

Negativní vliv atmosférických podmínek na vybrané kovy a možnosti jejich ochrany

Šárka Msallamová

msallams@vscht.cz



VŠCHT PRAHA



**Heritage
Train**



Erasmus+



VŠCHT PRAHA

www.vscht.cz

msallams@vscht.cz



Konzervování restaurování kovových památek

- restaurování a konzervací kovových památek a archeologických nálezů
- průzkum a určování příčin degradace kovových památek (korozní i strukturní)
- materiálový průzkum
- monitoring prostředí
- zlepšování podmínek ochrany a uložení kovových památek daných prostředích

Železo

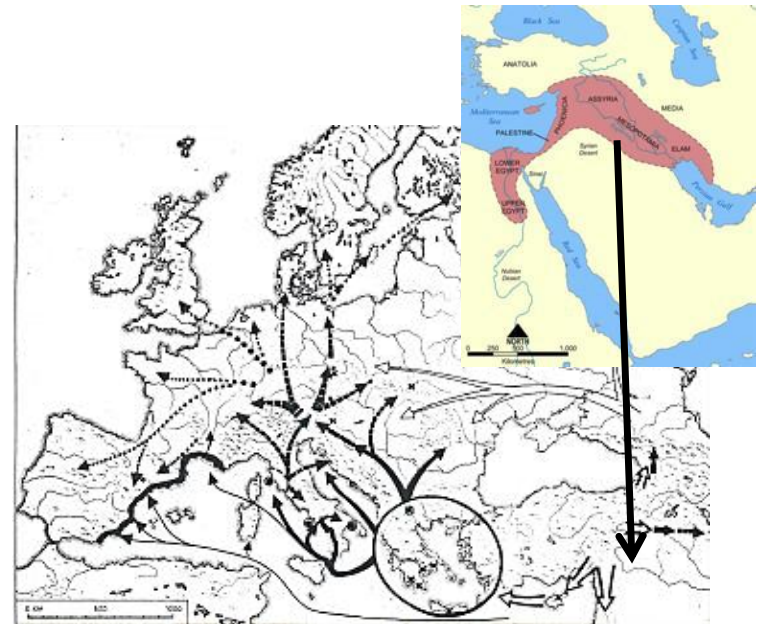
- známo od 4000 př.n.l.
- meteoritické FeNi - Widmanstattenova struktura
- telurické Fe (Ni 2 %) obsaženo v čedičích
- zpracováváno za studena tepáním
- první metalurgické zpracování železných rud Chetitě 2000 př.n.l.
 - v Evropě po roce 1000 př.n.l.



*meteoritické železo
2500 př.n.l. - hrob
krále Meskalamšara
z Uru*



*metalurgicky
zpracované železo
1500 př.n.l., Gánovce*



bod tání: 1538 °C hustota: 7,86 g/cm³ ; α Fe struktura: kubická prostorově centrovaná;
 γ Fe struktura: kubická prostorově centrovaná



Hematit, Fe_2O_3 (Fe^{3+})



redukce



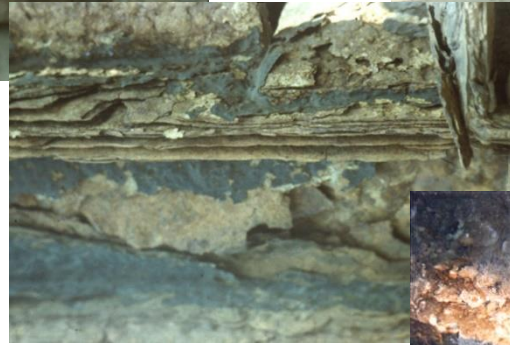
Ocel (Fe^0)



oxidace



„Rez“, např. Fe_2O_3 (Fe^{3+})



bod tání: 1085 °C

hustota: 8,94 g/cm³

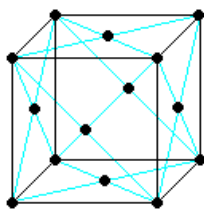
struktura: kubická plošně centrovaná

Měď



Mechanické vlastnosti:

- těžký, kujný kov
- nejmenší elektrický odpor
- největší elektrická a tepelná vodivost ze všech obecných kovů
- velmi dobrá korozní odolnost v atmosféře
- Tvrdost Cu > Ag > Sn > Pb = Au



Možné příměsové prvky z rud:

< 1 % Au, Ag, Ni, Pb, Sb, As,
Fe, Zn

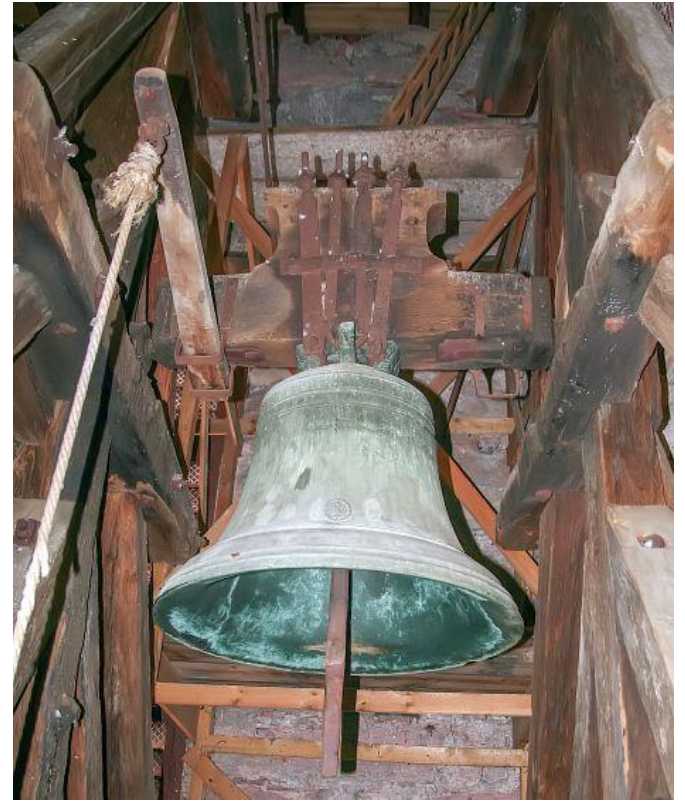


Využití měděných slitin v současnosti

- elektrotechnický, strojní a chemický průmysl
 - dráty, vodiče, kontakty trubky, plechy
- lodní průmysl
- stavebnictví
 - krytiny, okapové žlaby, trubky
- pokovování
- výroba hudebních nástrojů
- výroba chemických prostředků k ochraně rostlin

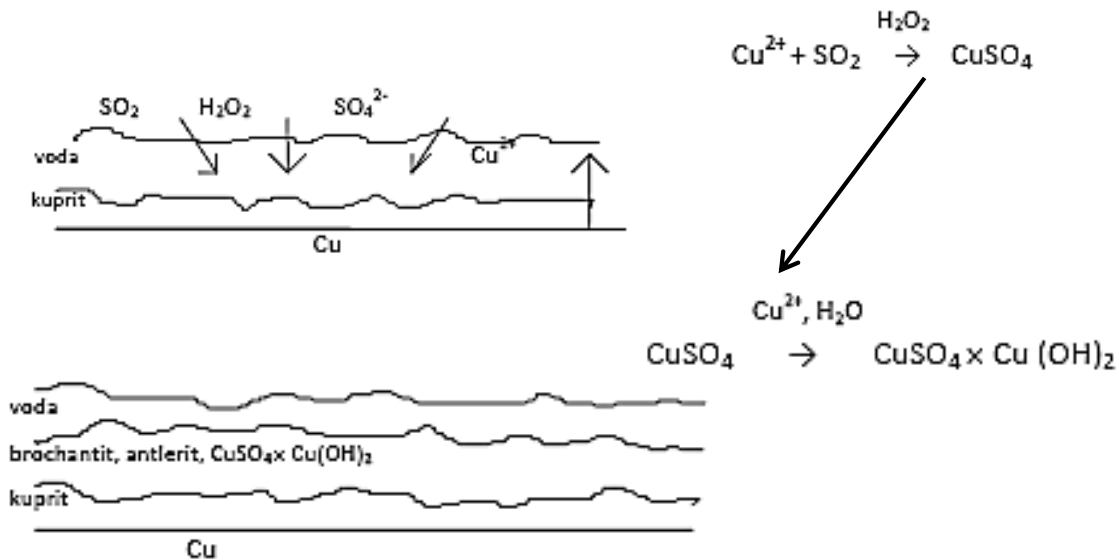
...





