

Med' a patiny medi

Copper and copper patina

Rak P., Bureš R.

VŠCHT Praha, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

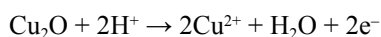
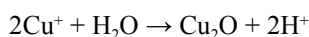
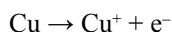
E-mail: rakp@vscht.cz

Tento článok je zameraný na zhrnutie poznatkov o medi a patinách, ktoré sa vytvárajú na povrchu medi. Článok popisuje chemické procesy pri tvorbe patiny a vysvetľuje rozdiel medzi prírodnou a umelou patinou, tak isto popisuje niektoré metódy používané pri skúmaní patín ako napríklad XRD analýzu, EIS analýzu, Ramanovu spektroskopiu.

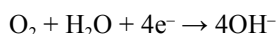
This article is aimed at summarizing knowledge about copper and patina that is formed on the surface of copper. The article describes chemical processes in patina formation and explains the difference between natural and artificial patina, as well as some methods used in the investigation of patina such as XRD analysis, EIS analysis, Raman spectroscopy.

Med' je jedným z kovov, ktorý podlieha atmosférickej korózii, čo limituje jeho použitie v niektorých aplikáciách (napr. elektronické konektory), ale použitie v iných oblastiach je možné (napr. dekorácie, sochy). Na nechránenej medi sa veľmi rýchlo objavuje čierna vrstvička kupritu Cu_2O [1]. V priebehu niekoľkých rokov je tento povlak nahradený charakteristickou zelenomodrou vrstvičkou [2, 3]. Toto sfarbenie na bronz alebo iných kovoch je označované ako „patina“ [1]. Medené patiny sú priestorovo heterogénne vrstvy, ktoré obsahujú prázdne priestory a dtiny. Pórovitosť môže byť ľahko dokázaná schopnosťou patiny absorbovať veľké množstvo vody [4]. Zlúčeniny patiny sú vytvárané chemickou reakciou medi so stopovými prvkami z atmosféry najmä síranmi a chloridmi [5]. Medená patina väčšinou pozostáva z dvoch odlišných vrstiev, 5-10 μm vrstvy kontinuálnej vrstvy kupritu (Cu_2O) chrániacej základný materiál a vrchnej pórovitej vrstvy 5-40 μm tvorenej zásaditým síranom mednatým nazývaným aj brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) alebo bázičského chloridu mednatého atakamitu ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$). Brochantit sa vyskytuje bežnejšie ako atakamit keďže ten sa vytvára iba v prímorských oblastiach [4].

Rozpúšťanie medi má nasledujúci mechanizmus:

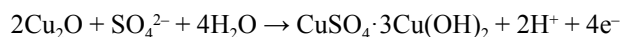


a v neutrálnom prevzdušnenom vodnom prostredí je katodickou reakciou.



Mechanizmus elektródovej kinetiky medi v kyslom sírane mednatom prebieha v dvoch krokoch, $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$, kedy redoxné reakcie medzi Cu^+ a Cu^{2+} regulujú rýchlosť reakcie, kým Cu je prítomné na elektróde v reverzibilnej rovnováhe.

Patina tvoriaca sa z vodnej vrstvy oxidáciou kupritu a stopových prvkov (hlavne sulfátov) má takúto celkovú reakciu [4]:



Kritická koncentrácia Cu^{2+} potrebná na vyzrážanie brochantitu a posnjakitu z roztokov síranu mednatého pri teplote 25°C je 2 až 3 ppm (pri 12 až 14 ppm). Typická koncentrácia SO_4^{2-} v zrážkach na vyzrážanie ponjakitu je 0,1 až 15 ppm bez ďalšej adsorpcie a oxidácie SO_2 [4]. Toto zafarbenie je už dlho napodobňované umelcami (hlavne v Európe a Číne) pomocou chemikálií priamo na bronzovom povrchu, aby napodobnili prirodzené sfarbenie povrchu starovekých a klasických bronzových artefaktov [2, 6]. Príprava umelej patiny na medi a jej zliatinách bola študovaná veľmi dlho, v súčasnosti existujú postupy pre jej prípravu [7-9]. V dnešnej dobe väčšina chemických analýz takýchto artefaktov, analýza korozných procesov a kolorimetrické analýzy sa robia kvôli určeniu pravosti a pôvodu bronzovej zliatiny [9-15]. Medzi techniky používané na charakterizáciu patín patria skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) s energiovo disperznou spektroskopiou (EDS), elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) a infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR) [16, 17]. Okrem toho aj Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia (XPS) [18], sekundárna iónová hmotnostná spektrometria (SIMS) [19] a analýza iónovým lúčom (IBA) [20].

