www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 61, 1, (2009), 62-65

Zastosowanie spektroskopii FTIR do badania degradacji materiałów ceramicznych w obiektach zabytkowych

Czesława Paluszkiewicz, Elżbieta Długoń, Aldona Boruch, Agnieszka Śmiałek

Akademia Górniczo-Hutnicza. Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych, Kraków
e-mail: ucpalusz@cyf-kr.edu.pl

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było scharakteryzowanie metodą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) zmian degradacyjnych jakim ulegają materiały zabytkowe, ze szczególnym uwzględnieniem ceramiki budowlanej. Analizie poddano patyny powstałe na zabytkowych nagrobkach z wapienia i piaskowca. Badano efekty deformacji zabytkowych witraży. Ponadto przedstawiono wyniki symulacji korozji materiałów ceramicznych powstałej w warunkach laboratoryjnych. Pomiary FTIR wykonano w zakresie 400-4000cm^{-1}. Otrzymane wyniki analiz FTIR potwierdzono badaniami mikroskopii skaningowej (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDX).
Słowa kluczowe: spektroskopia FTIR, materiały budowlane, zabytek, degradacja

FTIR SPECTROSCOPY APPLICATION TO STUDY DEGRADATION OF CERAMIC MATERIALS IN HISTORICAL OBJECTS

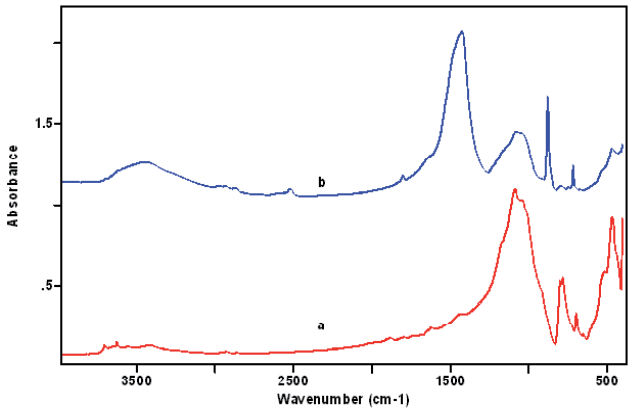
The aim of the work was to characterize degradation of historical materials, particularly the building ceramics, by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Patina formed on historical limestone and sandstone tombs was subjected to the analysis. The effects of deformation of the historical stained-glass windows were also studied. Corrosion of the ceramic materials was also simulated in the laboratory conditions. The FTIR measurements were performed in the 400-4000 cm^{-1} range. The FTIR results have been confirmed by scanning electron microscopy (SEM) combined with X-ray microanalysis (EDX).
Keywords: FTIR spectroscopy, Building materials, Historic monument, Degradation

Wprowadzenie

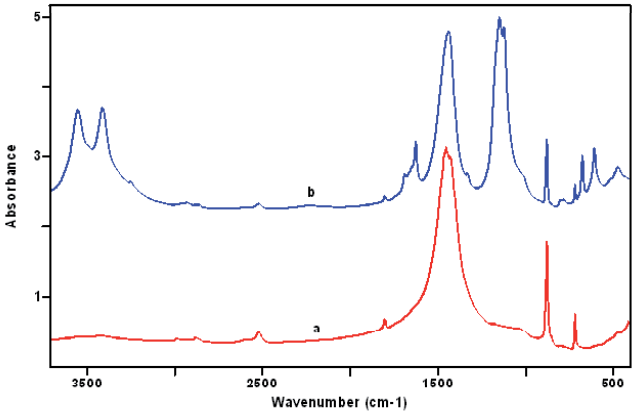
Stan zachowania większości obiektów zabytkowych w Polsce należy uznać za alarmujący lub wręcz katastrofalny. Rzadko stosuje się metody ich profilaktycznej konserwacji, bądź nie doceniając tego zagadnienia, bądź z uwagi na brak odpowiednich funduszy. W rezultacie obiekty zabytkowe ulegają daleko idącemu zniszczeniu. Z reguły dopiero destrukty poddawane są radykalnym zabiegom konserwatorskim. Zdarza się, że wadliwie wykonana konserwacja bywa również przyczyną nieodwracalnego zniszczenia zabytku. Zachowanie dóbr kultury może być efektywne tylko dzięki współpracy wielu dyscyplin naukowych. Renowacja zabytków musi być poprzedzona przeprowadzeniem odpowiednich badań laboratoryjnych zakończonych postawieniem diagnozy, zgodnie z którą należy wykonywać proces konserwacji. Metoda spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) należy do metod analitycznych, które umożliwiają szybką diagnostykę małej ilości (<1 mg) produktów powstałych w wyniku degradacji materiałów [1-4]. W prezentowanej pracy badano próbki pobrane ze starych pomników wykonanych z wapieni lub piaskowca, znajdujących się na cmentarzach w Bochni i Brzesku. Analizowano również produkty powstałe w wyniku symulacji korozji w warunkach laboratoryjnych materiałów ceramicznych. Pomiary FTIR badanych materiałów wykonano techniką transmisyjną w zakresie 400-4000 cm^{-1} ze zdolnością rozdzielczą 4 cm^{-1}. Otrzymane wyniki analiz FTIR potwierdzono badaniami mikroskopii skaningowej (SEM) z mikroanalizą rentgenowską (EDX).