Měď a její korozní odolnost

- měď má velmi dobrou korozní odolnost v atmosférických podmínkách
- vlivem vzdušné vlhkosti a přítomnosti kyslíku se pokrývá vrstvou Cu_2O
- vznik patiny - ovlivněn obsahem vzdušných polutantů SO_2 , CO_2 , Cl^-
- patina na mědi má ochranný charakter



zřídka Cu_2S , mravenčany, šťavelany

oxidy

- kuprit Cu_2O
- tenorit CuO

sírany

- brochantit
 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
- antlerit $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$
- posnjakit
 $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

chloridy

- atakamit $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

uhličitany

- malachit $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
- azurit $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$

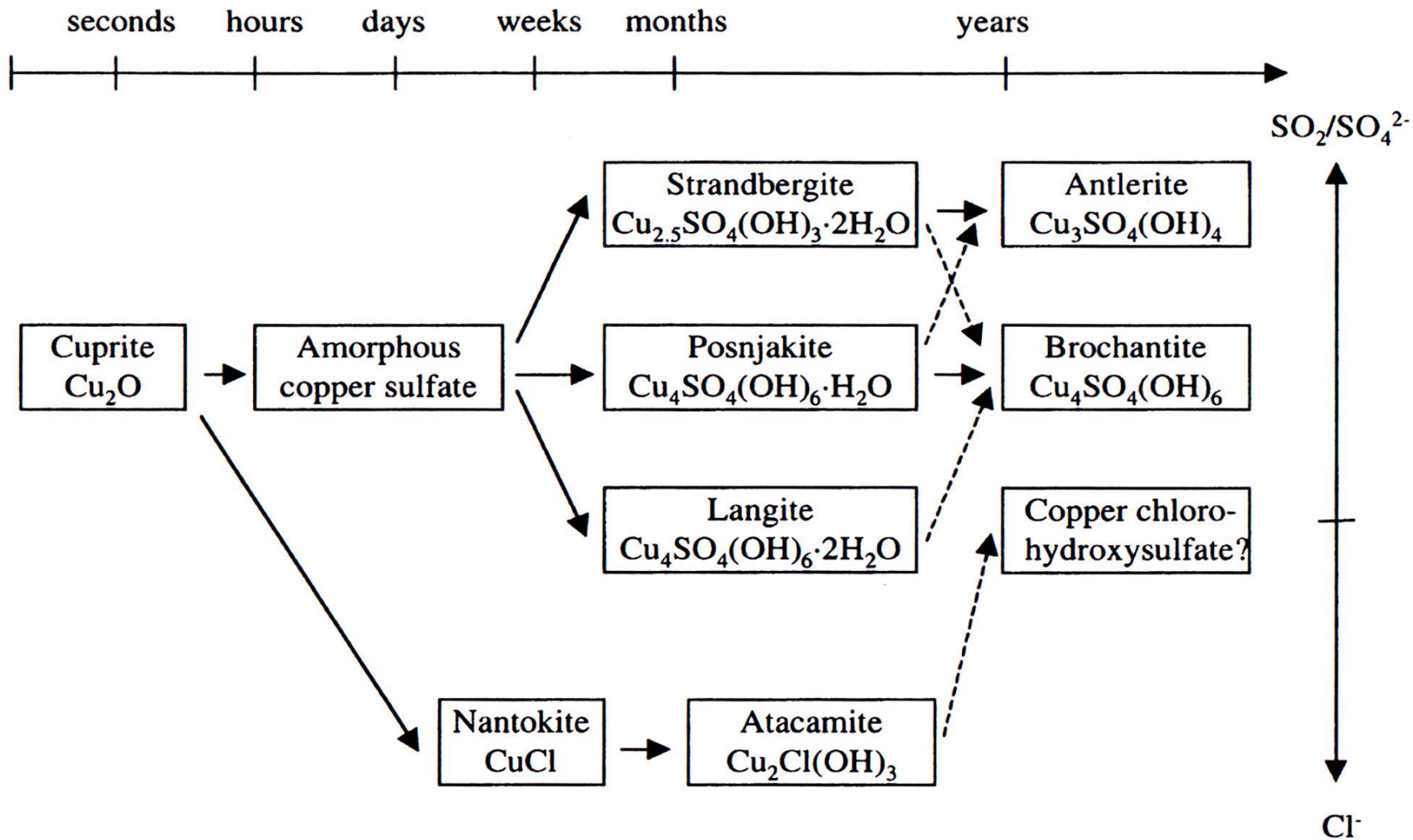


Schéma časového vývoje zbarvení povrchu mědi v současných podmínkách znečištění ovzduší

(0, 4, 8 měsíců, 1, 2, 3 roky)

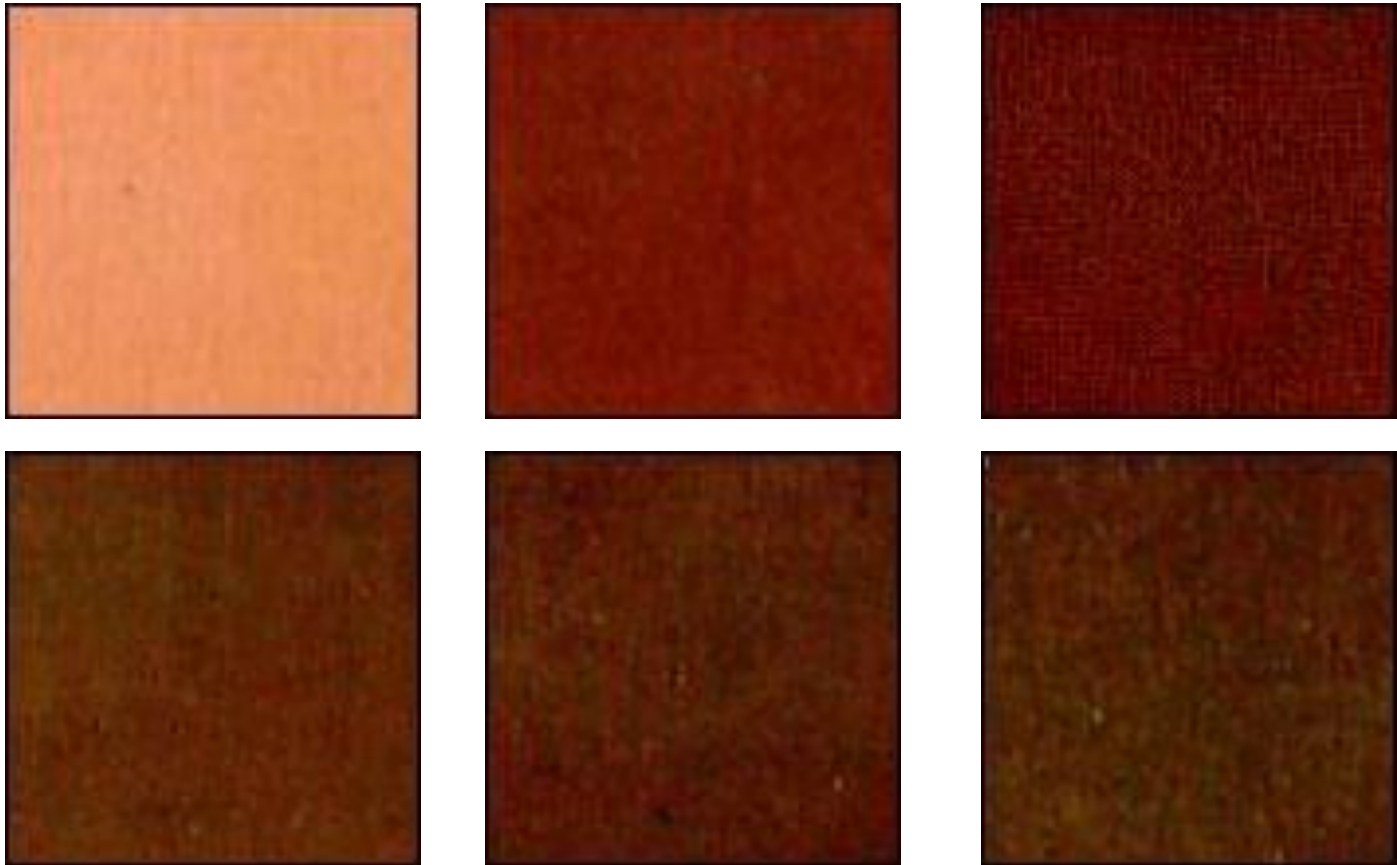
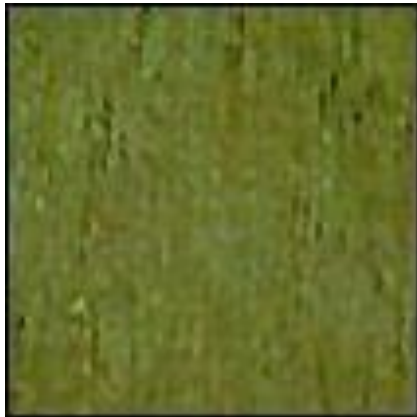
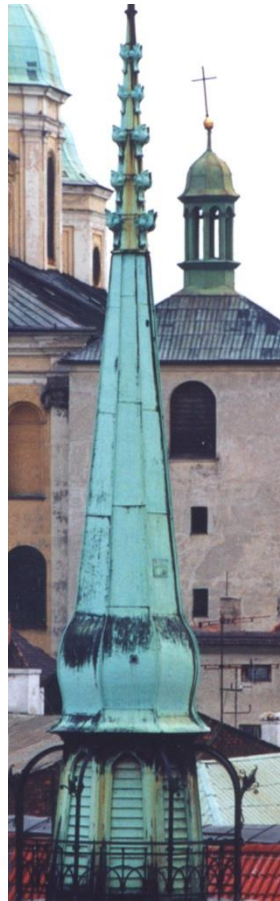