Atmosférická korózia medi a zliatin medi bola intenzívne študovaná, a to ako v teréne, tak v laboratórnych expozíciách [4, 5, 21-56]. Nassau et al. [57] identifikovali v patine tieto zložky: cuprit, Cu_2O , brochantit, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, antlerit, $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$, posnjakit, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a atakamit, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, ako hlavné zložky patiny tvorenej pri expozícií vo vonkajšom prostredí. Patiny sú výsledkom chemickej interakcie so stopovými množstvami znečisťujúcich látok v atmosfére, najmä síranmi a chloridmi. Ale aj iné prvky, ako napríklad NO_2 , O_3 , H_2S , zohrávajú svoju úlohu, ako sa ukázalo v niekoľkých štúdiách [25, 26, 31, 35, 54]. V závislosti na korozívnom prostredí (chemické zloženie, pH, rezistivita, atď.), ale závisí aj od iných nezanedbateľných parametrov, ako sú historické obdobia, metalurgické techniky alebo dokonca druh a veľkosť artefaktu (pamiatky, veľké sochy, menšie predmety). Vrstvy patiny sú často zložené; rozloženie povrchových vrstiev, mezigranulárna alebo transgranulárna korózia atď. [58-66]. Niekoľko štúdií preukázalo, že okrem iných klimatických parametrov zohráva hlavnú úlohu vlhkosť, najmä v prítomnosti korozívnych stimulátov. Drobné produkty korózie alebo soli, ktoré priťahujú vodnú paru, sa rozpúšťajú nad kritickou vlhkosťou v závislosti od typov produktov korózie [38, 47, 54]. V procese tvorby prírodnej patiny je možné identifikovať tri (alebo možno aj štyri) štádia vývoja patiny medi od počiatočného stavu až po konečné sformovanie patiny. Nová čerstvo vyčistená meď, pred vystavením vonkajšej atmosfére, je lososovo-ružová. Po niekoľkých týždňoch expozície sa meď zmení na tmavý hnedý odtieň. Tento odtieň sa postupne prehľbuje, čím sa stáva čiernym alebo takmer čiernym. Nakoniec sa vytvorí zeleno-modrá vrstva konečnej medenej patiny. Čas potrebný na vytvorenie patiny sa mení s geografickou polohou a existuje niekoľko názorov, že miera patinácie sa za posledné polstoročie zvýšila. Čas potrebný na vytvorenie zelenej patiny v dvadsiatych rokoch dvadsiateho storočia bol najmenej desať rokov, ale častejšie je to dvadsať až tridsať rokov [21]. Dlhodobá korózia bronzov je sprevádzaná štrukturálnymi transformáciami, ktoré vedú k rovnovážnemu stavu a vytvoreniu celistej patiny.

Rast umelých povrchových patín je vyvolaný procesmi degradácie, ktoré sa vyskytujú na kovovom povrchu a vedú k tvorbe produktov a reaktívnych zlúčenín, ako sú oxidy, uhličitany, chloridy, hydroxychloridy, dusičnany, sulfidy a sírany [67-70]. Kovový povrch môže byť sčervenaný spodnou vrstvou kupritu Cu_2O , zatiaľ čo modrozelenú farbu zvyčajne spôsobujú niektoré hydroxidsírany medi, ako napríklad posnjakit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ a brochantit $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Patinačné roztoky bývajú zmesou viacerých roztokov, obsahujú oxidanty či komplexotvorné činidlá, ktoré podporujú koróziu medi pri krátkodobej aplikácii roztoku. Činidlá obsahujú často chloridy; okyslený roztok chloridu amónneho je samostatným patinačným činidlom.