Badania i wyniki

Analizie FTIR poddano podłoża i patyny powstałe na zabytkowych nagrobkach. Rysunek 1 ilustruje widma materiału pobranego z pomnika wykonanego z piaskowca. Rysunek 1a przedstawia widmo podłoża a rysunek 1b widmo powstałej patyny węglanowej, o czym świadczą pasma związane z drganiami anionu węglanowego - kalcytu $CaCO_3$ ok. 1453 cm^{-1} oraz 875 i 713 cm^{-1}. Jednocześnie można zauważyć zmniejszenie intensywności pasm charakterystycznych dla piaskowca pochodzących od drgań SiO_2 tj. 1083 cm^{-1}, dubletu 779 i 797 cm^{-1} i 460 cm^{-1} [5-7].



Rys. 1. Widma FTIR patyny węglanowej: a) z piaskowca, b) z zabytkowego nagrobka
Fig. 1. FTIR spectra of carbonate patina: a) sandstone, b) historic tombstone

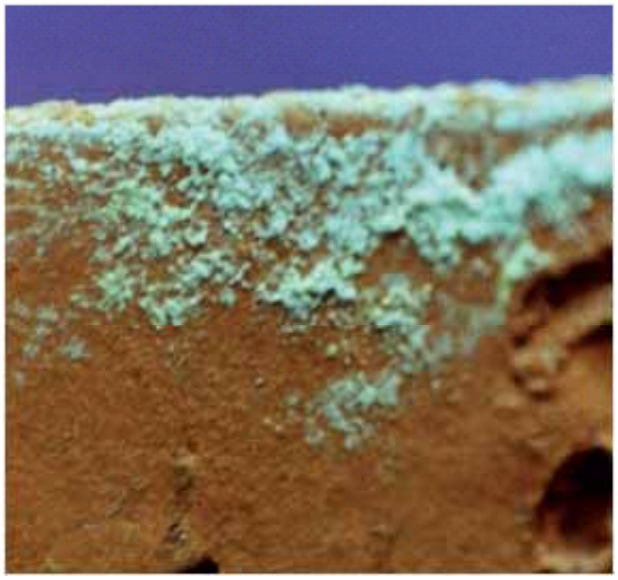


Rys. 2. Widma FTIR patyny siarczanowej: a) z wapienia, b) z zabytkowego nagrobka.
Fig. 2. FTIR spectra of sulphate patina: a) limestone, b) historic tombstone

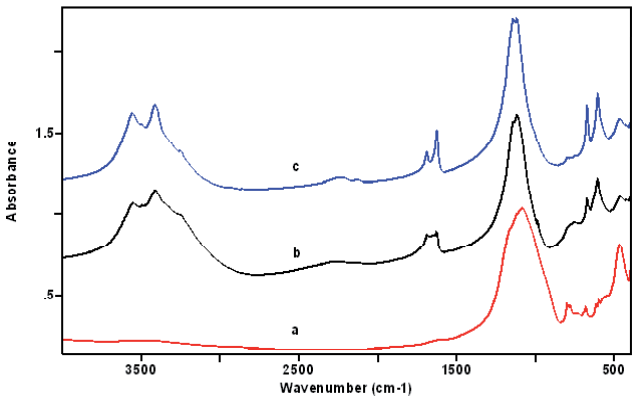
Na rysunku 2 przedstawiono widma materiału pobranego z nagrobka wykonanego z wapienia. Widoczne są pasma pochodzące od drgań anionu węglanowego w $CaCO_3$ będącego głównym składnikiem wapienia (Rys. 2a). Powstała patyna na tym pomniku jest wynikiem korozji siarczanowej, co ilustruje widmo przedstawione na rysunku 2b. Świadczą o tym pasma 1120 cm^{-1} i 1010 cm^{-1} oraz 679cm^{-1}, 667 cm^{-1}, 466 cm^{-1}, które można przypisać drganiom anionu siarczanowego. Równocześnie dublet pasm w zakresie drgań rozciągających OH tj. 3407 cm^{-1} i 3547 cm^{-1} wskazuje na utworzenie w powstałej patynie gipsu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Badania SEM i mikroanalizy rentgenowskiej (EDX) potwierdzają interpretację widm w zakresie podczerwieni.