Schéma časového vývoje zbarvení povrchu mědi v současných podmínkách znečištění ovzduší

(4, 5, 7, 10, 15, 25-30 let)



Zvláštnosti a vady patin

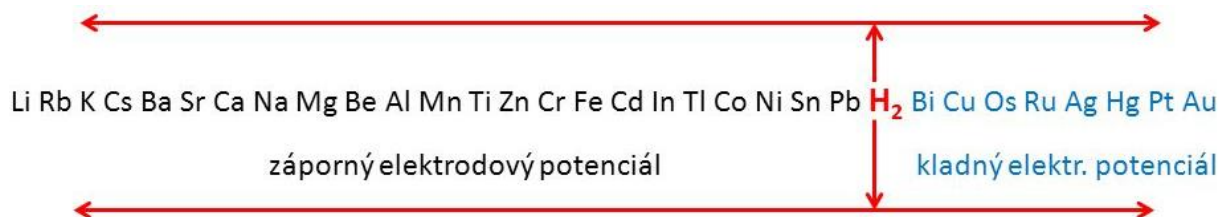
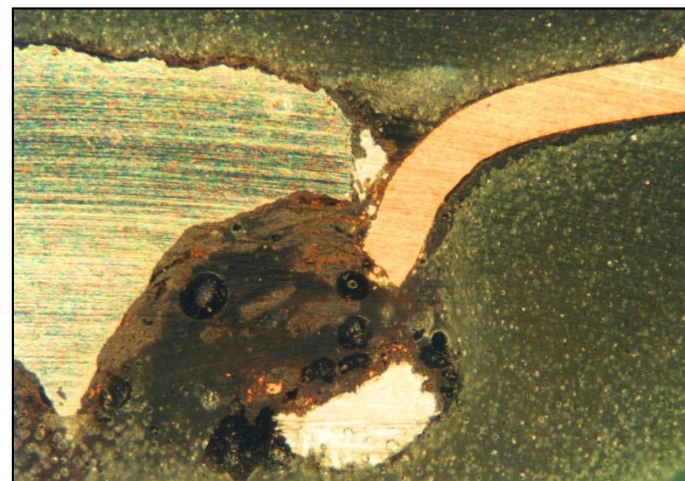


Koroze mědi ve vnitřním prostředí

- vlivem vzdušné vlhkosti a přítomnosti kyslíku se pokrývá vrstvou Cu_2O
- v přítomnosti H_2S , COS nebo S - vznik nesouvislé vrstvy Cu_2S (černý)
- otisky prstů na leštěných površích - vysoký obsah Cl^-
- přednostní vznik tmavých zelených skvrn
- těkavé organické látky (kyselina mravenčí, octová atd.)



Galvanická koroze



Slitina cínu s mědí - bronz

Počátek doby bronzové 3500 př.n.l. Přední východ

- tvářený bronz obsah Sn < 14 hm. %
- litý bronz obsah Sn > 10 hm.% < 27 hm. %
- zvonovina obsah Sn kolem 22 hm.%

Využití bronzu:

historie

- šperky, obřadní nádoby, sochy
- nástroje např. sekery, dýky, srpy...

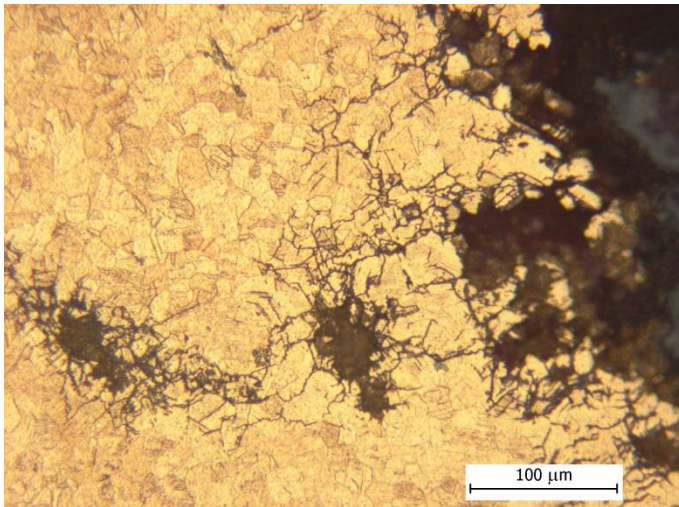
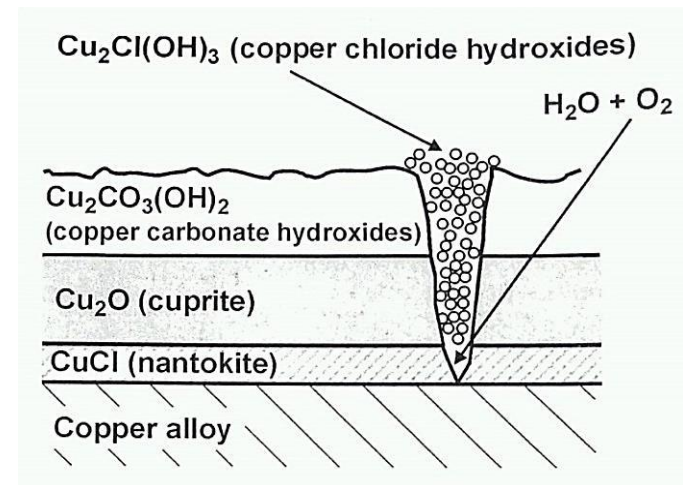
současnost

- zvony, sochy, dekorativní předměty, dráty (kytarové struny), plechy...



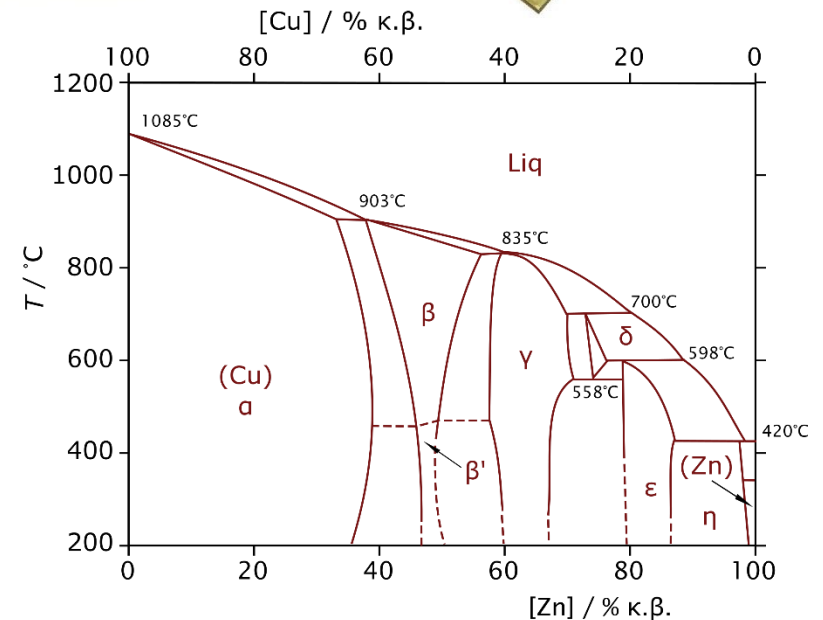
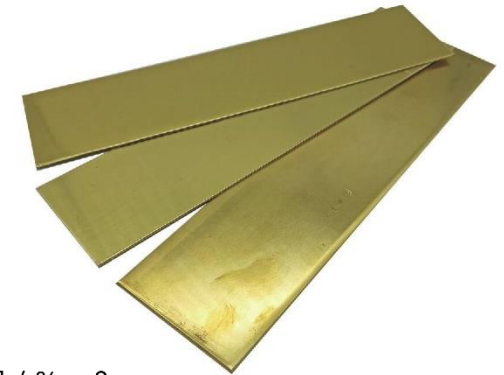
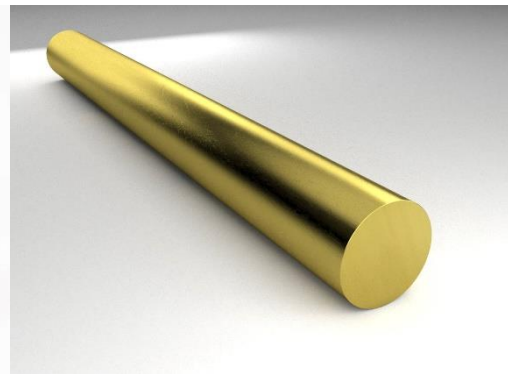
Koroze archeologických nálezů z měděných slitin nemoc bronzu

- korozní poškození archeologických bronzových nálezů po jejich vyzvednutí z půdy
- $6 \text{ CuCl} + 1\frac{1}{2} \text{ O}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ Cu}_2\text{Cl(OH)}_3 + 2 \text{ Cu}^{2+} + 4 \text{ Cl}^-$
- bazické chloridy mědi - mají větší objem
- - vnitřní pnutí v bronzové matici
- - vznik trhlin a možný rozpad kovové na jednotlivé fragmenty



