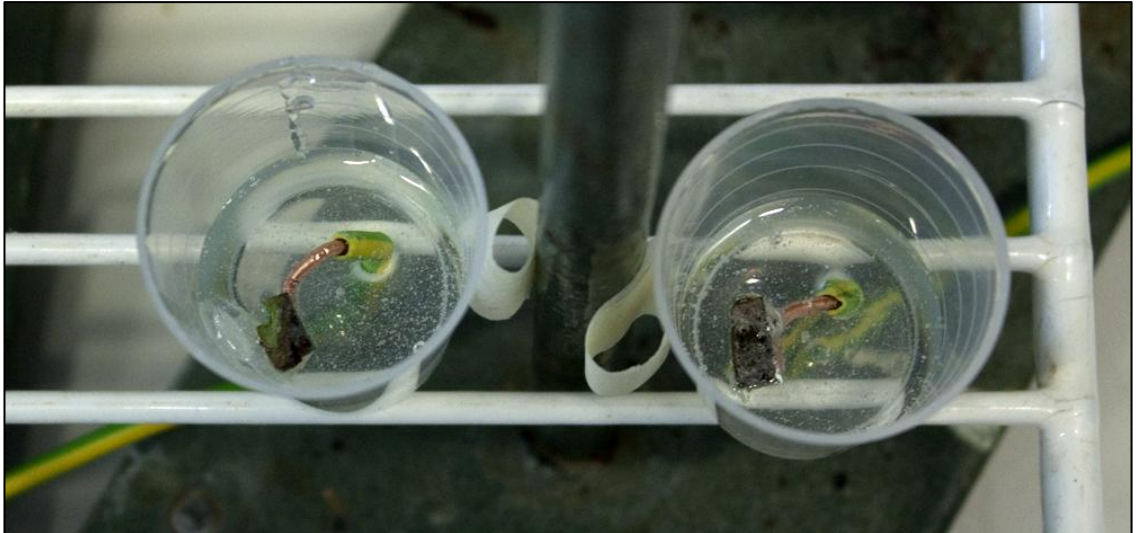
Näytteisiin liimattiin kuparisähköjohto Bisonin valmistamalla Electro-hopeajuotosliimalla (kuva 19), jonka toimivuus ja vastaavuus muiden näytteiden kanssa oli varmistettu kahdella erillisellä mittauksella (liite 1: ajoparametrit näyteajoille SMM021 ja SMM022). Electro-liima ei ole liimausvoimakkuudeltaan tehokas, joten johdon tukemiseen käytettiin myös Cascon Rapid-pikaepoksia. Bisonia käytettiin tinaajuotoksen sijasta, jotta kuparijohdon tinaamiseen vaadittava lämpö ei vääristä tuloksia muuttamalla korroosiokerroksia.

Näytteet valettiin vielä SpesiFix-epoksiin virran eristämiseksi kaikista muista näytteiden osista, paitsi mitattavasta pinnasta. Tämän takia näytteet tuettiin mahdollisimman tarkasti valukuppeihin ja valmistettu epoksisekoitus kaadettiin kuppeihin siten, että vain tutkittava pinta jätettiin epoksivalun pinnalle (kuva 20). Epoksi pääsi kuitenkin imeytymään



Kuva 19. Bisonin Electro-hopealiima mahdollisti kontaktijohtojen kiinnityksen ilman näytepalojen kuumentamista.

yhden näytteen tutkittavalle pinnalle liiman kovettuessa kolmen vuorokauden ajan, ja näytteen pintaa ei voitu tutkia potentiostaatilla epoksin eristävän vaikutuksen takia.



Kuva 20. Kasuunikellon kaksi näytepalaa tuettuna epoksivaluastioihinsa. Näytteiden mitattava pinta on ainoa osa näytettä, joka ei ole eristetty epoksilla.

4.3 Näyteajot

Voltammogrammiajojen ensimmäinen tavoite oli saada kuparinäytteiden (kuva 21) tuloksista luotettavia, Leysens et al. (2005a) tutkimuksen mukaisia tuloksia, jotta niitä voitaisiin käyttää referensseinä kasuunikellon näytteistä saaduille tuloksille. Yleisempien korroosiolajien käyrien ajamisella tavoiteltiin myös vertailtavuutta kasuunikellon näytteiden kanssa, jotta voitaisiin arvioida, kuinka meriolosuhteissa muodostuneen korroosiopinnan käyttäytyminen vastaa puhtaiden korroosiokerrosten käyttäytyminen.



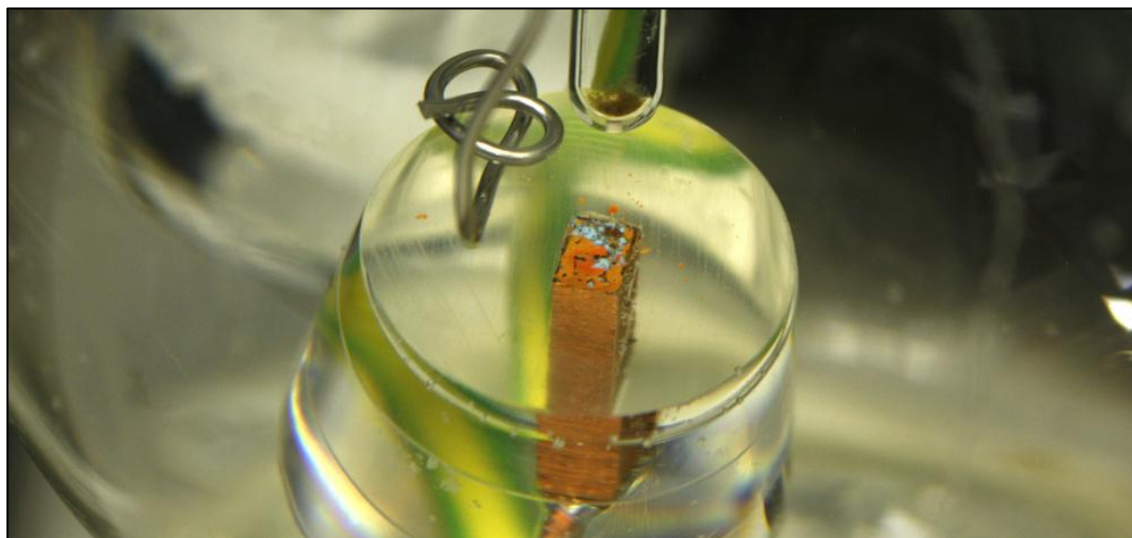
Kuva 21.5 Korrodoituja kuparinäytteitä juuri ennen voltammogrammiajoja, vasemmalla nantokiitti ja oikealla kuparikloridihydroksideja.

Jokainen näyte oli leikattu samankokoiseksi, jolloin tutkittava pinta oli 0,23 neliösenttimetrin kokoinen. Pinta-alan pysyminen vakiona mahdollistaa tulosten vertailun, koska virrantiheys on riippuvainen virran läpäisemän pinnan pinta-alasta. Kasuunikellon näytteiden ajoissa kunkin näytteen pinta-ala tuli määrittää ja vaihtaa

ajoparametreihin, jotta tulosten vertailtavuus pysyi ennallaan. Pinnat eivät kuitenkaan ole yhtä tasaisia kuin puhtaalla kiillotetulla kuparilla, joten pinta-ala arvioitiin hieman sen geometristä pinta-alaa suuremmaksi.

Voltammogrammiajot aloitettiin syklisellä ajotyypillä. Muutamien syklisten ajojen jälkeen päätettiin keskittyä lineaarisiin kahden potentiaalin välisiin käyriin. Näytteen alkupotentiaali vastaa tällöin korroosio- eli lepopotentiaalia ja mittaus simuloi parhaiten tutkittavan kohteen siirtämistä hapettavampaan tai pelkistävämpään potentiaaliin. Syklisen ajotyypin aikana tapahtuvien reaktioiden määrää on myös hyvin vaikea tulkita ja sijoittaa jonkin tietyn korroosiotuotteen pelkistymiseen tai hapettumiseen. Kuvassa 22 kuparinäyte hapettuu voimakkaasti potentiaalin ollessa korkea.

Pyyhkäisymuutosnopeuden (Scan Rate) arvoksi vakioitiin muutaman mittauksen jälkeen 1 mV/s arvoon, jotta mitatut käyrät pysyvät mahdollisimman samankaltaisina. Kaikissa lähteenä käytetyssä artikkelissa ei ole esitetty tarkkoja pyyhkäisymuutosnopeuden arvoja, mutta Leysens et al. (2005b) tutkimuksen mittauksissa on käytetty samaa 1 mV/s arvoa.