V niektorých prostriedkoch sa používajú látky s chlóróm vo vyšších oxidačných stavoch. Menej častá je patinácia vodnými roztokmi sulfátov medi. Vytvorené vrstvy bazických sulfátov bývajú málo príľnavé. Pomocou prímiesí solí iných kovov sa dá prispôbovať farba patiny. Na vytvorenie zelenej patiny sa používa aj roztok dusičnanu medi; na povrchu objektu vznikajú po následnom tepelnom spracovaní bázické dusičnany medi [71].

Dlhodobá atmosférická expozícia vedie k nerovnomerným koróznym procesom [72]. Pochopenie tohto typu korózie je pre meď a jej zliatiny, najmä bronz veľmi dôležitá, pretože táto zliatina je široko využívaná na výrobu materiálov, ktoré sú trvalo vystavené vonkajšej atmosfére, ako napríklad v kovových artefaktoch [9, 73]. Je veľmi dobré zdokumentované, že rozsah korózie a vrstvy patiny je veľmi závislí na podmienkach expozície [9, 12, 70, 74]. V rôznych literárnych zdrojoch bolo publikované, že tieto patiny majú viacvrstvovú štruktúru [8, 74-77]. EIS reakcia medených elektród potiahnutých dvoma rozdielnymi patinami a ponorenými do $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ roztoku NaCl alebo v roztoku simulujúceho kyslíka dážd' (SARS) zo Sao Paula bola skúmaná počas celkového ponoru a čiastočného ponoru vzoriek. Výsledky týchto testov v oboch roztokoch ukázali, že patina nechráni substrát, a že mechanizmy korózie sú podobné tým, ktoré sa objavovali pri čistej medi. Na druhej strane výsledky EIS analýzy pokusov vykonávaných počas úplného a čiastočného ponoru ukázali postupný vývoj elektródovej reakcie pomocou poréznej patiny v oboch roztokoch. Tieto výsledky v kombinácii s ďalšími, ktoré sú k dispozícii v iných literárnych zdrojoch pre podobné systémy naznačujú, že model poréznej elektródy môže dopomôcť k určeniu veku patiny, ktorá sa vytvorila na medi buď prirodzene alebo umelo [78].

Štúdia Marušić et al. bola vykonaná na dvoch typoch umelej patiny, ktoré boli vytvorené dvomi spôsobmi (pomocou ponoru a tepelnej aplikácie [16]) ďalšia študovaná patina bola dusičnanová patina aplikovaná ponorením do roztoku, kde bola aj študovaná [79]. Hnedo patinovaný bronz bol po vystavení kyseline mravčej a octovým výparom testovaný pomocou elektrochemických techník [8].

Viaceré dáta uvádzajú v terajšej literatúre, že pre štúdium patín sa používajú okrem röntgenovej difrakcie viaceré stereoskopické metódy medzi nimi aj Ramanova spektroskopia, ako nástroj na identifikáciu korózných produktov [16, 80-86]. Niektoré tími použili aj doplnkovú techniku na odlišenie minerálov vytvorených na bronze v rôznych prostrediach [86]. Len málo štúdií uvádza Ramanovu spektroskopiu ako jedinú techniku pre charakterizáciu rôznych korózných produktov na bronze [21, 24, 86-90]. De la Roja et al. študoval rozdielne zelenej patiny, ktoré boli vytvorené na medi a jej zliatinách pomocou zelených pigmentov, tak zvanej medenky