Slitina zinku s mědí - mosaz

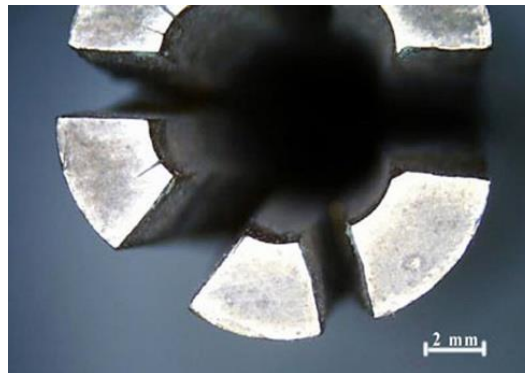
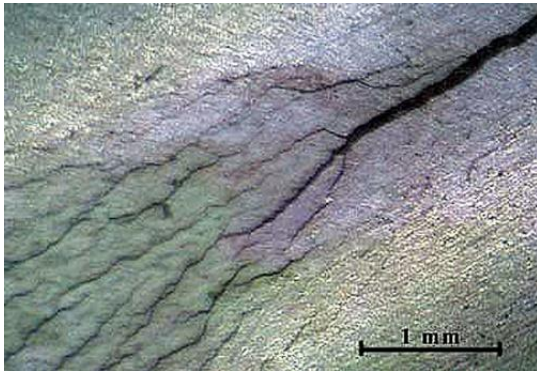
- Tombak obsah Cu > 80 hm. %
- Mosaz jednofázová, obsah Zn cca do 38 hm. % Zn
- Pagfong (Alpaka, Bíla mosaz ...) Cu 45-70 hm. %, Ni 5-30 hm. %, Zn 8-45 hm. %
- ...



Praskání mosazi



NH_3
amonné ionty
aminy v H_2O ,
voda, vlhkost
roztoky dusičnanů
rozotky některých síranů

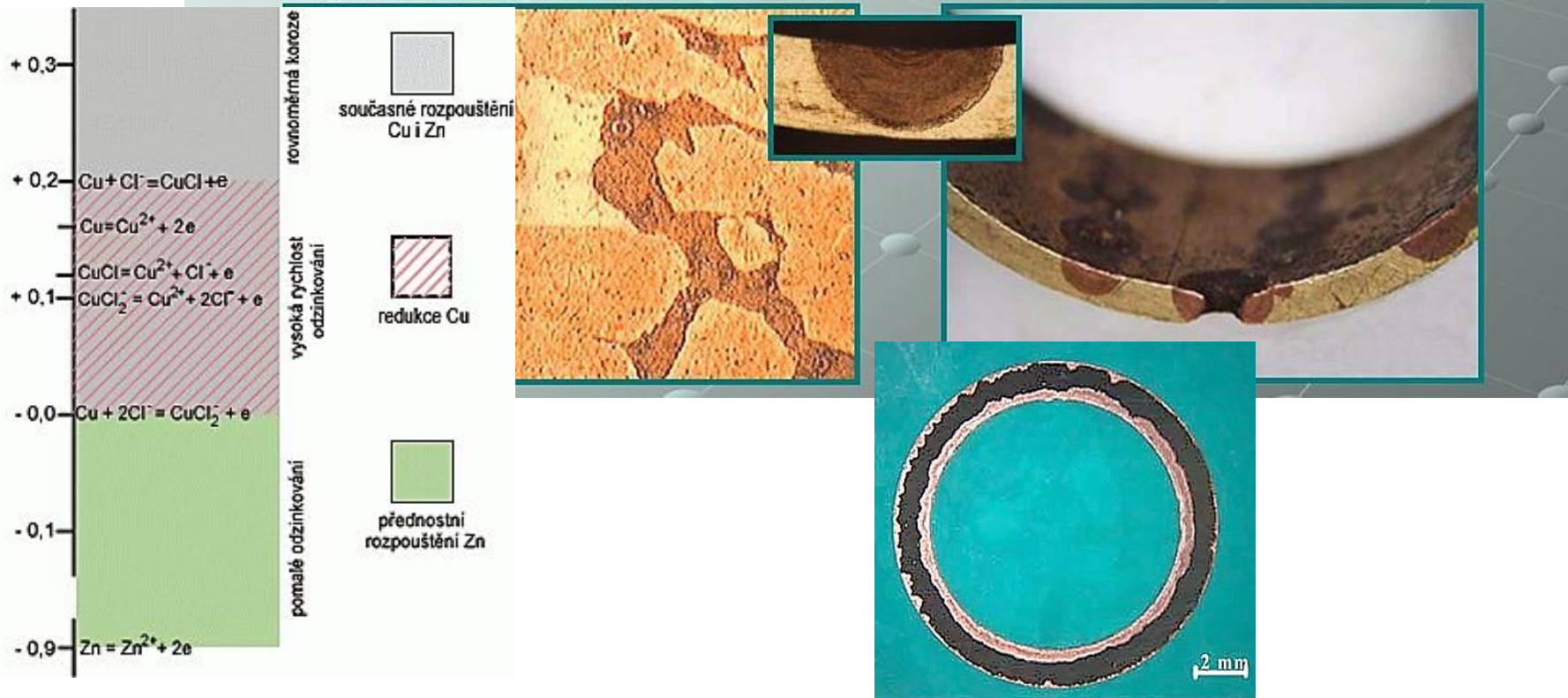


vnitřní pnutí (válcování) + NH_3
interkrystalicky, transkrystalicky

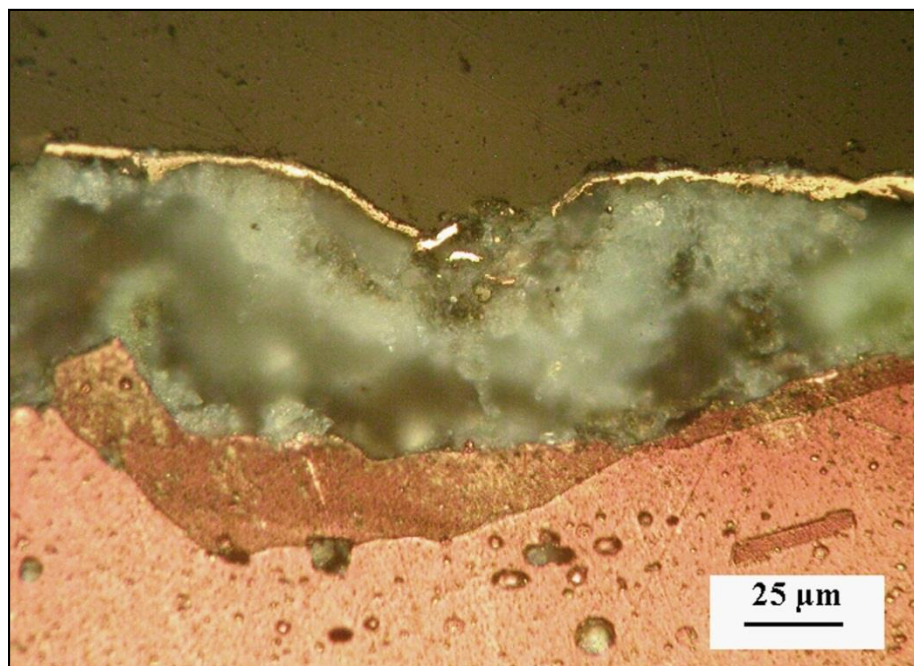
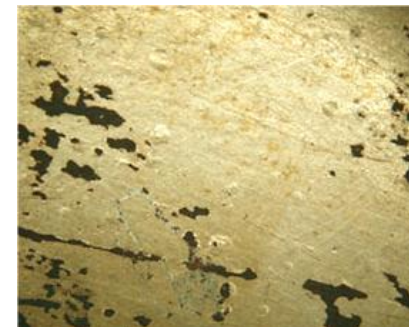
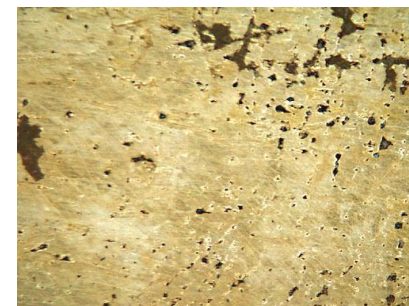


Selektivní koroze

- Při selektivní korozi dochází korozními procesy k odstranění jedné složky slitiny,
- typickým představitelem tohoto druhu koroze je odzinkování mosazí, kdy část původního materiálu slitiny mědi a zinku se přemění na houbovitou měď, dochází k tomu buď v celé vrstvě u povrchu nebo lokálně,
- k odzinkování jsou náchylné všechny mosazi s obsahem Zn větším než 15 %,
- odzinkování mosazí je častou příčinou selhání mosazných armatur ve vodních rozvodech.