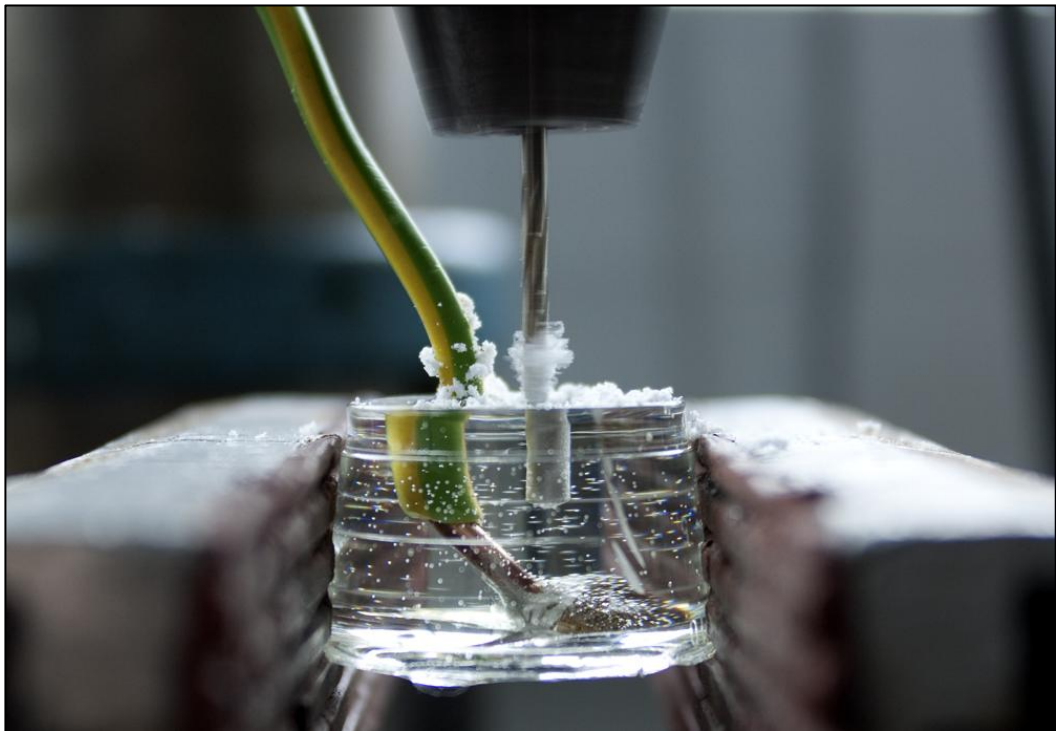
Kuva 22. Kupriitinäyte hapettuu syklisessä ajossa 1,5 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaaliin edetessä.

Bisonin Electro-hopealiimaa käytettiin kahdelle puhtaalle kuparinäytteelle ja voltammogrammiajot (ajoparametrit ks.liite 1: SMM021 & SMM022) tehtiin potentiaalin positiiviseen sekä negatiiviseen suuntaan. Molemmat ajot tuottivat vastaavia tuloksia

kuin tinajuotoksella valmistettujen kuparinäytteiden käyrät, joten Electro-hopealiimalla tehdyt kontaktit pääteltiin onnistuneiksi, ja tutkimuksissa voitiin siirtyä kasuunikellon näytteiden pariin.

Kasuunikellon näytteiden ajo aloitettiin näytepintojen eristyksen liimauksen jälkeen, ja ensimmäiseksi mittaukseksi valittiin epäonnistuneella, epoksiin peittyneellä näytepalalla 1 mV/s:n pyyhkäisyvuosnopeuden arvolla mitattava korroosiopotentiaalista lähtevä mittausta -2 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaaliin. Potentiaali pysyi tarkasti 0 voltissa näytteen natriumseskvikarbonaattiin upotuksen jälkeen, josta voitiin päätellä, että virta ei todennäköisesti kulje toivotusti. Ajo kuitenkin suoritettiin varmuuden saamiseksi.

Myös seuraava näyte näytti alkuun 0 voltin potentiaalia, mutta koska näytteen pinta oli esillä ja aikaisemmat mittaukset olivat onnistuneet ongelmitta, päätettiin näyte ajaa. Ensimmäiset ajot antoivat molemmat epäselviä tuloksia, jolloin tarkistettiin millaisen resistanssin näytteet antoivat virtajohdon ja näytteiden pinnan välillä. Vastuslukemat olivat suurimmillaan megaohmin luokkaa, joten joko kontaktit olivat heikot tai sitten näytteiden pinta ei johtanut sähköä odotetulla tavalla.



Kuva 23. Näytteiden epoksiin läpi porattiin reikä, jotta näytteen metallin sekä kuparijohdon välille voitiin tehdä uusi toimiva kontakti Bisonin Electro-liimalla.

Ensimmäinen epoksiin vajonnut näyte hiottiin kyljestä paljaaksi, jolloin voitiin mitata näytteen pinnan ja kyljen välistä resistanssia. Resistanssi oli pieni ja siitä pääteltiin, että Electro-hopealiima ei ollut pitänyt riittävän hyvin johtoja paikoillaan, ja irtoamisen takia myös johtavuus oli heikentynyt. Jäljellä olevien näytteiden epoksin läpi porattiin reiät, joilla sekä näytteiden kyljet että sähköjohtojen pinnat saatiin esille ja paljaaksi (kuva 23). Tämän jälkeen porausreiät täytettiin Electro-liimalla, jotta näytteiden kylkien ja sähköjohtojen väliin saatiin uusi toimiva kontakti.

Kontaktien ollessa kunnossa näytteet näyttivät nyt huomattavasti pienempiä, noin 0–50 ohmin lukemia resistanssia mitattaessa (kuva 24). Neljännen näytteen pinnan resistiivisyys oli muita näytteitä suurempi, noin 22 ohmia, ja se aiheuttaa laskennallisesti mittausten suurimmilla virrantiheyden voimakkuuksilla (1,5 milli-ampeeria neliösenttimetriä kohden) muutaman kymmenen millivoltin virheen potentiaalissa. Resistanssin aiheuttamaa virhettä voidaan kompensoida mittauksen jälkeen, mutta sen vaikutus on pienillä potentiaalain arvoilla vähäinen, ja sellaiseen ei tässä opinnäytetyössä ryhdytty.



Kuva 24. Poratun reiän paljastaman näytteen puhtaan metallin ja pinnan välillä oleva resistanssi mitattiin. Näin voitiin varmistua, etteivät korroosioerrokset ole eristäviä ja siten vaikeuta mittausten ajamista.

5 Tulokset ja tulkintaa

5.1 XRF

Kellon ja sen eri korroosiopinnoista otettujen XRF (röntgenfluoresenssi) -mittausten (liite 2) keskiarvon mukaan pinnat sisältävät 50,6 % kuparia, 44,2 % tinaa, 5,3 % rautaa, 1,2 % lyijyä sekä pieniä pitoisuuksia titaania, mangaania ja nikkeliä. Kuparin ja tinan pitoisuudet ovat niin tasaisia, että jo tämä mittaus varmensi kellon olevan pronssimetallia.

Suuret rautapitoisuudet mitattiin yhden korroosiokerroksen kohdalta (liitteet 2 ja 3a-e) ja suurimmillaan raudan pitoisuudeksi mitattiin 51 %. Raudan kerrostuminen kellon pinnalle on voinut tapahtua sen maatessa hylyn kannella tai kellon kiinnitykseen on voitu käyttää rautametallista valmistettuja osia, jotka ovat hapettuessaan laskeutuneet kellon pinnalle. Molemmissa tapauksissa rauta on kerääntynyt huokosiin korroosio-kerrostumiin epäpuhtautena ja voi vaikuttaa osaltaan korroosion edistymiseen. Muodostuneet korroosioyhdisteet voivat siksi sisältää rautaakin. Kasuunikellon rautaa sisältävä korroosiokerros on kuitenkin lähes irrallinen, ja sen irtoillessa esiin ei tule puhdasta pronssimetallia vaan muuallakin kellon pinnoilla havaittavaa violetin väristä korroosiokerrosta.

Kasuunikellon pinnalle on kertynyt XRF-mittausten (liite 2, liitteet 4a–e)mukaan pronssikelloille epätyypillisen (Scott 1991; 26) korkeita tinapitoisuuksia. Tämä voi johtua joko Eh/pH-diagrammeissakin esiintyvistä SnO₂-oksidista kassiteriitista (Pelton 2006; 7; Fig. 1), kuparin liukenemisestä tai näiden yhteisvaikutuksesta. Tina on kuitenkin kuparia epäjalompi metalli, joten kassiteriitin tai jonkin muun tinaa sisältävän yhdisteen kerrostuminen kellon pinnan päällimmäisiin kerroksiin on todennäköisin vaihtoehto.

Tarkempaa tietoa puhtaan metalliseoksen koostumuksesta saatiin huhtikuussa 2012, jolloin jo käsitelystä näytepalasta voitiin hioa esille puhdas metallipinta, joka mitattiin XRF:llä. Kellon puhtaan sisämetallin koostumus vastaa hyvin kellon valuseosta ja korrodoitunutta ulkopintaa paremmin myös kellon alkuperäistä ulkopintaa. Kellon alkuperäinen pinta on voinut kuitenkin olla käsitelty tai se on voinut patinoitua käytön aikana.

Laivakellon neljään osan jaetun näytteen 1. näytepalasta hiottiin esiin paljas metallinen ydin, joka ei silmämääräisesti tarkasteltuna näyttänyt lainkaan hapettuneelta. Pinnasta otettiin kolme XRF-mittaus, joiden jokaisen lukemat olivat hyvin lähellä toisiaan. Kuparin pitoisuus oli lähes 77 prosenttia, ja se vastaa prosentin tarkkuudella Jenningsin (1988; 12) antamaa lukuarvoa hyväksi havaitulle kellopronssille. Tinan pitoisuus oli lähes 23 prosenttia ja lyijyn pitoisuudeksi jäi vain puoli prosenttia. Tinan pitoisuus sopii Scottin ilmoittamaan kelloissa käytettyyn 20–25 prosentin tinapitoisuuden arvoon (1991; 26). Lyijyä oli mittauksissa hyvin vähän, mutta jos lyijy ei ole liuennut tasaisesti kelloseokseen, voivat sen pitoisuudet olla toisaalla korkeampia.