Badania korozji cegieł

W warunkach laboratoryjnych przeprowadzono symulacje korozji cegieł. Wg normy PN-70/B-12016 kształtki cegieł umieszczono w wodzie. Powierzchnię wody zakryto parafiną. Woda spowodowała wypłukanie i krystalizację soli na powierzchni cegły, co ilustruje rysunek 3. Widma FTIR przedstawione na rysunkach 4b i 4c powstałej soli wskazują na obecność gipsu ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) w porównaniu do widma części cegły nieskorodowanej, w której dominują pasma SiO_2 kwarcu tj. 1100 cm^{-1} i 460 cm^{-1} oraz dubletu pasm analitycznych 780 i 800 cm^{-1} (Rys. 4a). Badania SEM i EDX



Rys. 3. Zdjęcie analizowanej cegły wraz z białym osadem powstałym po symulacji korozyjnej.
Fig. 3. Picture of the analysed brick together with the white deposit which arose due to the corrosive symulation



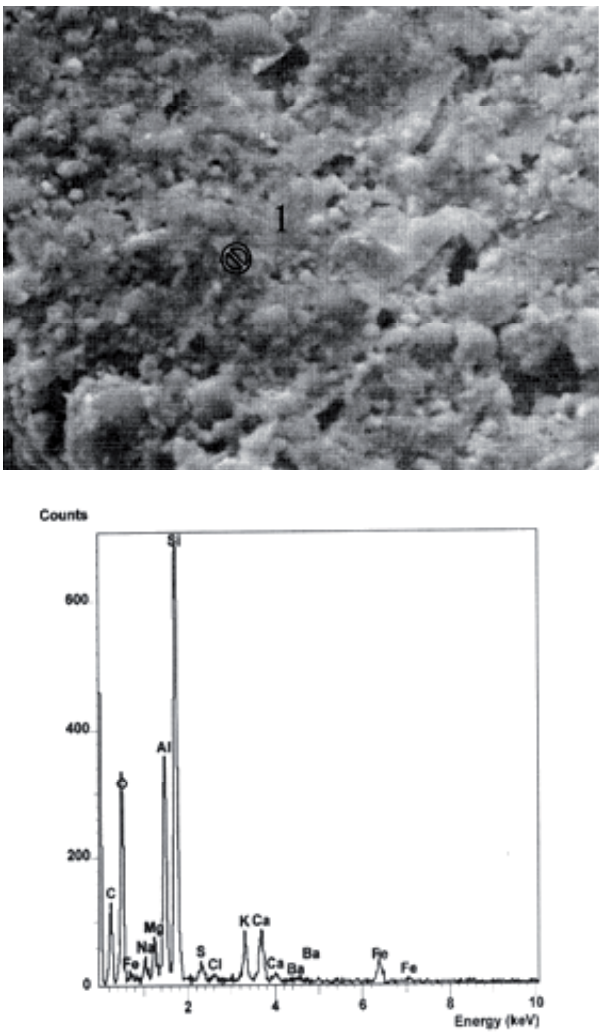
Rys. 4. Widma FTIR cegły skorodowanej w warunkach laboratoryjnych: a) wyjściowa powierzchnia, b) i c) osad powstały na powierzchni cegły
Fig. 4. FTIR spectra of the laboratory corroded brick: a) original surface, b) and c) deposit arisen on the brick surface

przedstawione na rysunkach 5 i 6 potwierdzają analizę widm FTIR. Pomiary EDX części skorodowanej wskazują na dużą zawartość siarki i wapnia (Rys. 6) w porównaniu do części nieskorodowanej (Rys. 5), gdzie widoczne są intensywne piki krzemu i glinu.