Sloup Nejsvětější Trojice v Olomouci



Olovo

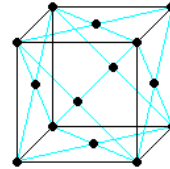
bod tání: 327 °C

hustota: 11,3 g/cm³

struktura: kubická plošně centrovaná

Mechanické vlastnosti:

- nízkotavitelný, měkký kov
- největší elektrický odpor a nejmenší pevnost ze všech kovů
- nejmenší elektrická vodivost ze všech kovů vyjma Hg
- velmi dobrá korozní odolnost v atmosféře
- nízká tvrdost < Sn



Možné příměsové prvky z rud:

< 1 % Ag, Sb, As, Cu, Sn, Fe,
Bi, Zn



Využití olova od historie do současnosti

Nejstarší nálezy olověných předmětů
Egypt, Malá Asie - 3000 př. n. l.

Antické Řecko - užité předměty,
drobné mince, psací tabulky

Starověký Řím - vodovodní zásobníky,
vodovodní rozvody, zalévání kovových
čepů kamenných bloků budov

Významná evropská naleziště
olověných rud starověku – Kypr,
Laurion, Rhodos aj.



*Olověný vodovodní rozvod
s bronzovým uzávěrem
1. stol př. n. l.*



*Mince starého Řecka
4.-1. stol př. n. l.*

5. - 6. stol n.l. spoje vitrajových oken
přibližně od 9. stol. n.l.
pečetění papežských listin, listin
byzantských císařů a rytířských řádů
střešní krytiny a ozdobné ornamenty



*Avers – apoštolové
Petr a Pavel*



*Revers – jméno papeže
a rok ověření listiny*



Avers - detail obličeje

Pergamenová listina s latinským textem

Papež Innocenc IV. oznamuje všem duchovním, že nemají právo exkomunikovat johanity, avšak své stížnosti vůči nim mají přednésti papeži.

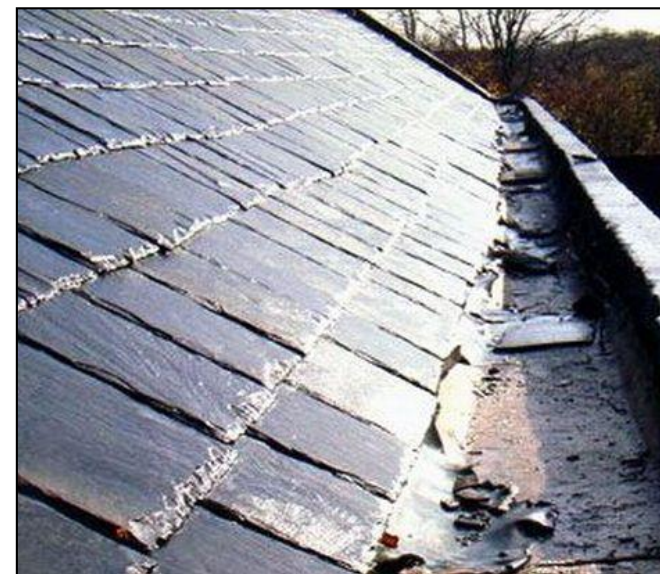
13. prosinec 1244, Lyon

Využití olova k pokovování

žárové pokovování mědi slitinou
olovo - cín (Sn 4 %)
využití pro výrobu střešních krytin
(poč. 20. stol.)



žárové pokovování oceli slitinou
olovo - cín (Sn 5 – 20 %)
využití pro výrobu střešních krytin
(18. stol.)



cín tvoří s pokovaným materiálem
intermetalické sloučenina a zlepšuje
adhezi povlaku k povrchu

Pokovování olova

Jean-Baptiste Tuby



*Bassin d'Apollon - olověná fontána
(1668) Versailles*



Flora Fountain (1672) Versailles

Zlacení

technika zlacení:

plátkové zlacení nebo nátěrem
příklad – olověné plastiky ze 17.
stol

v zahradách Versailles ve Francii

Stříbření

technika stříbření:

elektrolytické stříbření

nejčastěji používaný elektrolyt

$\text{KAg}(\text{CN})_2$

označení olověných postříbřených
předmětů EP lead

metoda známa od roku 1840

Pb_3O_4 - minium neboli suřík

suřík byl používán již ve starověkém Římě jako červený pigment
ve středověku bylo rozšířeno jeho využití při kolorování rukopisů
vzhledem k jeho schopnosti tvořit s oxidy železa velmi stabilní
olovnatany – byl suřík hojně využíván jako protikorozní nátěr
ocelových předmětů a konstrukcí

v současné době jeho využití ve světě zcela vyloučeno
pravděpodobně s jedinou
výjimkou:

*Most Golden Gate v USA
Sanfranciská zátoka*



Olovo a jeho využití při výrobě vitrají

První uzavírání okenních otvorů

- **Starověké Řecko**

Prostá obydlí

- dřevěné rámy se zvířecí
- blánou/olejované plátno

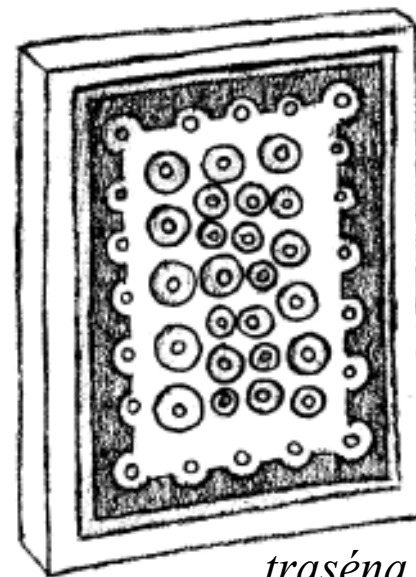
Významné stavby

- kamenné /mramorové členěné mříže
vykládané alabastrem/slídou - **trasény**
- tenké mramorové/kamenné desky - **spekulária**

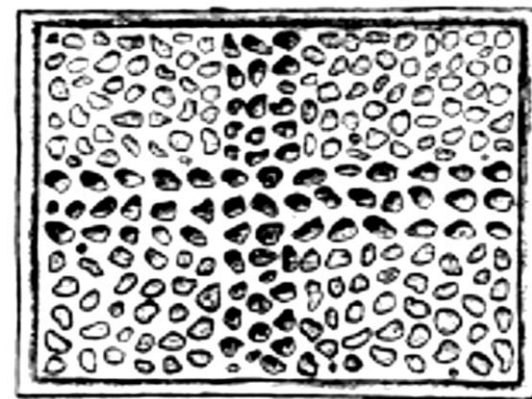
- **Starověký Řím**

Významné stavby

- použití olověných desek vykládaných
malými kousky křemene, alabastru
- 4. až 6. stol n.l. - pozdně římské období
zasazení bucen do olověné sítě



traséna
(L. Losos)



kaple sv. Kříže na Karlštejně
(L. Losos)

- **Vrcholná gotika**

- rozmach v uzavírání okenních prostor
- okenní prostory nahrazovaly i celé stěny chrámových prostor
- obrazové výjevy ze života svatých
- světské stavby od 15. stol uzavírání okenních prostor jednoduchými vitrajemi



Smrt Panny Marie, Chrám sv. Bartoloměje, Kolín pol. 14. stol

- **Současnost**

- 19. až 20. stol - útlum využití vitrajových výplní oken
- moderní architektura
- sakrální stavby
- užitné předměty, prosklení dveří
- spojovací profily - olověné, méně mosazné



Staroměstská radnice Praha 20. stol.

Výroba olověných profilů

Olověný spoj

- nejčastěji profil písmene H
- středová příčka má tloušťku až 3 mm

Historický způsob výroby olověných spojů:

- odlévání olověných nutů (cca 60 cm dlouhých) do předehřátých břidlicových nebo bronzových forem
- po odlití byla středová příčka vyhoblována ostrým ocelovým nástrojem
- olověný profil má hladkou středovou příčku - raný a vrcholný středověk
- historické olověné konstrukce obsahují vysoké procento cínu nebo antimonu ve slitině
→ praskání olověných spojů

Současný způsob výroby olověných spojů:

- odlévání olověných nutů do ocelových nebo mosazných kokil
- po odlití je středová příčka tvarována tažením ve válcovací stolici
- středová příčka vykazuje charakteristické vroubkování současné olověné konstrukce - čistota olova 96 až 98%



Olověný spoj vitraje(1930)

- olověné profily jsou k sobě pájeny cínově - olověnou pájkou s eutektickým složením
- spoj je žárově pocínován
- skleněný díl byl v olověném spoji upevněn nejčastěji tmelem na bázi uhličitanu vápenatého a lněného oleje