Ulkopinnan XRF-mittauksissa lyijypitoisuus on useassa kohdassa korkeampi kuin sisämetallissa. Vidskärin hylyn padan stabiloinnissa lyijyjäänteet olivat yksi mahdollinen tunnistamattomien pelkistymisreaktioiden aiheuttaja. Pinnalta ja sisämetallista otettujen XRF-mittausten tuloksien erot ovat kuitenkin niin pieniä, että jos kellon silmämääräisellä tarkastelulla löydetään selvästi lyijyksi epäiltäviä saostumia, voisi SEM/EDS-analyysi antaa tarpeellista taustatietoa tulevalle stabiloinnille.

Kasuunikellon pinnan ja sisämetalliseoksen XRF-tuloksia vertailemalla voidaan todeta raudan suurien määrien johtuvan vain pinnalle kulkeutuneista epäpuhtauksista. Pienemmät titaanin, mangaanin ja nikkelin pitoisuudet ovat myös todennäköisesti pinnalle kertyneitä epäpuhtauksia. Epäpuhtaudet voivat kuitenkin vaikuttaa stabiloinnin onnistumiseen, mikä voi pahimmillaan johtaa Vidskärin patojen konservoinnin tapaan odottamattomiin sähkökemiallisiin reaktioihin, jolloin käsittely joudutaan todennäköisesti keskeyttämään ja kloridien määrä jää kohteen pinnalla suureksi.

5.2 Voltammogrammit

5.2.1 Puhdas kupari ja korrodoitu kupari

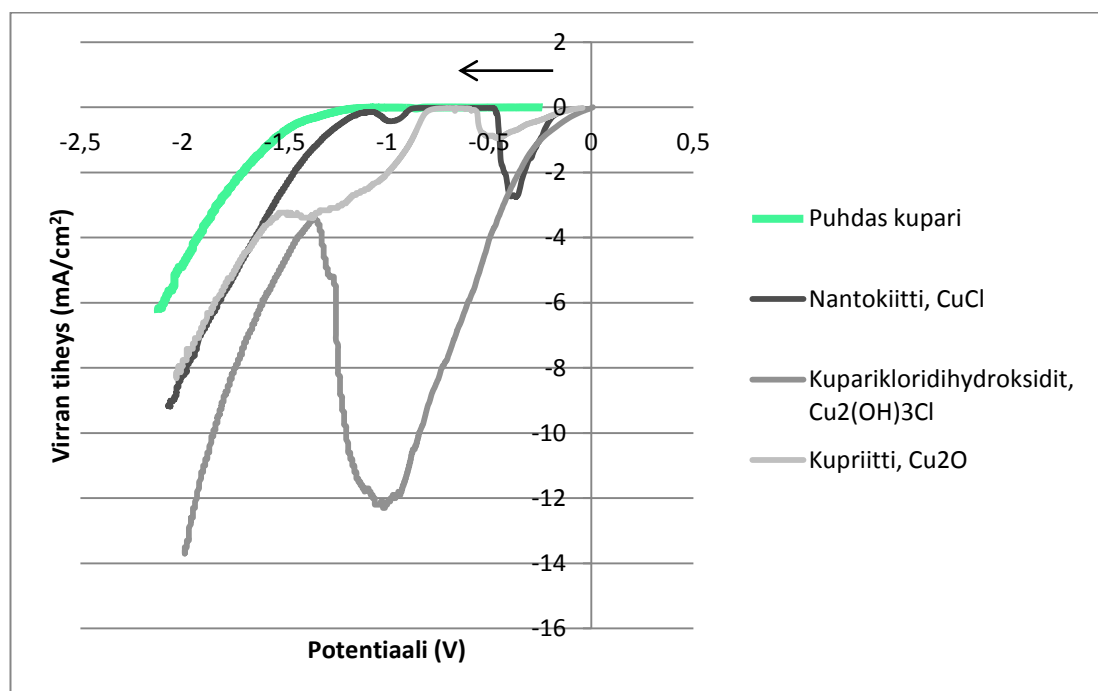
Voltammogrammeissa esitettyjen käyrien alku- ja päätepotentiaalit on mitattu OC:ta eli korroosiopotentiaalia vasten referenssielektrodina toimineen Ag/AgCl-elektrodin sijaan. Tämä on vaikuttanut joidenkin käyrien alku- tai loppupotentiaalain heittoihin, joten muiden ajojen jälkeen suoritettiin vielä neljä tarkastusajoa. Tarkastusajoilla varmistettiin, etteivät muut käyrän potentiaaliarvot ole korroosiopotentiaalain mukaan

ilmoitettuja, vaan Ag/AgCl-elektrodin mukaisia. Liite 5 on kuvaaja kahdesta vertailtavasta ajosta (ajoparametrit ks. SMM038 ja SMM039).

Kuviossa 13 on esitetty tutkimusten neljän eri kuparinäytetyypin voltammogrammi 0 ja -2 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalin välisellä alueella. Puhtaat kuparinäytteet tuottivat pitkälle -1,3 voltin potentiaalin asti ulottuvia tasaisia käyriä (ajoparametrit ks. liite 1: näyteajo SMM013). -1,3 voltin potentiaalissa alkanut pelkistymiskäyrä voi ilmaista joko kuparin tai elektrolyytin sisältämien vetyionien pelkistymistä. Leysens et al. (2005a) liittää kupriitin pelkistymisen -1,160 voltin potentiaaliin, joka eroaa kuvio 14:n arvosta 140 millivoltilla, joten näytteen pinnat ovat voineet reagoida hapen kanssa muodostaen oksidikalvoja näytteen pinnalle.

Nantokiitillä peittyneen näytteen (kuvio 14, ajoparametrit ks. liite 1: näyteajo SMM015) pelkistyminen alkoi mittauksissa -0,25 voltin potentiaalin kohdalla ja tulos on hieman myöhäisempi kuin -0,060 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaali Leysens et al. (2005a) mukaan. Puhtaan kuparin käyrään verrattuna tuloksessa näkyy kloridien vaikutus kahtena pelkistymispiikkinä, ja tuloksen pieni heitto johtuu todennäköisesti näytelaitteiston ja ajoparametrien eroavaisuuksista.

Kuvio 14. Puhtaan kuparin sekä korrodoitujen kuparinäytteiden pelkistyminen



Leysens et al. (2005a; 1268) tutkimuksissa esitetyn nantokiitillä, kupriitilla ja kuparikloridihydroksideillä päällystetyn näytteen käyrässä havaittavan 0 voltin potentiaalista käynnistyvän pelkistymisreaktion sanotaan olevan nantokiitin pelkistymisreaktio. Reaktio käynnistyy kuvaajassa vain hieman ennen ilmoitettua -0,060 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalia. Mittaukseen käytetty aika on lähes kuusi tuntia (Leysens et al 2005a; 1268; Fig. 1), kun taas kuvion 14 nantokiitin käyrä on saatu hieman yli puolessa tunnissa. Lyhyempi mittausaika voi näkyä reaktioiden myöhäisempänä käynnistymisajankohtana.

Kupriitinäytteen käyrässä (Kuvio 14, ajoparametrit ks. liite 1: SMM011) on huomattavissa kaksi selvää pelkistymisreaktiota. Ensimmäinen alkaa heti 0 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalin kohdilta ja voidaan liittää näytteen valmistuksen pohjana olleen nantokiitin pelkistymiseen. Vertailun kannalta tärkeämpi pelkistymisreaktio alkaa kuitenkin vasta -0,8 voltin potentiaalin kohdalla ja vastaa täten Nantesin yliopistolta peräisin olevaa kupriitin -0,760 voltin (vs. Ag/AgCl) pelkistymispotentiaalia (Leysens et al. 2005a; 1268). Leysens et al. omien mittausten -1,160 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaali on huomattavasti negatiivisempi, mutta artikkelin tulokset liittävä tulos kuitenkin kupriitin pelkistymisreaktioksi (2005a; 1269).

Muissa tehdyissä kupriitinäyteajojen käyrissä kupriitin pelkistyminen ei tullut yhtä selvästi esille, vaan -0,8 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalissa ilmennyt pelkistyminen näytti lähinnä kuviossa 14 havaittavalla nantokiitin pieneltä reagoinnilta. Yli 3 tuntia käsittelyliuoksessa olleet kupriitinäytteet tuottivat selvempiä kuvion 14 kupriittikäyrän tapaisia käyriä. Epäselvyys tarkasta nantokiittipinnan altistamisajasta natriumseskvikarbonaatille on todennäköinen syy käyrien erilaisuuteen.