[87]. Existujú rôzne dáta z Ramanovej spektroskopie chloridov a minerálov medi [88, 89] a Ramanove spektrá niektorých bežných fáz skorodovanej medi [90]. Ale je pomerne málo štúdií o Ramanových spektrách týkajúcich sa rôznych patín na medi a jej zliatinách [21, 24]. Boli skúšané rôzne postupy vytvárania umelej patiny na medi pomocou kombinácie chloridov, uhličitanov a nitrátovej soli a boli skúmané za použitia mikro Ramanovej spektroskopie [24]. Bolo zistené, že pri postupe kde bol použitý chlorid sa vytvoril atakamit a tam kde boli použité sírany sa vytváral antlerit [57] a brochantit [24]. Okrem toho bola študovaná morfológia patín pomocou Ramanovej spektroskopie pred a po expozícii vo vonkajšom prostredí pre reštaurátorské a konzervačné účely [21]. Zistenia neskoršej štúdie dokázali, že sa dá jednoducho odlišiť umelá patina od prírodnej sledovaním morfológie [91].

PodĎakovanie

Tento prehľadový článok vznikol za podpory projektu NAKI II č. DG16P02H051 od Ministerstva kultúry Českej republiky.

LITERATÚRA

- Devantier, A. E., et al., Exploration and characterisation of novel bronze patinas derived from simple coordination complexes. *Dalton Trans* **2011**, 40 (3), 614-622.
- Gettens, R. J., et al., Patina: Nobel and Vile. *Art and Technology* **1970**, 57-72.
- Livingston, R. A., Influence of the environment on the patina of the Statue of Liberty. *Environ Sci Technol* **1991**, 25, 1400-1408.
- Atrens, A., et al., The chemistry of copper patination. *Material Forum* **1997**, 21, 57.
- Skenneron, G., et al., Atmospheric corrosion of copper at Heron Island. *Mater. Lett.* **1997**, 30, 6.
- Hughes, R.; Rowe, M., *Colouring, Bronzing and patination of metal*. Crafts Council: 1982.
- Goidanich, S., et al., Effects of wax-based anti-graffiti on copper patina composition and dissolution during four years of outdoor urban exposure. *Journal of Cultural Heritage* **2010**, 11 (3), 288-296.
- Muresan, L., et al., Protection of bronze covered with patina by innocuous organic substances. *Electrochimica Acta* **2007**, 52 (27), 7770-7779.
- de Oliveira, F. J. R., et al., Study of patina formation on bronze specimens. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 115 (2-3), 761-770.
- de la Fuente, D., et al., Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures. *Corrosion Science* **2008**, 50 (1), 268-285.
- FitzGerald, K. P., et al., Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. *Corrosion Science* **2006**, 48 (9), 2480-2509.
- Robbiola, L.; Portier, R., A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy-patina-environment system. *Journal of Cultural Heritage* **2006**, 7 (1), 1-12.
- Luciano, G., et al., Principal component analysis of colour measurements of patinas and coating systems for outdoor bronze monuments. *Journal of Cultural Heritage* **2009**, 10 (3), 331-337.
- Hayez, V., et al., Study of copper nitrate-based patinas. *Journal of Raman Spectroscopy* **2006**, 37 (10), 1211-1220.
- Scott, D. A.; Getty Conservation, I., *Copper and bronze in art: Corrosion, colorants, conservation*. Getty Conservation Institute: Los Angeles, 2002.
- Marušić, K., et al., Comparative studies of chemical and electrochemical preparation of artificial bronze patinas and their protection by corrosion inhibitor. *Electrochimica Acta* **2009**, 54 (27), 7106-7113.
- Watanabe, M., et al., Microstructural analysis of artificially formed patinas on copper. *Electrochem. Solid State Lett.* **2002**, 5 (8), B28-B31.
- Schlesinger, R., et al., Characterization of Artificially Produced Copper and Bronze Patina by XPS. *Surface and Interface Analysis* **2000**, 30, 135-139.
- Balta, I. Z., et al., Dynamic secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy on artistic bronze and copper artificial patinas. *Applied Surface Science* **2009**, 255 (12), 6378-6385.
- Noli, F., et al., Investigation of copper patinas using ion beam analysis and scanning electron microscopy. *Surface and Interface Analysis* **2005**, 37 (3), 288-293.
- Graedel, T. E., et al., Copper patinas formed in the atmosphere – I. Introduction. *Corrosion Science* **1987**, 27 (7), 19.
- Graedel, T. E., Copper patinas formed in the atmosphere – II. A quantitative assesment of mechanism. *Corrosion Science* **1987**, 27 (7), 20.
- Muller, A. J.; McCrory-Joy, C., Chromatographic analysis of copper patinas formed in the atmosphere. *Corrosion Science* **1987**, 27 (7), 695-701.
- Franey, J. P.; Davis, M. E., Metallographic studies of the copper patina formed in the atmosphere. *Corrosion Science* **1987**, 27 (7), 10.
- Persson, D.; Leygraf, C., Vibrational spectroscopy and XPS for atmospheric corrosion studies on copper. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137 (10), 3163-3169.
- Eriksson, P., et al., Initial Stages of Copper Corrosion in Humid Air Containing SO₂ and NO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (1), 53-59.
- Askey, A., et al., The corrosion of iron and zinc by atmospheric hydrogen chloride. *Corrosion Science* **1993**, 34 (2), 233-247.
- Odnevall, I.; Leygraf, C., Formation of NaZn₄Cl(OH)6SO₄ · 6H₂O in a marine atmosphere. *Corrosion Science* **1993**, 34 (8), 1213-1229.
- Dante, J. F.; Kelly, R. G., The Evolution of the Adsorbed Solution Layer during Atmospheric Corrosion and Its Effects on the Corrosion Rate of Copper. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (7), 1890-1897.
- Feliu, S., et al., The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters – II. Long-term forecasts. *Corrosion Science* **1993**, 34 (3), 415-422.