Olovo a jeho korozní odolnost

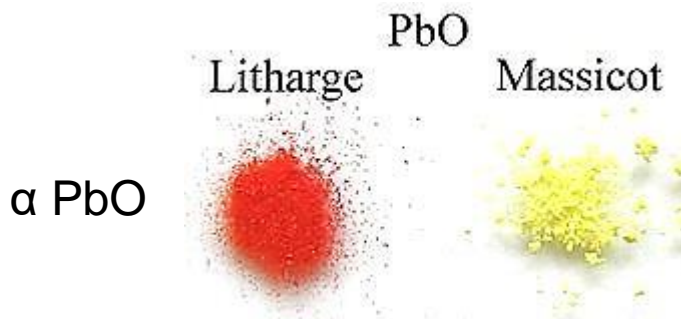
- olovo má velmi dobrou korozní odolnost v atmosférických podmínkách
- vlivem vzdušné vlhkosti a přítomnosti kyslíku se tvoří α PbO (červený)
- tloušťka α PbO je cca 3 - 6 nm
- pasivní vrstva oxidu olovnatého je nerozpustná a má ochranný charakter

mechanismus elektrochemického korozního děje:

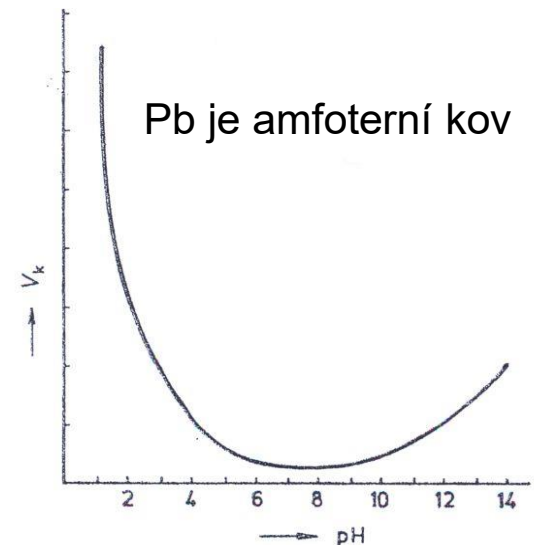
anodická oxidace: $\text{Pb(s)} = \text{Pb}_2^{2+} + 2\text{e}^-$

katodická redukce: $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$

tvorba PbO: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$



β PbO
stabilní od $t = 488$ °C



Olovo a venkovní atmosférická expozice

tvorba tenké vrstvy oxidu olovnatého (α PbO)

vlivem interakce olova se vzdušnými polutanty SO_3 , CO_2 - vznikají na povrchu:

- sírany a bazické sírany olovnaté
- uhličitany a bazické uhličitany olovnaté

mají ochranný charakter - velmi nízká rozpustnost ve vodě

v přímořských destinacích:

- chloridy a bazické chloridy olovnaté

mají ochranný charakter - nízká rozpustnost ve vodě

Přibližně po jednom roce expozice olova ve venkovní atmosféře je vznikající korozní vrstva natolik kompaktní, že olovo velmi dobře chrání proti dalšímu koroznímu napadení

V přítomnosti polutantů typu NO_x - např. v místech s hustou automobilovou dopravou:

- dusičnan olovnatý

nemá ochranný charakter – velmi rozpustný ve vodě

Olovo a vnitřní atmosférická expozice

Korozní produkty na povrchu olova ve vnitřní atmosféře budov jsou nejčastěji tvořeny směsí:

- oxid olovnatý
- sulfid olovnatý – v blízkosti povrchu olova má ochranný charakter - téměř nerozpustný ve vodě
- bazické sírany olovnaté
- bazické uhličitany olovnaté
- vznik PbS v korozních vrstvách:

interakce vzdušné vlhkosti a sulfanu

zdroj sulfanu v uzavřených prostorech:

- anaerobní rozklad organických zbytků
- přítomnost hospodářských zvířat a lidí
- malá cirkulace vzduchu

Pokud olovo v uzavřených prostorech koroduje v aktivním stavu, jsou vždy příčinou jeho korozního napadení těkavé organické látky v atmosféře

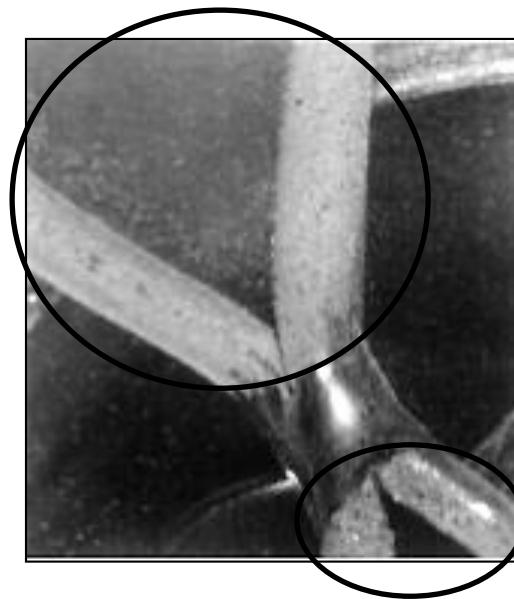
Vliv organických těkavých kyselin na korozní odolnost olova

Zdroj těkavých látek v uzavřených prostorech:

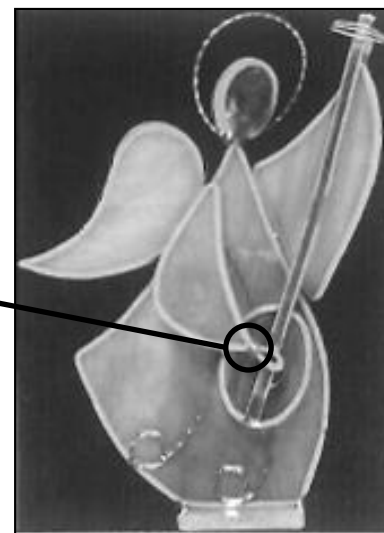
- olejové nebo emulzní barvy
- některá lepidla a tmely (např. jednosložkový silikonový tmel-lepidlo na lepení skla, který uvolňuje kyselinu octovou
- degradovatelné plastické hmoty
- dřevo (především dubové, bukové či cedrové),
- kyselý papír
- lepenkové obaly



*Bula Řádu Maltézských rytířů
(1246)*



*Skleněný anděl s olověnými obrubami uložený
dlouhodobě v uzavřené dubové vitrině*

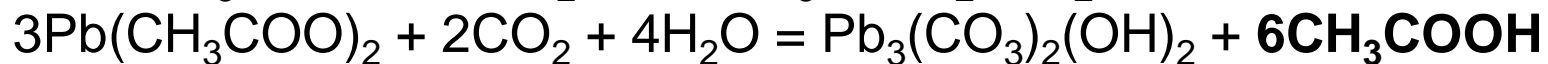
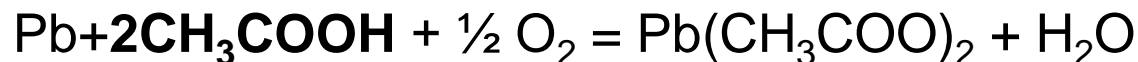


Pb je velmi citlivé na přítomnost VOC v atmosféře

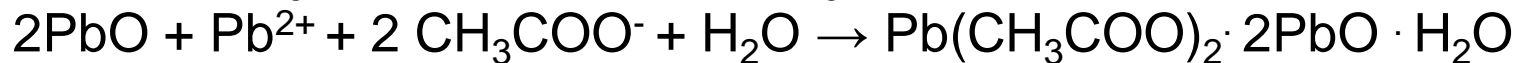
- organické kyseliny s krátkým uhlíkovým řetězcem
 - mravenčí, octová
- organické kyseliny s delším uhlíkovým řetězcem (C > 4)
 - valerová, kapronová, palmitová apod.
- vznik mravenčanů, octanů apod.
- jsou rozpustné ve vodě - jejich rozpustnost klesá se zvyšujícím se počtem uhlíků v uhlíkovém řetězci