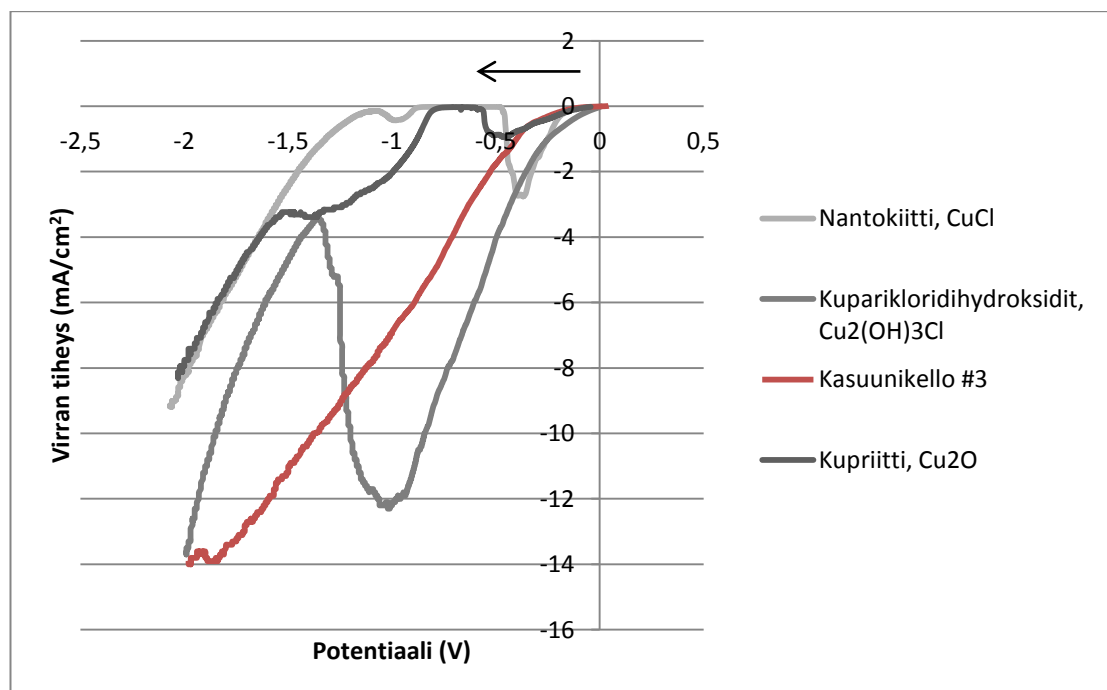
Kuparihydroksidien käyrän (kuvio 14, ajoparametrit ks. liite 1: SMM019) ilmaisema pelkistyminen alkaa muita näytteitä aikaisemmin heti 0 voltin potentiaalista. Pelkistyminen jatkuu pitkälle -1 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalin negatiivisemmalle puolelle, ja pelkistymistä tapahtuu myös Leysens et al. (2005a) mittausten pelkistymisalueella. Tulos vastaa kuitenkin paremmin esitettyjä Nantesin yliopistolla tehtyjen tutkimusten tuloksia (Leysens et al. 2005a; 1268), joissa kuparikloridihydroksidit pelkistyvät jo -0,060 ja -0,220 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaaleissa.

Kaikki korrodoitujen kuparinäytteiden tulokset eivät korreloi täysin Leysens et al. tuloksiin eivätkä myöskään heidän lähteenään käyttämiin Nantesin yliopistolla (2005a; 1268) tuotettuihin tuloksiin. Vertailu puhtaisiin kuparinäytteisiin todistaa silti korrodoimisprotokollan toimivan, ja hapen ja kloridien vaikutukset kupari- tai pronssimetallille tuottavat varmuudella korroosiotuotteita, jotka reagoivat huomattavasti varhaisemmassa potentiaalissa kuin puhtaat metalliseokset. Varsinkin heti potentiaalin negatiiviselle alueelle siirtyminen (vs. Ag/AgCl) on riskialtis alue kyseisille korroosiolajeille, sillä pelkistyminen alkaa usein jo 0 voltin potentiaalista.

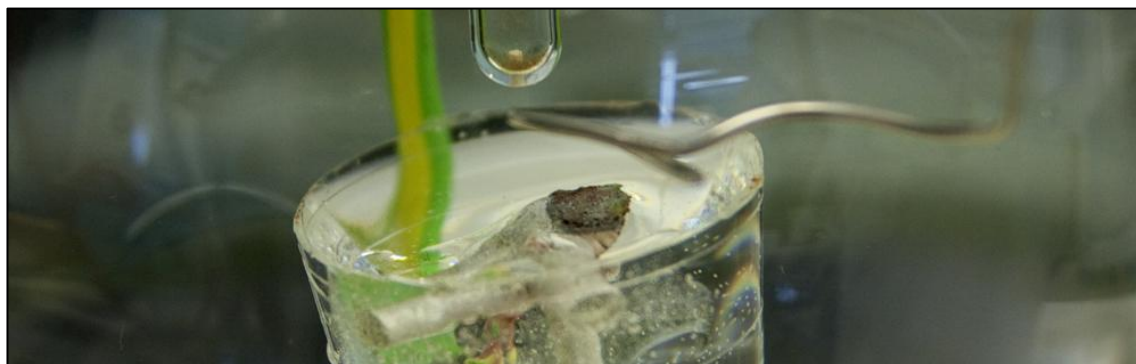
5.2.2 Näytteet kasuunihylyn laivakellosta

Neljällä kasuunikellon näytteellä saatiin ajettua yhteensä 11 mittausta. Onnistuneista ajoista mielenkiintoisimmat tuloksien kannalta olivat kolmannen ja neljännen näytteen ensimmäiset mittaukset, jolloin pinta ei ollut vielä altistunut käsittelyn aikaisille muutoksille. Muilla näytemittauksilla pystyttiin varmentamaan, että rinnakkaiset näytteet käyttäytyvät samalla tavoin mittauksissa.

Kuvio 15. Kasuunikello #3:n sekä korrodoitujen kuparinäytteiden pelkistyminen



Kolmannen näytteen ensimmäinen mittaus korroosipotentiaalista -2 voltin potentiaaliin (kuva 25, kuvio 15, ajoparametrit ks. liite 1: SMM028) edustaa parhaiten negatiivisella alueella tapahtuvia pelkistymisreaktioita. Käyrän pelkistyminen alkaa jo -0,1 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalin tuntumassa, mutta kiihtyy hieman -0,17 voltin potentiaalissa. -0,37 voltin potentiaalin paikkeilla tapahtuu myös kiihtymistä. Pelkistyminen alkaa klorideja sisältävien pintojen tavoin lähellä 0 voltin potentiaalia, mutta se ei ole yhtä voimakasta kuin valmistetuilla nantokiitilla ja kuparikloridihydroksideilla. Mahdollinen kupriitin pelkistymisvaihe ei näy käyrässä, vaan -1 voltin potentiaalialue on peittynyt aikaisemmin alkaneen pelkistymisreaktion virrantiheyden jatkuvalla kasvulla.



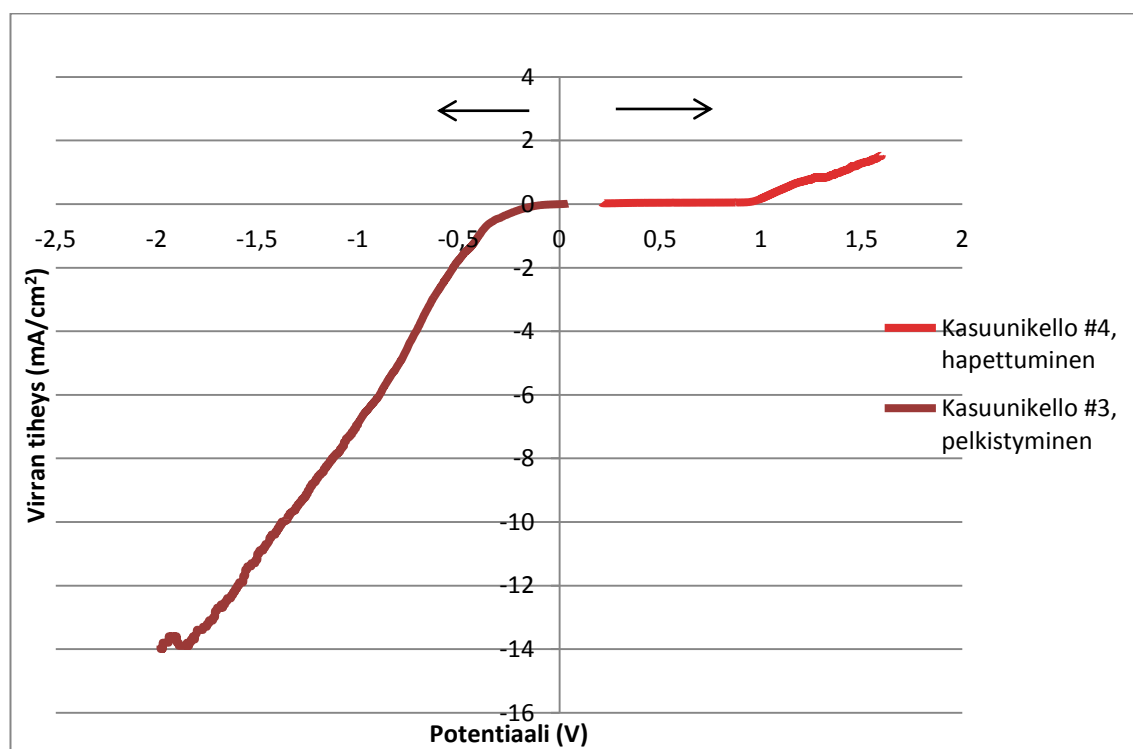
Kuva 25. Laivakellon kolmas näyte voltammogrammiajossa.