31. Arroyave, C.; Morcillo, M., The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals. *Corrosion Science* **1995**, *37* (2), 293-305.
32. Odnevall, I.; Leygraf, C., Atmospheric Corrosion of Copper in a Rural Atmosphere. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (11), 3682-3689.
33. Rickett, B. I.; Payer, J. H., Composition of Copper Tarnish Products Formed in Moist Air with Trace Levels of Pollutant Gas: Sulfur Dioxide and Sulfur Dioxide/Nitrogen Dioxide. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (11), 3713-3722.
34. Salnick, A., et al., Photothermal studies of copper patina formed in the atmosphere. *Corrosion Science* **1995**, *37* (5), 741-767.
35. Tidblad, J.; Graedel, T. E., Gildes model studies of aqueous chemistry. III. Initial SO₂-induced atmospheric corrosion of copper. *Corrosion Science* **1996**, *38* (12), 2201-2224.
36. Wallinder, I. O.; Leygraf, C., A study of copper runoff in a urban atmosphere. *Corrosion Science* **1997**, *39* (12), 14.
37. Veleva, L., et al., Mechanism of copper patina formation in marine environments. *Electrochimica Acta* **1996**, *41* (10), 1641-1645.
38. Strandberg, H.; Johansson, L. G., The Formation of Black Patina on Copper in Humid Air Containing Traces of SO₂. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (1), 81-89.
39. Oesch, S.; Faller, M., Environmental effects on materials: The effect of the air pollutants SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of copper, zinc and aluminium. A short literature survey and results of laboratory exposures. *Corrosion Science* **1997**, *39* (9), 1505-1530.
40. Vilche, J. R., et al., A survey of argentinean atmospheric corrosion: II – Copper samples. *Corrosion Science* **1997**, *39* (4), 655-679.
41. Itoh, J., et al., In situ simultaneous measurement with irras and qcm for investigation of corrosion of copper in a gaseous environment. *Corrosion Science* **1997**, *39* (1), 193-197.
42. Itoh, J., et al., Surface layers formed initially on copper in air containing water vapor and SO₂ as determined by IR-RAS and 2D-IR. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *473* (1-2), 256-264.
43. Mendoza, A. R.; Corvo, F., Outdoor and indoor atmospheric corrosion of carbon steel. *Corrosion Science* **1999**, *41* (1), 75-86.
44. Morcillo, M., et al., Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site. *Corrosion Science* **2000**, *42* (1), 91-104.
45. Odnevall Wallinder, I., et al., Effects of exposure direction and inclination on the runoff rates of zinc and copper roofs. *Corrosion Science* **2000**, *42* (8), 1471-1487.
46. Aastrup, T., et al., In Situ Studies of the Initial Atmospheric Corrosion of Copper Influence of Humidity, Sulfur Dioxide, Ozone, and Nitrogen Dioxide. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (7), 2543-2551.
47. Aastrup, T., et al., Experimental in situ studies of copper exposed to humidified air. *Corrosion Science* **2000**, *42* (6), 957-967.
48. Wadsak, M., et al., Combined in-situ investigations of atmospheric corrosion of copper with SFM and IRAS coupled with QCM. *Surface Science* **2000**, *454*, 246-250.
49. Itoh, J., et al., The influence of oxide layers on initial corrosion behavior of copper in air containing water vapor and sulfur dioxide. *Corrosion Science* **2000**, *42* (9), 1539-1551.