mechanismus korozního napadení olova kyselinou octovou

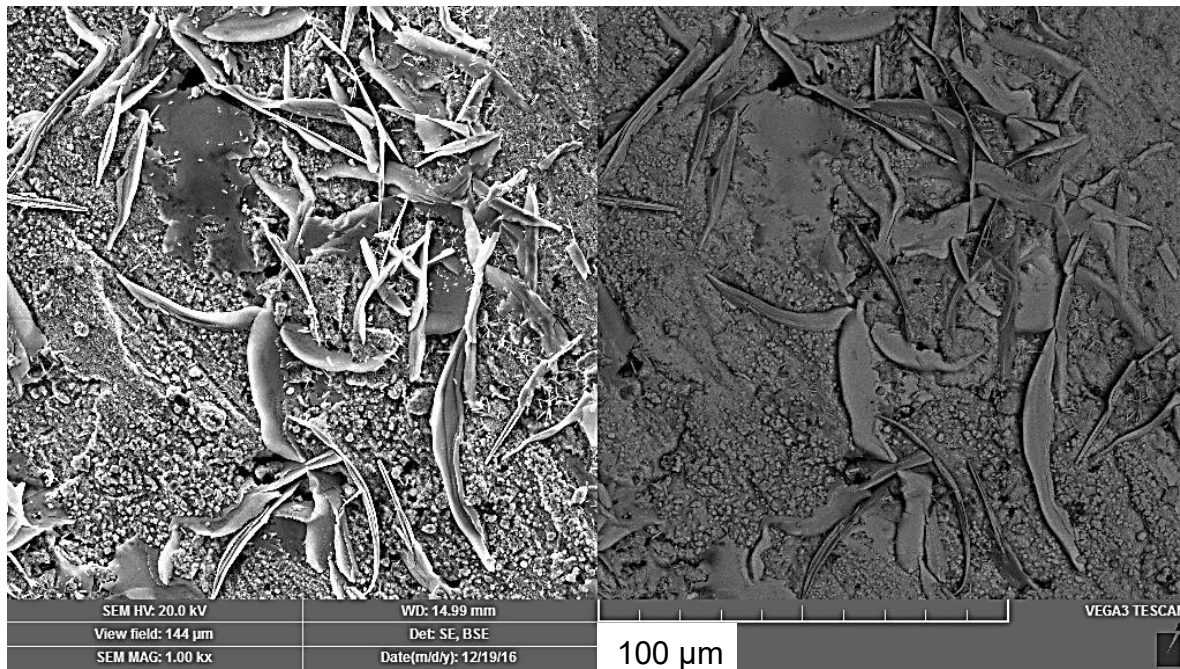
- Pb



- PbO

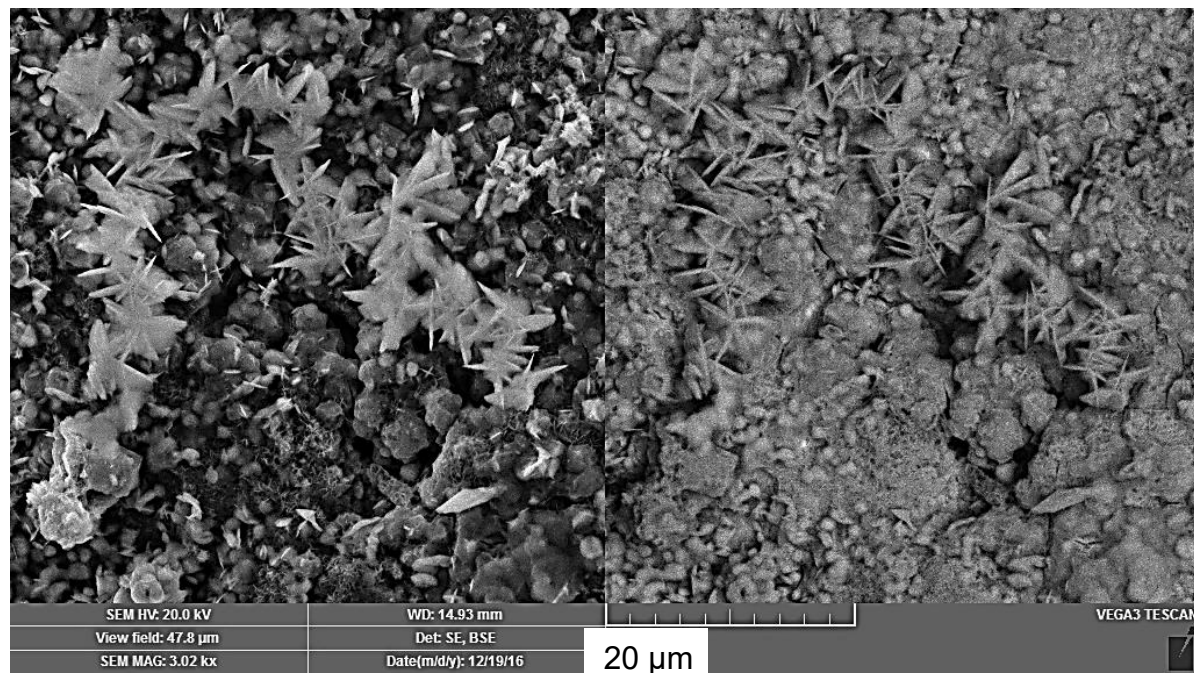


- **organická kyselina funguje jako katalyzátor**



Jak vypadá
 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
na Pb povrchu?

*Pozorováno
elektronovým
rastrovacím
mikroskopem TESCAN
VEGA 3 (SEM)*



Rychlost vzniku olovnatých solí karboxylových kyselin na povrchu Pb v nejmenovaném depozitáři

vzorky olova předkorodované a přebroušené bez korozních vrstev
korozní vrstva tvořená směsí oxid, sulfid a bazický uhličitán olovnatý

Expozice: 70 dní v regulované atmosféře depozitáře

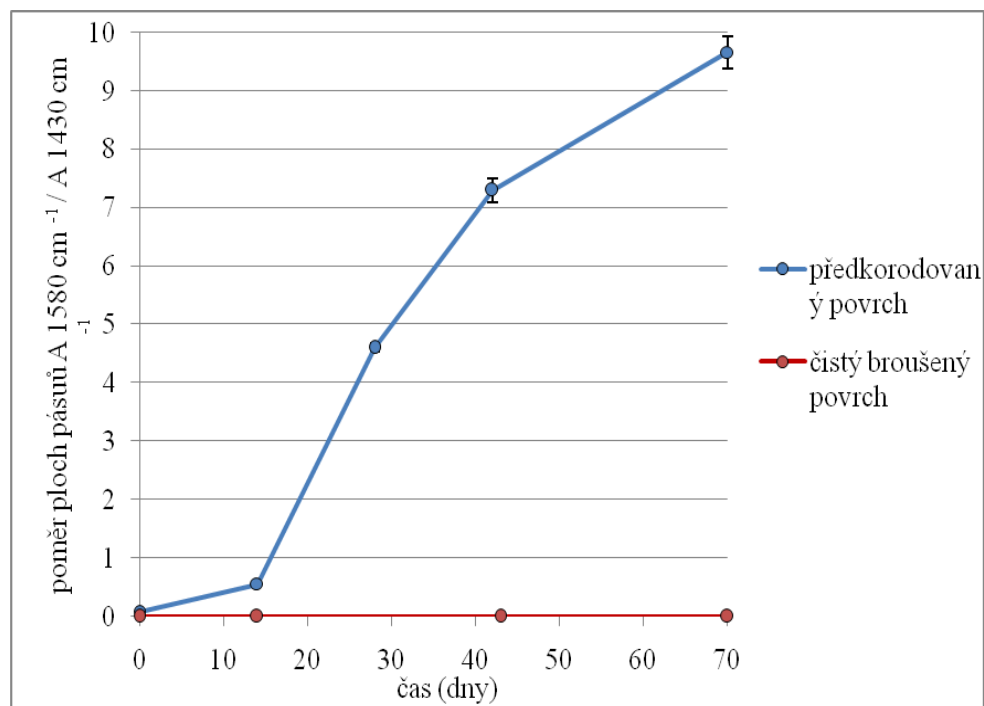
R.V. = 50 %, $t = 53 \pm 2^\circ\text{C}$

*poměr integrálních intenzit píků A1580/A1430 udává nárůst
koncentrace směsi olovnatých solí karboxylových kyselin na Pb*

Analýza vnitřní atmosféry

depozitáře:

kyselina octová, 1-butanol,
hexanal, furfural,
ethylbenzen, α -pinen,
limonen, fenoxipropanol,
methylnaftalen,
methylbifenyl a alkany
s dlouhými uhlíkovými řetězci
C12 - C16



FTIR spektrometr Nicolet 6700

Slitiny cínu a olova

sochy, fontány

dekorativní a užitkové konvářské
i kuchyňské náčiní

18. stol - prokázána toxicita olova
zákaz jeho používání nahrazení Pb
v cínových užitných předmětech Sb
liturgické předměty



*křtitelnice z roku 1555 z kostela
sv. Filipa a Jakuba v Praze*



Arcibiskupská hrobka katedrála Olomouc



Detail náhrobku biskupa Leopolda Egkha

Organ Pipes

- biggest music instruments
- from 8.-10. century
- pipes made from Sn rich alloys
- naturally aged materials
- good model



The organ pipes from the church Všech svatých v Heřmánkovicích (1701)



The organ pipes from the church sv. Barbory v Manětíně (1697)

Tin-rich Alloys

- soldering material
- used in solar power plants
- temperature changes
- tin pest