Käyrä kuvaa lähinnä kuparikloridihydroksidien pelkistymistä, ja pelkistymisen jatkuminen mittauksen loppuun asti voi selittyä vuosien ajan muodostuneella kerrostumalla. Mittauksen lyhyt, vain puolen tunnin kesto voi olla liian lyhyt aikaisemmin alkaneiden pelkistymisreaktioiden loppuun saattamiseksi, jolloin myöskään alla olevat kerrostumat eivät tule esille, eivätkä näy mittauksissa.

Meriarkeologisen esineen pinnalla voi olla epäpuhtauksia kuitenkin lukematon määrä (kohteen pinnalla ainakin liitteen 2 mukaisesti mitattuja rautaa, nikkeliä, mangaania ja titaania, joskin vähäisiä määriä), joten tarkempien päätelmien sijaan tulosten tärkein tieto on potentiaaliarvo, jossa pelkistymisreaktiot alkavat. Musealisesta näkökulmasta kukin korroosikerrostuma on säilytettävä osa esineen historiaa, ja niiden pelkistyminen on tiedon ja kontekstin kadottamista. Korroosikerroksia pelkistävien käsittelyjen valinnan on syytä olla harkittu kompromissi, jolloin toisia korroosikerroksia säilytetään ja toisia menetetään.

Kloridien poistuminen on kuitenkin sitä aktiivisempaa mitä alhaisemmassa potentiaalissa liikutaan, joten käsittelyä harkitessa täytyy sopia se potentiaali, johon kohde voidaan turvallisesti laskea. Merimuseolla käytetty lähdearvo on -0,14 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaali, jossa näiden mittausten pohjalta ei tapahdu vielä suurta pelkistymistä, mutta jossa osa reaktioista voi olla käynnistynyt. Kuviossa 16 olevan kasuunikellon kolmannen näytteen käyrän virrantiheyden tarkka arvo -0,14 voltin potentiaalissa on -0,085 milliampeeria neliösenttimetriä kohden, joka on vielä hyvin alhainen arvo. Virrantiheyden arvo on vielä puolet pienempi -0,043 milliampeeria neliösenttimetriä kohden -0,1 voltin potentiaalissa. Virrantiheyden arvo on vaihtunut negatiiviseksi 0,02 voltin potentiaalissa.

Kuvio 16. Kasuunikello #4:n reaktiot



Kuviossa 16 on esitetty myös kellon neljännen näytteen reagoiminen potentiaalihin positiiviseen suuntaan tehtyihin muutoksiin. Mittaus on tehty korroosipotentiaalista 1,5 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaaliin (ajoparametrit ks. liite 1: SMM032). 0,95 voltin potentiaalissa tapahtuvalla hapettumisreaktiolla on lähes kokonaisen voltin mittainen potentiaaliero stabiloinnissa käytettyihin potentiaaleihin, ja sen perusteella virrantiheyden arvojen heittäily positiiviseen suuntaan ei ole kellon pinnalle vahingollista. Turvallisin potentiaali on siis hieman positiivisen puolella, vaikka

negatiivisen puolen alkupääkin voi olla riittävän turvallinen, sillä virrantiheyden arvot ovat pieniä. Koska kloridien poistaminen on kuitenkin ehdottoman tärkeä toimenpide kohteelle, on käsittelyssä syytä edetä porrastetusti ja laskeutua ulkoisen virran avulla negatiiviseen potentiaalin vasta, jos kloridien poistuminen ei ole edennyt toivotulla tavalla. Ulkoista virtaa käytettäessä on sen säätelyn oltava tarkkaa, ja varsinkin negatiiviseen suuntaan tapahtuvia potentiaaliarvon heittoja on pyrittävä minimoimaan.

Tinan puute kuparimetallille tehdyistä korrodoiduista näytteistä on merkittävä ero verrattuna laivakellon korroosiotuotteisiin. Tinaoksidin muodostuminen korroosiotuotteiden pinnalle on Eh-pH-diagrammien mukaan todennäköistä ja XRF-mittausten perusteella kasuunikellon näytteiden pinnoilla on enemmän tinaa kuin näytteiden puhtaassa metalliseoksessa. Rodríguez-Acuñan et al. (2010) artikkelissa esitetyt kolme pronssikelloa eivät ole olleet missään vaiheessa veden alla ja niiden korrodoituminen on siksi ollut todennäköisesti vähäisempää kuin kasuunikellon.

Rodríguez-Acuñan et al. (2010) artikkelin voltammogrammimittauksien (2010; 317) ja kuvion 16 kasuunikellon neljännen näytteen käyrää (ajoparametrit ks. liite 1: SMM032) vertailemalla voidaan esittää tulkinta tinan vaikutuksesta kellon potentiaaliarvoihin. Kasuunikellon näytteen hapettumisreaktio (voidaan puhua myös pistekorroosipotentiaalista) alkaa vasta 0,95 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalissa ja on siten lähellä artikkelin voltammogrammissa kellojen A ja B (2010; 317) hapettumisen alkua, joiden hapettuminen alkaa noin 960 millivoltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalissa. Tämän perusteella kasuunikellon tinapitoisuuden pitäisi olla alhainen, minkä vaikutuksesta sekä korroosipotentiaali että pistekorroosipotentiaali olisivat korkeammat.

Opinnäytetyön mittauksissa ei tutkittu kasuunikellon näytteiden asettumista korroosipotentiaaliin natriumseskviikarbonaatissa. Kellon korroosipotentiaalin tasaantuminen riippuu kellon koko pinnan lukuisista eri korroosiokerrostumista, joten varsinaisen tiedon saaminen voi kestää pitkään. Nantokiittikerrosten muutos natriumseskviikarbonaatissa kupriitiksi voi kestää useita viikkoja (Leysens et al. 2005b). Kasuunikellon tämän hetkisen korroosipotentiaalin selvittäminen säilytysvedessä olisi hyödyllistä, sillä silloin voitaisiin tehdä karkeita arvioita tapahtuvien

muutosten voimakkuudesta natriumseskviikarbonaattiin vaihdettaessa. Korroosio-
potentiaalın vertaaminen XRF-tulosten tinapitoisuuteen antaisi lisätietoa kohteesta.

6 Ehdotuksia laivakellon konservointiin ja jatkokysymyksiä

6.1 Ehdotuksia konservointisuunnitelmaan

Kasuunikellon konservointikäsitteilyä ei voi päättää suoraan tämän tutkimuksen tulosten pohjalta, mutta niiden avulla voidaan tehdä tarkempia päätelmiä eri tekijöiden vaikutuksesta kuin on yleensä mahdollista. Tuloksista saatua tietoa voidaan soveltaa jatkotutkimuksiin, jotka voivat helpottaa tulevien meriarkeologisten pronssien konservointikäsitteilyjen määrittelyä.

Kasuunikello on tällä hetkellä säilytyksessä upotettuna tislattuun veteen. Vuoden kestäneen säilytyksen aikana pinnan korroosiokerrokset ovat muuttuneet vallitsevan pH:n sekä potentiaalın mukaiseen tilaan. Jotta kellon tilan muutosta voidaan seurata ja arvioida, tarvitaan tietoa nykyisestä sähkökemiallisesta tilasta. Kellon säilytysliuoksen pH saadaan mitattua yksinkertaisesti joko pH-mittarilla tai pH-indikaattoriliuskoilla. Kellon pinnan ja kraanaveden välistä korroosio-
potentiaalia voidaan mitata kytkemällä kello virtapiiriin ja mittaamalla pinnan jännite kellon pinnalta hopea-hopeakloridi-
elektrodin ja yleismittarin avulla. Tästä saadaan referenssi muutokselle, joka tapahtuu vaihdettaessa säilytysliuos käsitteilyliuokseen eli natriumseskviikarbonaattiin. Käsitteilyliuokseen upottaminen laskee kellon korroosio-
potentiaalia, joten jo virtapiiriin kytketyn kellon potentiaalın laskua voidaan tarkkailla. pH on hyvä tarkistaa, vaikka yleisesti natriumseskviikarbonaatin emäksisyys on 9,9 pH.

Kasuunikellosta otettujen näytteiden voltammogrammit toimivat hyvänä lähtökohtana laivakellon konservointia harkittaessa. Potentiaalın laskiessa negatiiviseksi alkaa erinäisten pelkistymisreaktioiden käynnistyminen. Lähdearvojen ja oletusten pohjalta pelkistyminen kohdistuu todennäköisimmin nantokiittiin (CuCl). Korrodoitujen kuparinäytteidenkin pohjalta todistetaan miten nantokiitti pelkistyy natriumseskviikarbonaattikäsitteilyn aikana kupriitiksi. Leysens et al. (2005b) mukaan tällöin on kuitenkin havaittavissa -0,46 voltin (vs. Ag/AgCl) potentiaalın lähistöllä paratakamiitin eli kuparikloridihydroksidin pelkistymistä. Kasuunikellon kannalta käsitteilyssä kannattaa siis pidättäytyä potentiaalın positiivisen alueen puolella.