50. Watanabe, M., et al., Characterization of Corrosion Products Formed on Copper in Urban, Rural/Coastal, and Hot Spring Areas. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148* (12), B522-B528.
51. Stoch, A., et al., FTIR study of copper patinas in the urban atmosphere. *Journal of Molecular Structure* **2001**, *596* (1-3), 201-206.
52. He, W., et al., A laboratory study of copper and zinc runoff during first flush and steady-state conditions. *Corrosion Science* **2001**, *43* (1), 127-146.
53. Xu, N., et al., Laboratory observation of dew formation at an early stage of atmospheric corrosion of metals. *Corrosion Science* **2002**, *44* (1), 163-170.
54. Watanabe, M., et al., Analysis of Tarnish Films on Copper Exposed in Hot Spring Area. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (3), B97-B102.
55. Picciochi, R., et al., The initial stages of the atmospheric corrosion of copper at an urban atmosphere. *Portugaliae Electrochimica Acta* **2002**, *20* (2), 77-87.
56. Watanabe, M., et al., Differences between corrosion products formed on copper exposed in Tokyo in summer and winter. *Corrosion Science* **2003**, *45* (7), 1439-1453.
57. Nassau, K., et al., The characterization of patina components by X ray diffraction and evolved gas analysis.pdf>. *Corrosion Science* **1987**, *27* (7), 669-684.
58. Tylecote, R. F., The effect of soil conditions on the long-term corrosion of buried tin-bronzes and copper. *Journal of Archaeological Science* **1979**, *6* (4), 345-368.
59. Savada, M., Coposition and corrosion of ancient bronzes. Variation of the contents in the main elements between the corrosion layer and the basis alloy. *Nara Kokuritsu bunkazai Kankyusho 30th Antiverasary Bull* **1983**, 1221-1232.
60. Scott, D. A., Periodic corrosion phenomena in bronze antiquities. *Studies in Conservation* **1985**, *30* (2), 49-57.
61. Robbiola, L., et al., Etude de la corrosion de bronzes archeologiques du Fort-Harrouard: alteration externeet mecanisme d'alteration stratifiee. *Studies in Conservation* **1988**, *33* (4), 205-215.
62. Costa, J. M., *Progress in the understanding and prevention of corrosion*. I. Inst. of Materials: 1993.
63. Taylor, R. J.; MacLeod, I. D., Corrosion of Bronzes on Shipwrecks. *Corrosion* **1985**, *41* (2), 100-104.
64. Scott, D. A., et al., *Ancient & historic metals*. The Getty conservation institute: 1991; Vol. 1, p 84.
65. Gettens, R. J., The corrosion products of an ancient Chinese bronze. *Journal of Chemical Education* **1951**, *28* (2), 67.
66. Scott, D. A., et al., *Ancient an historic metals*. The Getty consrvation institute: 1994; Vol. 1.
67. Couture-Rigert, D. E., et al., An investigation into the cause of corrosion on indoor bronze sculpture. *Studies in Conservation* **2012**, *57* (3), 142-163.
68. Robbiola, L., et al. In *New model of outdoor bronze corrosion and its implications for conservation*, ICOM Committee for Conservation tenth triennial meeting, Washington DC, United States, 1993-08-22; Washington DC, United States, 1993; pp 796-802.
69. Bracci, S., et al., A multi-analytical approach to monitor three outdoor contemporary artworks at the Gori Collection (Fattoria di Celle, Santomato, Pistoia, Italy). *Microchemical Journal* **2016**, *124*, 878-888.
70. Chiavari, C., et al., Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (27), 7760-7769.