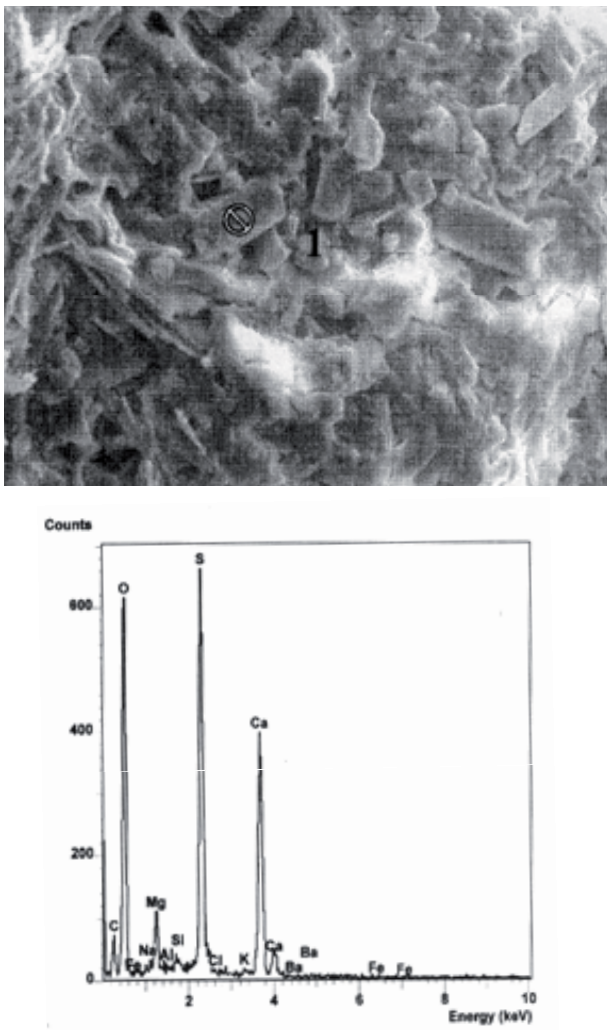
Symulacja oddziaływania pyłu cementowego na szkło płaskie

Podobną symulację korozyjną przeprowadzono dla krzemionkowego szkła płaskiego (Rys. 7). Próbki szkła pokryte warstwą cementu skrapiano wodą i przetrzymywano w temp 80°C przez 20 minut. Proces powtarzano wielokrotnie do 50 cykli nawilżania i suszenia. Po procesie szkło przemyto wodą co uwidoczniło skorodowaną powierzchnię, którą poddano analizie FTIR. Dla porównania wykonano analizy samego cementu po analogicznych cyklach nawilżania.

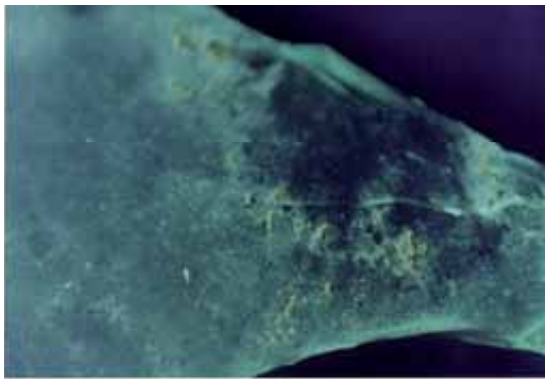
Rysunek 8 przedstawia widma czystego szkła oraz cementu użytego w procesie symulacji korozji. Pasma 923



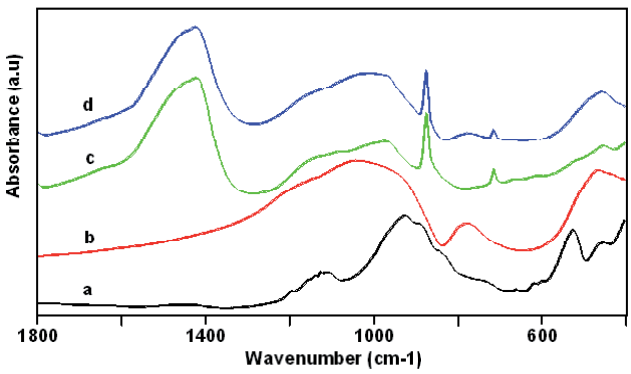
Rys. 5. Obraz SEM (powiększenie 1000x) i analiza EDX cegły nieskorodowanej
Fig. 5. SEM image and EDX analysis of the non-corroded brick