Kasuunikellon pinnalle kerääntyneet rautayhdisteet ovat sitoutuneet lähinnä yhteen korroosiokerrokseen, joka on lähes irrallaan muusta pinnasta. Rautayhdisteet eivät ole osa alkuperäistä kelloa, vaan sen pinnalla olevaa epäpuhtautta, joten eettisestä näkökulmasta on mahdollista harkita kerroksen poistamista. Konservointikäsittelyä tämä helpottaisi huomattavasti, sillä muussa tapauksessa raudan yhdisteiden vaikutus eri käsittelyn vaiheisiin pitää ottaa huomioon. Kohteen huuhtelulla ennen käsittelyä voidaan myös rajoittaa rautayhdisteiden määrää, jos rautaa sisältäviä korroosiotuotekerroksia ei syystä tai toisesta päätetä poistaa. Raudan eri Eh-pH-diagrammeista voidaan antaa lähtöarvoja natriumseskvikarbonaattikäsittelyyn, jos rautaa jää kellon pinnalle. Elektrolyysiä ja ulkoista sähkövirtaa käytettäessä olisi syytä tehdä laajempiakin selvityksiä, sillä eri kellon pinnoille epätasaisesti sijoittuneet eri korroosiotuotteet voivat käynnistää odottamattomia sähkökemiallisia reaktioita.

Kellon konservointikäsittelyn päätteeksi kello kannattaa huuhdella natriumseskvikarbonaatin jäämistä, sillä se voi pinnalle jäädessään muodostaa kalkonatriiittia ($\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Kello kannattaa lopuksi suojata yleisen käytännön mukaisesti korroosioinhibiiteillä tai jollakin muulla suojakerroksella.

6.2 Tutkimuksen jatkomahdollisuudet

Oikean kohteen pientenkin näytteiden saaminen destruktiiviseen tutkimukseen on harvinaista, joten tutkimuksen jatkaminen ei onnistu ilman hyvää tilaisuutta. Tämän tutkimuksen kannalta pelkkä rinnakkaistutkimus olisi arvokas lisä tulosten vertailuun ja sen toteuttaminen olisi valmiiden käytäntöjen ja vertailunäytteiden pohjalta huomattavasti nopeampaa. Laitteiden soveltuvuus ja tulosten kelpoisuus ovat jo varmennettuja, joten uusien näytteiden ajoon tarvittaisiin vain käytettävissä oleva XRF-mittalaitteisto ja aikaa näytteiden esivalmistelulle.

Tutkimuksen käytäntöjä voidaan tarkentaa, jotta näytteistä saadaan enemmän hyötyä. Näytteitä tuskin saadaan tutkittavaksi useampaa, joten jos niiden esivalmisteluun ja ajoon saadaan varattua kuukausi tai pidempi aika, niin voitaisiin tutkimuksessa perehtyä näytteiden käyttäytymiseen pelkässä natriumseskvikarbonaattikäsittelyssä. Korroosipotentiaalin tasaantuminen ja mahdollisten reaktioiden vaikutus näkyy vasta

pitkällä aikavälillä, joten rinnakkaiset näyteajot eri altistumisajoilla voisivat tuoda esiin tarkempaa tietoa varsinkin kloridiyhdisteiden käyttäytymisestä käsittelyliuoksessa. Pronssin yhteydessä olevien tinan ja lyijyn vaikutus nähdään kohteiden korroosio- sekä pistekorroosio- ja pinnallisen muutoksissa. Useamman tutkimuskohteen kautta voitaisiin tarkemmin arvioida eri metalliseosten käyttäytymistä elektrolyttisessä käsittelyssä.

Tutkimukseen voidaan myös sisällyttää uusia eri korroosiotuotteilla tehtyjä voltammogrammiajoja, jolloin pelkistymiskuvaajien tulkinnalle saadaan lisää vertailukohtia. Leysens et al. tutkima kalkokiitti on yksi korroosiotuote, jota voi esiintyä hapettomissa vesiympäristöissä olleiden pronssi- ja kupariesineiden pinnalla ja jonka valmistukselle on esitelty artikkelissa valmis protokolla (2005b; 301–302).

Modernimmat SR-XRD- (röntgendiffraktio) ja Ramanspektroskopia-tutkimukset antavat luotettavampia tuloksia eri korroosiotuotteiden pitoisuuksien muutoksista. Laitteilla tehty näytepintojen rinnakkaistutkimus mahdollistaisi voltammogrammiajojen laajemman tulkinnan. Tähän tarvittavat laitteet ovat kuitenkin harvassa, joten yhteistyötahojen ja yhteisten intressien löytäminen on tarpeellista.

Elektrolyttisen käsittelyn kehityksen yksi suunta voi olla sähköpulslien käyttö tasaisen sähkövirran syötön sijaan. Tällöin voidaan nopeuttaa kloridien poistumista. Samalla vähentyisi myös kohteen pinnalla tapahtuva pelkistymisen määrää ja suojeltaisiin museoesineen historiaa (Dalard et al. 2002.)

Voltammogrammista tutkimusmallia voitaisiin soveltaa muiden meriarkeologisten kohteiden kanssa käytettäväksi. Näytteenottoa voi olla vaikea perustella, jos kohdetta ei ole suunniteltu nostettavaksi, mutta yhä meressä olevasta kohteesta otetulla näytteellä voitaisiin tutkia sen soveltuvuutta elektrolyttisessä käsittelyyn. Kohde voidaan tarvittaessa jättää paikoilleen, jos mittauksissa ilmenee odottamattomia tuloksia, jotka kertovat hankalasti käyttäytyvästä korroosio- ja pinnasta. Tällöin välttyttäisiin liian hankalien kohteiden nostolta ja resurssien suuntaaminen helpottuisi sellaisten kohteiden nostoon, joille voidaan taata parempi käsittely ja säilyvyys.

6.3 Lopuksi

Potentiostaatilla ajetut voltammogrammit antavat suoraa tietoa Kasuunihylyn laivakellon pinnan käyttäytymisestä elektrolyttisessä stabiloinnissa ja tukevat jo tiedossa olevien parametrien käyttöä elektrolyysissä. Alustavana tutkimuksena ajetut keinotekoisesti korrodoidut pintanäytteet varmistavat potentiostaatilla suoritettujen ajojen olevan luotettavia ja vertailukelpoisia oikean kohteen pintanäytteiden kanssa.

Voltammogrammien pohjalta voidaan määritellä eri kohteiden elektrolyttisille käsittelyille yksilöityjä potentiaalirajoja. Elektrolyysillä stabiloinnin aikana tapahtuu aina lievää virrantiheyden heittelyä. Saadut tulokset tarkentavat sallittujen heittelyiden määriä. Virran vähäinenkin heittely negatiiviseen suuntaan voi käynnistää epätoivottuja pelkistymisreaktioita, jolloin kohteen pinnalta menetetään korroosiokerroksia.

Opetuksellisesti voltammogramminen tutkimus antaa paljon sovellettavaa tietoa eri metallien käyttäytymisestä. Sovelluskelvottomatkin tulokset lisäävät ymmärrystä metallien hapettumisesta ja pelkistymisestä. Saadun tiedon pohjalta alan artikkeleissa esitettyjen tutkimusten tuloksia on helpompi sisäistää ja soveltaa.

Saadut tiedot kertovat kasuunikellon tulevista väistämättömistä, mutta harkituista muutoksista jo ennen käsittelyä. Vastaava tutkimus voisi toimia hyvin tulevien isompien meriarkeologisten konservointien arvioinnissa jo ennen nostotoimenpiteitä.

Lähteet

Laivakellon kohdekortti Museoviraston kulttuuriympäristö rekisteriportaalissa. <html>
[http://kulttuuriymparisto.nba.fi/netsovellus/rekisteriportaali/mjreki/read/asp/r_kohde_d
et1.aspx?KOHDE_ID=2490](http://kulttuuriymparisto.nba.fi/netsovellus/rekisteriportaali/mjreki/read/asp/r_kohde_d
et1.aspx?KOHDE_ID=2490) (luettu: 30.4.2012).

Annemie Adriaens & Mark Dowsett; 2007; "In-situ spectroelectrochemical studies of the removal of chlorides from copper"; *Metal 07 - Proceedings of International Conference on Metal Conservation*, Volume 3 - Use of electrochemical techniques in metal conservation; Amsterdam; 10–14.

Arthur D. Pelton; 2006; "Calculation and Analysis of EpH Diagrams Related to the Corrosion of Chinese Bronzes"; Thermfact Ltd; Quebec, Kanada.

Council for the Care of Churches; 2002; "The Conservation and Repair of Bells and Bellframes: Code of Practice"; Church House Publishing; London <html>
www.churchcare.co.uk/pdf_view.php?id=14 (luettu: 30.4.2012).

David A. Scott; 2002; *Copper and Bronze in Art - Corrosion, Colorants, Conservation*; The Getty Conservation Institute; Los Angeles.

David A. Scott; 1991; *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*; The Getty Conservation Institute; Singapore.

F. Dalard, Y. Goubeyre & C. Degrigny; 2002; "Chloride Removal from Archaeological Cast Iron by Pulsating Current"; *Studies in Conservation*, 47; 117–121.

F. Rodríguez-Acuña, J. Genescá & J. Uruchurtu; 2010; "Electrochemical evaluation of patinas formed on nineteenth century bronze bells"; *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 40 Issue 2; February 2010; 311–320.

Trevor S. Jennings; 1988; *Bellfounding*; Shire Publications Ltd.; Peterborough.

K. Leyssens, A. Adriaens, M.G. Dowsett, B. Schotte, I. Oloff, E. Pantos, A.M.T. Bell, S.P. Thompson; 2005; "Simultaneous in-situ time resolved SR-XRD and corrosion potential

analyses to monitor the corrosion on copper"; *Electrochemistry Communications*, Volume 7; 1265–1270.

Lyndsie Selwyn; 2004; *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*; Canadian Conservation Institute; Ottawa; Kanada.