71. Knotková, D., et al., Transformace vrstev umělé zelené patiny. Sborník konference AKI-Koroze a protikorozní ochrana kovů, Pelhřimov 2001, 10.
72. Watanabe, M., et al., Evolution of patinas on copper exposed in a suburban area. *Corrosion Science* **2007**, *49* (2), 766-780.
73. Núñez, L., et al., Corrosion of copper in seawater and its aerosols in a tropical island. *Corrosion Science* **2005**, *47* (2), 461-484.
74. Zhang, X., et al., Determination of instantaneous corrosion rates and runoff rates of copper from naturally patinated copper during continuous rain events. *Corrosion Science* **2002**, *44*, 21.
75. Sandberg, J., et al., Corrosion-induced copper runoff from naturally and pre-patinated copper in a marine environment. *Corrosion Science* **2006**, *48* (12), 4316-4338.
76. Robbiola, L., et al., Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys. *Corrosion Science* **1998**, *40* (12), 29.
77. Souissi, N., et al., Comparaison between archaeological and artificially aged bronze interfaces. *Materials and Corrosion* **2006**, *57* (10), 794-799.
78. Hernández, R. d. P. B., et al., Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (7), 2801-2814.
79. Bendezú, R. d. P., et al., EIS and Microstructural Characterization of Artificial Nitrate Patina Layers Produced. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2007**, *18* (1), 13.
80. López-Delgado, A., et al., Influence of acetic and formic vapours on patinated artistic bronze. *Journal of materials science letters* **1997**, *19*, 4.
81. Rahmouni, K., et al., Protection of ancient and historic bronzes by triazole derivatives. *Electrochimica Acta* **2009**, *54* (22), 5206-5215.
82. Robbiola, L., et al., New insight into the nature and properties of pale green surfaces of outdoor bronze monuments. *Applied Physics A* **2008**, *92* (1), 161-169.
83. Serghini-Idrissi, M., et al., Electrochemical and spectroscopic characterizations of patinas formed on an archaeological bronze coin. *Electrochimica Acta* **2005**, *50* (24), 4699-4709.
84. Chiavari, C., et al., Atmospheric corrosion of fire-gilded bronze: corrosion and corrosion protection during accelerated ageing tests. *Corrosion Science* **2015**, *100*, 435-447.
85. de la Roja, J. M., et al., Application of Raman microscopy to the characterization of different verdigris variants obtained using recipes from old treatises. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2007**, *68* (4), 1120-5.
86. Frost, R. L., et al., Raman spectroscopy of the copper chloride minerals nantokite, eriochalcite and claringbullite – implications for copper corrosion. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte* **2003**, *2003* (10), 433-445.
87. Frost, R. L., et al., Raman spectroscopy of gerhardtite at 298 and 77 K. *Journal of Raman Spectroscopy* **2004**, *35* (11), 991-996.
88. Frost, R. L., Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2003**, *59* (6), 1195-1204.
89. Hayez, V., et al., Micro Raman spectroscopy used for the study of corrosion products on copper alloys: study of the chemical composition of artificial patinas used for restoration purposes. *Analyst* **2005**, *130* (4), 550-6.
90. Ropret, P.; Kosec, T., Raman investigation of artificial patinas on recent bronze - Part I: climatic chamber exposure. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *43* (11), 1578-1586.
91. Fitzgerald, K. P., et al., Chemistry of copper patination. *Corrosion Science* **1998**, *40* (12), 2029-2050.