Rys. 6. Obraz SEM (powiększenie 1000x) i analiza EDX cegły skorodowanej
Fig. 6. SEM image and EDX analysis of the corroded brick



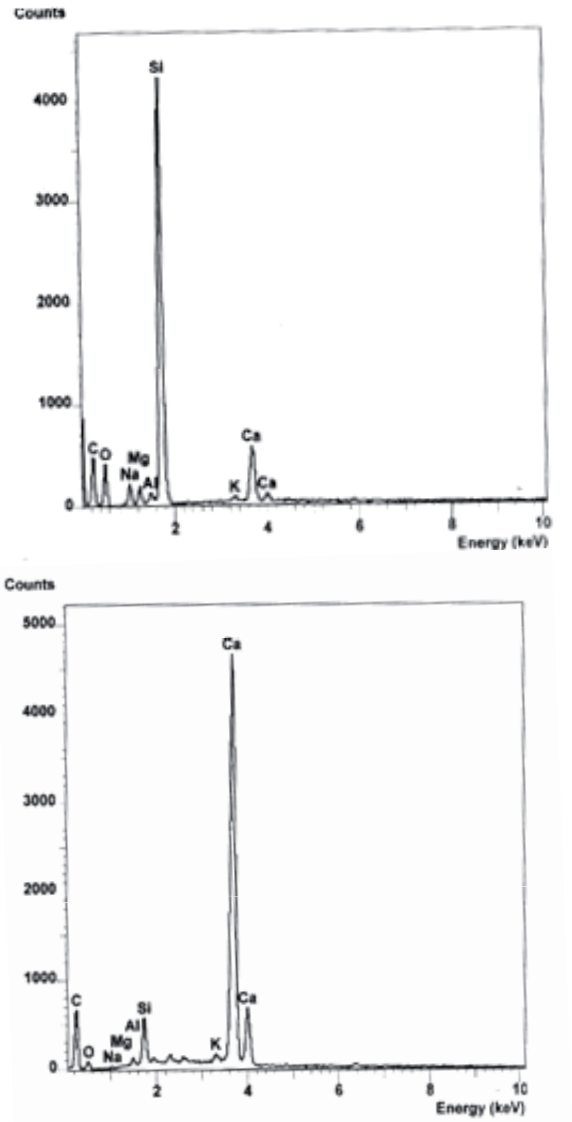
Rys. 7. Zdjęcie analizowanego skorodowanego szkła powstałego po symulacji korozyjnej
Fig. 7. Picture of the analysed corroded glass resulted from the corrosive simulation



Rys. 8. Widma FTIR: a) cement przed symulacją korozyjną, b) szkło przed symulacją korozyjną, c) cement po symulacji korozyjnej, d) szkło po symulacji korozyjnej
Fig. 8. FTIR spectra: a) cement before corrosive simulation, b) glass before corrosive simulation, c) cement after corrosive simulation, d) glass after corrosive simulation,

cm^{-1}, 524 cm^{-1} i 450 cm^{-1} przypisywane są alitowi C_3S jednej z faz klinkieru portlandzkiego (Rys. 8a) [8,9]. Pasma ok. 1080 cm^{-1}, 770 cm^{-1} oraz 460 cm^{-1} są charakterystyczne dla widma szkła (Rys. 8b) W wyniku procesu degradacji intensywność wymienionych wyżej pasm zmniejsza się (Rys. 8c i d), natomiast uwidaczniają się pasma powstałego kalcytu. Świadczą o tym pasma 1450 cm^{-1} i 873 cm^{-1} oraz 713 cm^{-1}, które można przypisać drganiom anionu węglanowego. Badania SEM i mikroanalizy rentgenowskiej (EDX) potwierdzają interpretację widm w zakresie podczerwieni (Rys. 9). Obserwuje się zmniejszenie intensywności piku od Si a zwiększenie intensywności piku Ca w analizie EDX części skorodowanej (Rys. 9b) w porównaniu do analizy części nieskorodowanej szkła (Rys. 9a).