Naoto Takeno; 2005; "Atlas of Eh-Ph diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No. 419"; National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments.

Oddy, W. A., Hughes, M. J.; 1970, "The stabilisation of "active" bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate"; *Studies in Conservation*, 15; 183–189.

Pollard, A M, Thomas, R G and Williams, P A, 1990, "Mineralogical changes arising from the use of aqueous sodium carbonate solutions for the treatment of archaeological copper objects"; *Studies in Conservation*, 35; 148–152.

Ray Frost, L. Williams, Peter Kloprogge, J. Theo & Wayde N. Martens; 2003; "Raman Spectroscopy of the copper chloride minerals nantokite, eriochalcite and claringbullite - implications for copper corrosion"; *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 10; 433–445.

Smith, J. G.; 2007; *Organic Chemistry 2nd edition*; McGraw-Hill Publishing, New York

R.S. Khandpur; 2006; *"Handbook of Analytical Instruments (Second Edition) "*; Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited; New Delhi.

K. Leyssens, A, Adriaens & C. Degryny; 2005; "Electrochemical monitoring of the storage or stabilization of archaeological copper-based artifacts in sodium sesquicarbonate solutions"; Proceedings of ICOM-CC 14th Triennial Meeting; London; James & James; 301–309.

Näyteluettelo

Pvm	Nro	Näytetyyppi	Ajotyyppi	Kesto (min)	E, corr (V)	E, alku (V)	E, väli (V)	E, loppu (V)	A (cm ²)	Scan Rate (mV/s)	Scan Time (s)	Scan Increase (mV)
Pe 16.3.	SMM001	Puhdas kupari	Syklinen	20	-0,1333	-0,133	-2	0	0,23	5	0,2	1
	SMM002	Puhdas kupari	Syklinen	20	-0,1505	-0,133	-2	0	0,23	5	0,2	1
	SMM003	Puhdas kupari	Syklinen	40	-0,128	-0,128	1,5	0	0,23	2	0,5	1
	SMM004	CuCl	Lineaarinen	20	0,0085	0,009	-	-2	0,23	2	0,5	1
	SMM005	Cu ₂ O	Lineaarinen	20	-0,066	-0,07	-	-2	0,23	2	0,5	1
Ti 20.3.	SMM006	Puhdas kupari	Syklinen	20	-0,14	-0,14	1	-2	0,23	6,67	0,3	2
	SMM007	Puhdas kupari	Lineaarinen	90	-0,104	-0,104	-	-1	0,23	0,166	1,506	0,25
	SMM008	Puhdas kupari	Lineaarinen	90	-	-1,1	-	-2	0,23	0,166	4,518	0,75
	SMM009	CuCl	Syklinen	15	-0,052	-0,052	-2	0	0,23	5	0,2	1
	SMM010	CuCl	Syklinen	15	-0,075	-0,075	1,5	0	0,23	5	0,2	1
	SMM011	Cu ₂ O	Syklinen	15	-0,023	-0,023	-2	0	0,23	5	0,2	1
	SMM012	Cu ₂ O	Syklinen	15	-0,085	-0,085	1,5	0	0,23	5	0,2	1
Ke 21.3.	SMM013	Puhdas kupari	Lineaarinen	35	-0,12	-0,12	-	-2	0,23	1	1	1
	SMM014	Puhdas kupari	Lineaarinen	25	-0,112	-0,112	-	1,5	0,23	1	0,75	0,75
	SMM015	CuCl	Lineaarinen	35	-0,074	-0,074	-	-2	0,23	1	1	1
	SMM016	CuCl	Lineaarinen	25	-0,0479	-0,048	-	1,5	0,23	1	0,75	0,75
To 22.3.	SMM017	Cu ₂ O	Lineaarinen	30	-0,0484	-0,048	-	-2	0,23	1	1	1
	SMM018	Cu ₂ O	Lineaarinen	25	-0,085	-0,085	-	1,5	0,23	1	0,75	0,75
Ma 26.3.	SMM019	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Lineaarinen	35	0	0	-	-2	0,23	1	1	1

2 (3)

	SMM020	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Lineaarinen	25	0	0	-	1,5	0,23	1	0,75	0,75
	SMM021	Puhdas kupari	Lineaarinen	35	-0,128	-0,128	-	-2	0,23	1	1	1
	SMM022	Puhdas kupari	Lineaarinen	65	-0,102	-0,102	-0,5	1	0,23	1	1	1
Ti 27.3.	SMM023	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Syklinen	60	0,009	0,009	-2	0,1	0,23	1	1,5	1,5
	SMM024	Cu ₂ (OH) ₃ Cl	Lineaarinen	35	-	0,1	-	-2	0,23	1	1	1
		Kasuunikello										
Ma 2.4.	SMM025	#1	Lineaarinen	35	-0,001	-0,001	-	-2	0,32	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM026	#2	Lineaarinen	40	-0,001	-0,001	-	-2	0,43	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM027	#2	Lineaarinen	35	0,0777	0,078	-	-2	0,43	1	1	1
		Kasuunikello										
Ti 3.4.	SMM028	#3	Lineaarinen	35	0,022	0,022	-	-2	0,14	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM029	#3	Lineaarinen	35	-	-2	-	0,1	0,14	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM030	#3	Lineaarinen	40	-	0,1	-	-2	0,14	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM031	#3	Lineaarinen	40	-0,39	0	-	-2	0,14	1	1	1
		Kasuunikello										
Ke 4.4.	SMM032	#4	Lineaarinen	20	0,105	0,105	-	1,5	0,34	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM033	#4	Lineaarinen	25	-	1,6	-	0	0,34	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM034	#4	Lineaarinen	35	-	0,2	-	-2	0,34	1	1	1
		Kasuunikello										
	SMM035	#4	Lineaarinen	15	-	-1,5	-	-2	0,34	1	1	1

3 (3)

Ke 25.4.	SMM036	Puhdas kupari	Lineaarinen	15	0,095	0,095	-	-0,5	1	1	1	1
	SMM037	Puhdas kupari	Lineaarinen	15	0,093	0,093	-	-0,5	1	1	1	1
	SMM038	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Lineaarinen	10	0,13	0,13	-	-0,3	0,23	1	1	1
	SMM039	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Lineaarinen	10	0,121	0,12	-	-0,3	0,23	1	1	1

Kasuunikellon XRF-mittaukset

Kasuunikellon XRF-mittaukset korroosiokerrostumien pinnoilta. Lokakuu 2011.

#	Kupari (%)	Tina (%)	Rauta (%)	Lyijy (%)	Titaani (%)	Mangaani (%)	Nikkeli (%)
1	40,47	58,72		0,81			
2	32,60	66,38		1,03			
3	42,17	56,95		0,89			
4	37,73	61,49		0,78			
5	60,30	38,63	0,32	0,75			
6	69,32	30,19		0,49			
7	41,39	56,11	1,02	1,48			
8	56,59	38,72	0,68	1,48	1,98		0,55
9	20,72	76,82	0,73	1,73			
10	34,70	62,52	0,44	2,34			
11	67,79	28,04	2,71	0,71			0,76
12	61,34	31,98	2,69	0,69	2,6		0,7
13	33,08	64,99	0,36	1,57			
14	39,64	59,43		0,93			
15	70,30	26,2	1,51	0,58	1,13		0,29
16	40,87	56,04		1,04	2,05		
17	44,97	53,86		1,17			
18	40,57	52,53	5,49	1,41			
19	13,87	79,83	4,15	2,14			
20	44,24	51,39	2,87	1,5			
21	31,44	66,92	0,48	1,16			
22	69,45	28,36	0,32	0,43	1,43		
23	58,26	40,69	0,45	0,59			
24	73,52	23,76	2,07	0,66			
25	77,69	19,72	0,75	0,82	1,03		
26	61,69	37,68		0,64			
27	36,68	62,27		1,05			
28	75,02	24,1	0,2	0,68			
29	53,10	46,06		0,84			
30	37,86	61,29		0,85			
31	20,54	71,38	5,99	2,09			
32	45,98	48,16	3,76	2,11			
33	73,14	25,41	0,8	0,65			
34	51,06	47,96		0,98			
35	86,71	12,31		0,3	0,69		
36	75,47	24,01		0,52			
37	77,16	21,16		0,72	0,95		
38	26,21	71,8		1,99			
39	37,86	59,86		2,28			

#	Kupari (%)	Tina (%)	Rauta (%)	Lyijy (%)	Titaani (%)	Mangaani (%)	Nikkeli (%)
40	69,14	28,19	0,57	1,04	1,07		
41	74,78	24,36	0,37	0,48			
42	32,54	65,35	0,32	1,44			
43	46,51	49,33	2,67	1,48			
44	26,13	63,31	8,85	1,71			
45	29,74	61,3	7,15	1,81			
46	74,13	22,43	1,33	1,05	1,07		
47	30,19	15,56	51,17	1,4			1,68
48	47,40	25,39	23,35	1,73			2,13
49	48,36	23,39	21,08	2,05			5,12
50	34,97	48,91	12,18	1,82			2,12
51	45,16	38,11	14,72	1,31			0,7
52	30,28	58,21	9,36	2,15			
53	55,06	43,74		1,2			
54	42,05	41,7	10,48	1,8			3,96
55	75,55	23,8		0,65			
56	43,27	51,03	4,23	1,47			
57	57,58	40,25		0,61	1,56		
58	56,43	42,89		0,68			
59	67,53	29,88	1,06	1,12			0,41
60	70,41	28,01	0,33	1,04			0,21
61	69,00	28,92	0,17	1,74			0,17
Ka	50,62	44,23	5,31	1,19	1,41	1,55	0,17

Laivakellon XRF-mittaukset kasuunikellon 1. näytteen hiotusta sisämetallista. Huhtikuu 2012.

#	Kupari (%)	Tina (%)	Lyijy (%)
1	76,88	22,75	0,36
2	76,63	22,9	0,47
3	76,72	22,62	0,66
Ka	76,74	22,76	0,5

Kasuunikello ennen konservointia

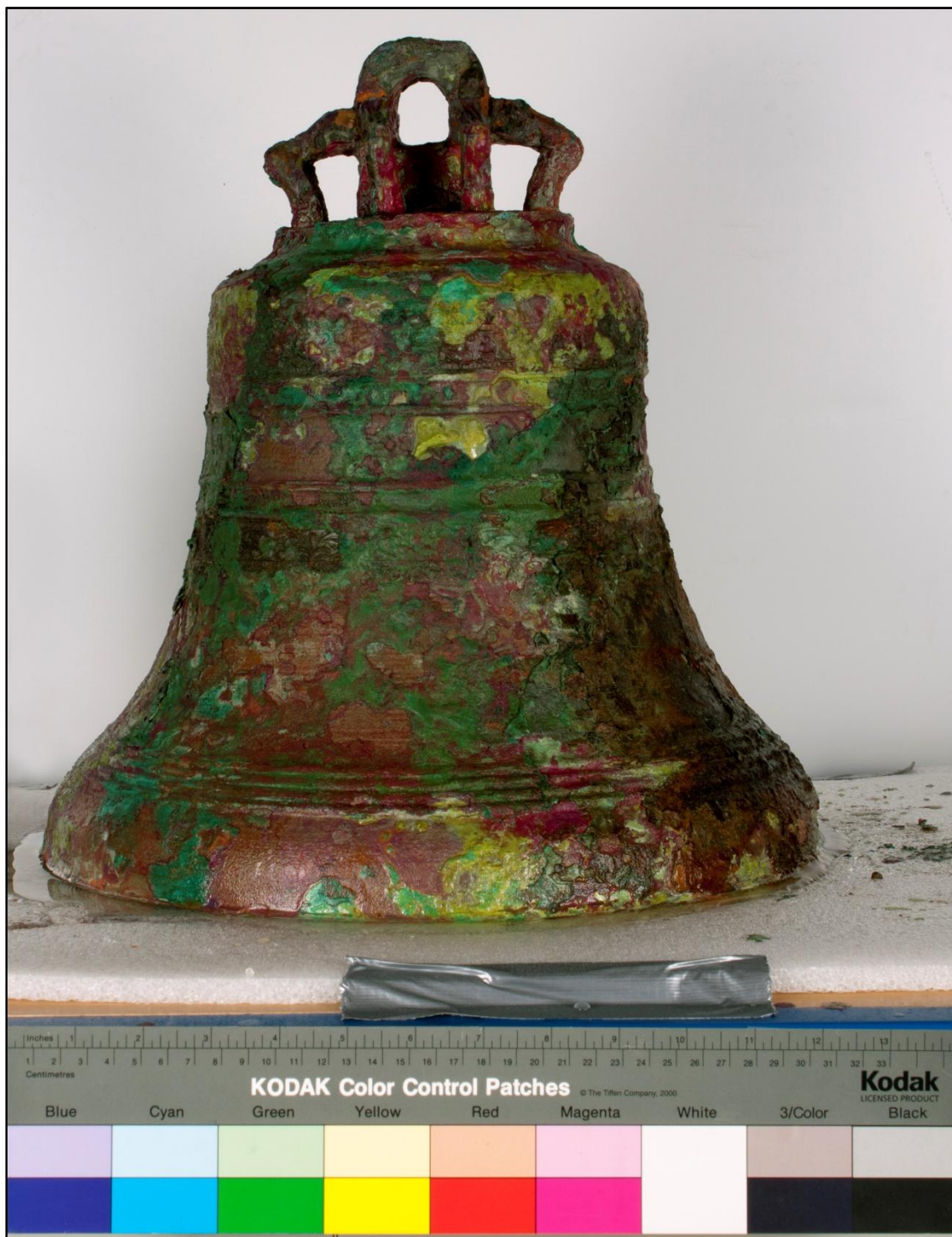
a. Kasuunikellon 1. sivu, lokakuu 2011



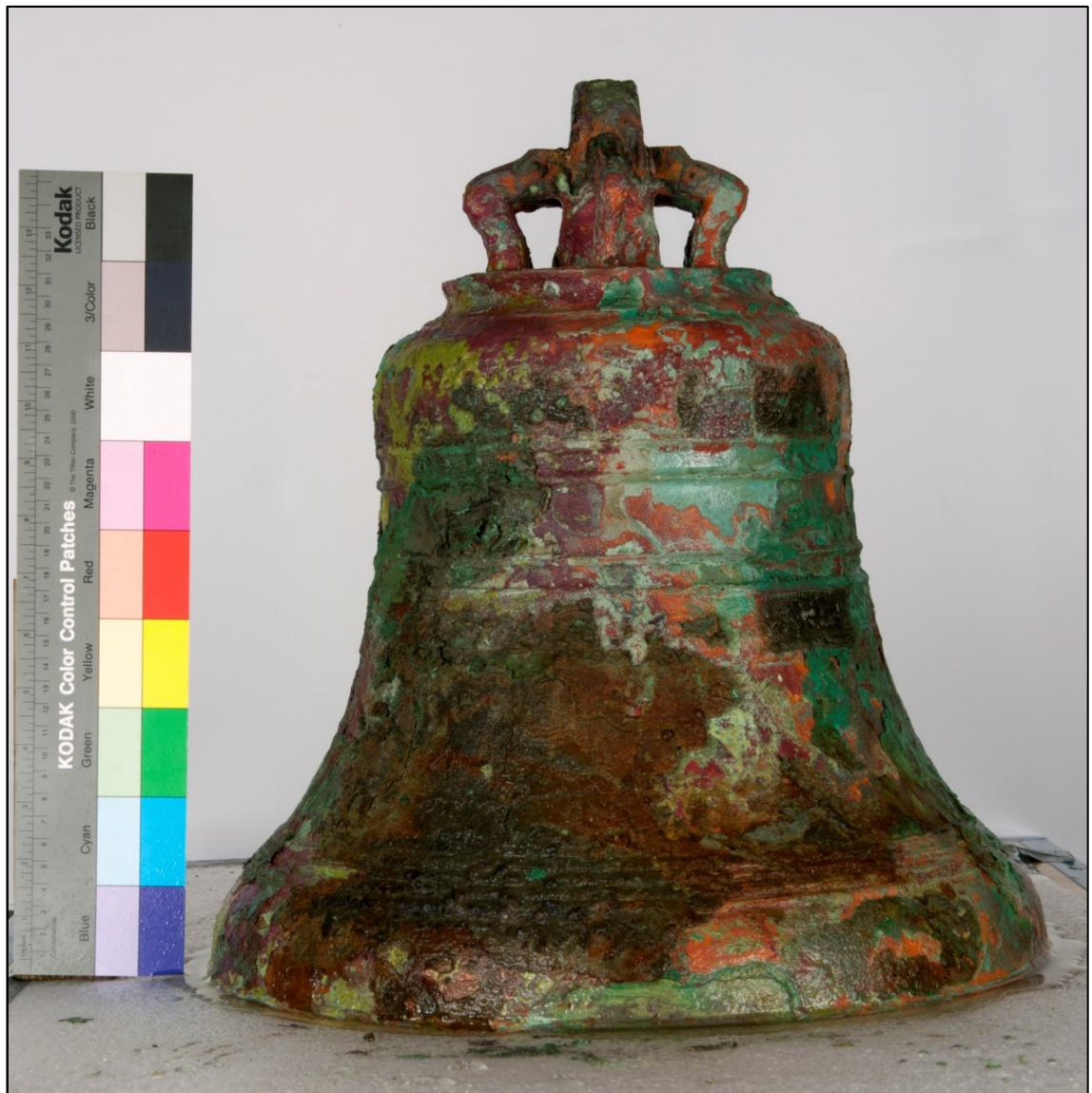
b. Kasuunikellon 2. sivu, lokakuu 2011



c. Kasuunikellon 3. sivu, lokakuu 2011



d. Kasuunikellon 4. sivu, lokakuu 2011



e. Kasuunikello sisältä, lokakuu 2011



Kasuunikellon XRF-mittauskohdat

a. Kasuunikellon XRF-mittaukset 1. sivulta, lokakuu 2011



b. Kasuunikellon XRF-mittaukset 2. sivulta, lokakuu 2011



c. Kasuunikellon XRF-mittaukset 3. sivulta, lokakuu 2011



d. Kasuunikellon XRF-mittaukset 4. sivulta, lokakuu 2011



e. Kasuunikellon XRF-mittaukset sisältä, lokakuu 2011



1 (1)

vs. OC / vs. Ag/AgCl -mittaukset

SMM036 ja SMM037, joilla arvioitiin kuinka OC:n valitseminen aloitus- ja lopetuspotentiaaliksi vaikuttaa reaktioiden potentiaaliarvoihin.