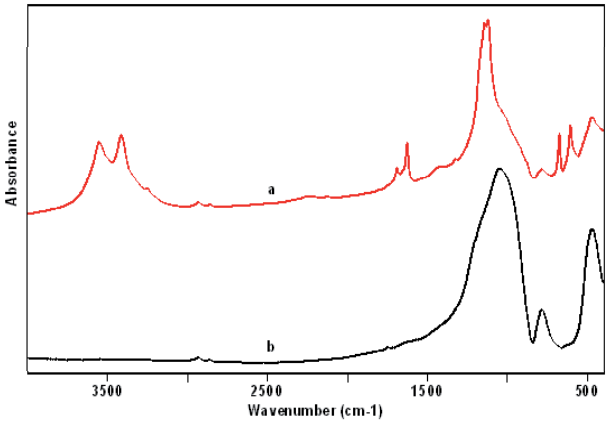
Przykładowa analiza FTIR skorodowanych szkieł witrażowych została przedstawiona na rysunku 10. Badano



Rys. 9. Analiza EDX szkła a - wyjściowego, b – po 50 cyklach korodowania
Fig. 9. EDX analysis of glass: a) original, b) after 50 cycles of corroding

witraże z kościoła we Fromborku. Rysunek 10 ilustruje cześć skorodowaną szkła przed oczyszczeniem (Rys. 10a) i po oczyszczeniu (Rys. 10b). Widmo części skorodowanej wskazuje na obecność gipsu z charakterystycznymi pasmami anionu siarczanowego 1120 cm^{-1} i 1010 cm^{-1} oraz 679 cm^{-1}, 667 cm^{-1}, 466 cm^{-1}, i wody ok. 3407 cm^{-1} i 3547 cm^{-1} [10]. Widmo czystego szkła przedstawione na rysunku 10a ilustruje jedynie pasma charakterystyczne dla amorficznego szkła związane z drganiami Si-O ok. 1100 cm^{-1}, 790 cm^{-1}, 460 cm^{-1}.

Przedstawione przykłady zastosowań metody spektroskopii w podczerwieni do analizy materiałów ceramicznych i produktów ich degradacji, pod wpływem środowiska naturalnego i sztucznego, potwierdzają przydatność jej jako metody analitycznej. Metoda ta pozwala na szybką diagnostykę małej ilości materiału oraz ocenę produktów korozji. Wyniki badań mogą przyczynić się do oceny stopnia zniszczenia zabytkowego badanego materiału a także do jego prawidłowej konserwacji.



Rys. 10. Widma FTIR: a) szkło witrażowego, b) nalot powstały w wyniku korozji
Fig. 10. FTIR spectra: a) stained glass, b) efflorescence resulted from corrosion

Literatura

[1] Stoch A., Paluszkiewicz C., Węglowska J.: Proc. VI Int. Conf. on Non destructive testing and microanalysis for diagnostics and conservation of Cultural and Environmental Heritage art 99" Rzym 15-20.V.99, 1 (1999).633-643.
[2] Pérez-Alonso M.; Castro K.; Álvarez M.; Madariaga J.M.: Analytica Chimica Acta: 524 (004) 379-389.
[3] Biscontin G., Birelli M.P., Zendri E.: Journal of Cultural Heritage 3 (2002) 31-37.
[4] Cardiano P., Ponterio R.C., Sergi S., Lo Schiavo S., Piraino P.: Polymer 46 (2005) 1857-1864.
[5] Böke H., Akkurt S., Özdemir S., Göktürk E. H., Caner S., Emine N,: Materials Letters 58 (2004) 723-726.
[6] Vagenas N.V., Gatsouli A., KontoyannisC.G.: Talanta 59 (2003) 831 – 836.
[7] Trezza M.A., Lavat A.E.: Cement and Concrete Research, 31, (2001), 869-872.
[8] Stoch A., Paluszkiewicz C., Zdaniewicz M.: J. Molec. Structure, 511-512, (1999), 319-325.
[9] Stoch A., Długoń E., Paluszkiewicz C., Szklorz M., Litwic I.: Pysz S.: Proc. I Konf. Biomateriały, Materiały w Ochronie Zdrowia i Środowiska ; 5-7 Wrzesień 1994 Kraków, Biuletyn Prace Komisji Nauk Ceramicznych PAN CERAMIKA, 46, (1994), 256-261.
[10] Greiner-Wronowa E., Paluszkiewicz C., Stoch L.: J. Molec. Structure, 511-512, (1999), 199-204.