Iqaluit, Nunavut, Kanada

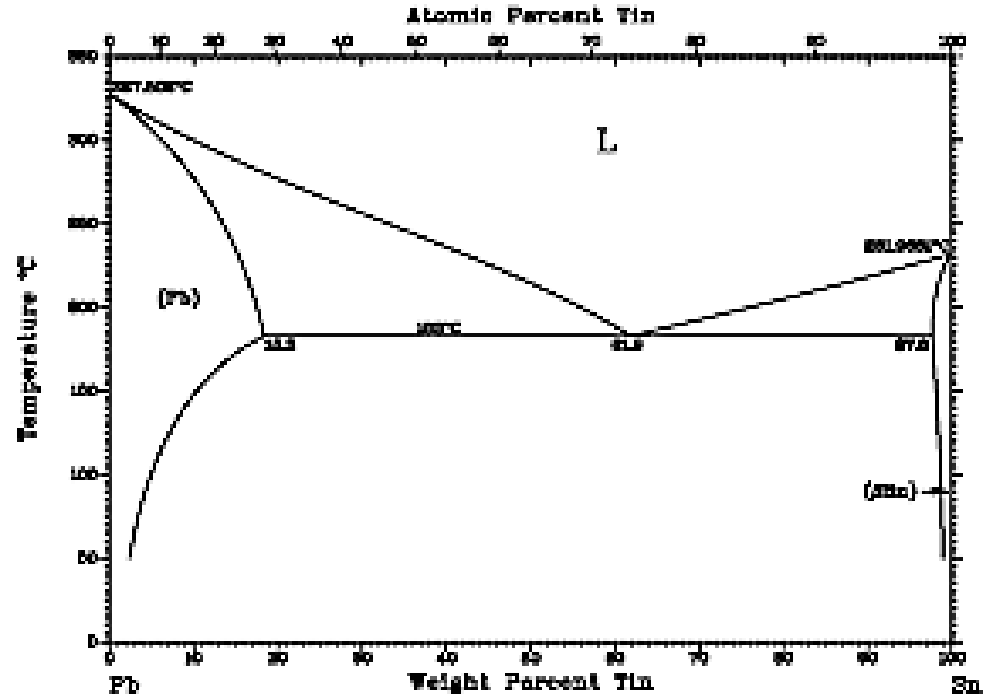


Wenquan, the Xinjiang region, China

Slitiny s obsahem olova a nízkým bodem tání

slitina Sn-Pb (Pb 37-40 %)
 měkká pájka
chemické složení slitiny:
 blízké k eutektickému bodu
 teplota tání při eutektickém
 složení pájky : 183 °C

Náhrada Pb v pájkách za Cu



Název	(hm %)				(°C)
	Sn	Pb	Bi	Cd	t tání
Roseův kov	25	25	50	0	96 - 98
Woodův kov	12,5	25	50	12,5	60 - 70

Cín a slitiny SnPb a jejich korozní odolnost

bod tání: 231,9 °C

hustota: 7,4 g/cm³

struktura:

α modifikace stabilní při $t > 13,2$ °C

- kubická s diamantovým uspořádáním

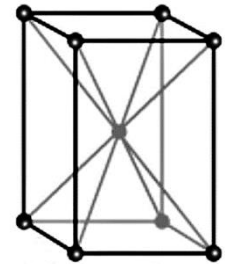
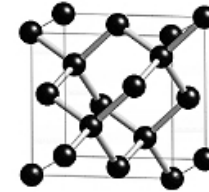
β modifikace stabilní v rozmezí teplot 13,2 °C – 160 °C

- tetragonální plošně centrovaná

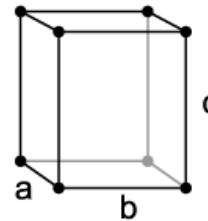
γ modifikace stabilní při $t > 160$ °C

- kosočtverečná

Mechanické vlastnosti: velmi dobrá tažnost, korozní odolnost v atmosféře a malá tvrdost, která je však vyšší než u Pb



$a \neq b \neq c$



$a \neq c$



Cín a jeho využití v historii

- od poloviny 2. tisíciletí př.n.l. existují první doklady o odlévání cínu do různých forem.
- v době antiky roste obliba předmětů z cínových slitin
- největší rozmach cínařství v Evropě spadá do období středověku, renesance a baroka.



*Starořecké cínové mince
asi 400 let př.n.l.*



Značení předmětů z cínu a cínových slitin:

- osobní značka výrobce s jeho monogramem
 - značka se znakem města
- značka s uvedením množství olova ve slitině

Využití cínu k pokovování

Povlak s velmi dobrou korozní odolností v atmosféře

- **žárové cínování** - 13. stol. Anglie
- bronzové mince, měděné kotle a nádoby pro uchování potravin
- železné a bronzové třmeny, ostruhy, dveřní kování apod.
- spoje olověných profilů vitrážových oken
- potravinářský průmysl – konzervárenství



- **bezproudé cínování** – antika
- historické komplexotvorné roztoky na bázi hydrogenvinanu draselného popř. síranu hlinitoamonného
- současné kyselé komplexotvorné cínovací roztoky obsahují kromě rozpuštěné cínaté soli také thiomocovinu

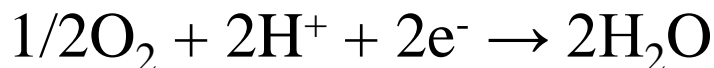
Cín a slitiny SnPn a jejich korozní odolnost

- Cín je amfoterní, nemagnetický, měkký a kujný kov s nízkým bodem tání (231,9°C) a nízkou rekrystalizační teplotou (20°C).
- V atmosférických podmínkách a ve vodě tvoří cín na svém povrchu nerozpustnou směs oxidů SnO a SnO₂.
- **Mechanismus tvorby pasivní vrstvy cínu ve vlhké atmosféře:**

- *Anodická oxidace:*



- *Katodická redukce:*



Trhliny na víku křtitelnice č. 5524

Cín a slitiny SnPb a jejich korozní odolnost

- **Vnitřní expozice:**

- korozní napadení cínových předmětů vlivem přítomnosti sulfanu (H_2S) – vznik hnědočerného sulfidu cínatého (SnS)
- předměty ze slitiny cínu s olovem jsou citlivé na přítomnost těkavých organických sloučenin
- citlivost slitin cínu a olova na přítomnost VOC klesá s obsahem cínu ve slitině
- čistý cín není na přítomnost VOC citlivý
- kyselina šťavelová a citronová tvoří s cínem komplexní sloučeniny a výrazně zhoršují jeho korozní odolnost

- **Vnější expozice:**

- korozní poškození cínových předmětů vlivem přítomnosti vzdušných polutantů SO_2 , NO_x , CO_2 , H_2S popř. chloridových aniontů v atmosféře

- **Koroze cínu působením galvanické koroze**

- pocínovaný železný plech (potravinářský průmysl)
- amalgámy cínu se rtutí

Cín a slitiny SnPb a jejich korozní odolnost

- Vznikající korozní produkty cínu a olova mají větší objem než původní materiál, způsobují vznik pnutí a jsou příčinou vzniku trhlin.
- **Díky tomuto jevu poměrně často dochází k záměně korozního napadení cínu se strukturní transformací cínu za snížených teplot, tzv. cínovým morem**



Korozní poškození křtitelnice ze slitiny cínu a olova

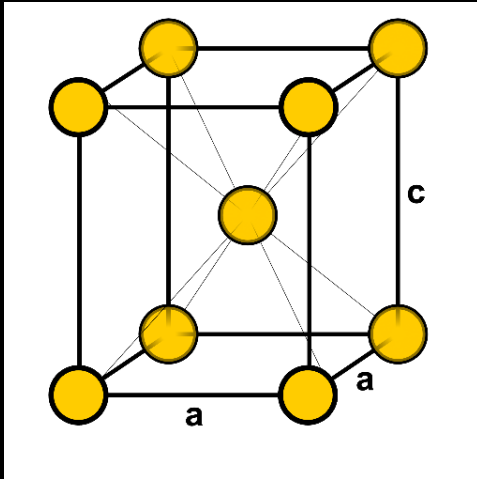


*Píšťaly z kostela
Všech svatých v
Heřmánkovicích
(1701)*



Tin Pest – cínový mor

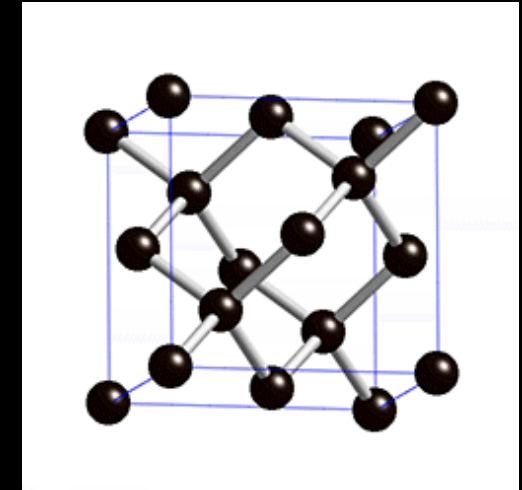
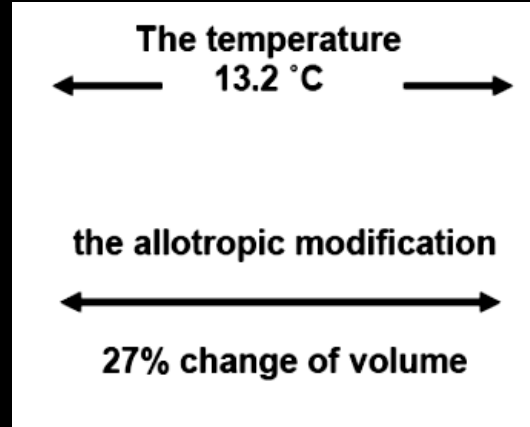
- $\beta \rightarrow \alpha$
- 13.2 °C



β -Sn (white tin)

Tetragonal structure

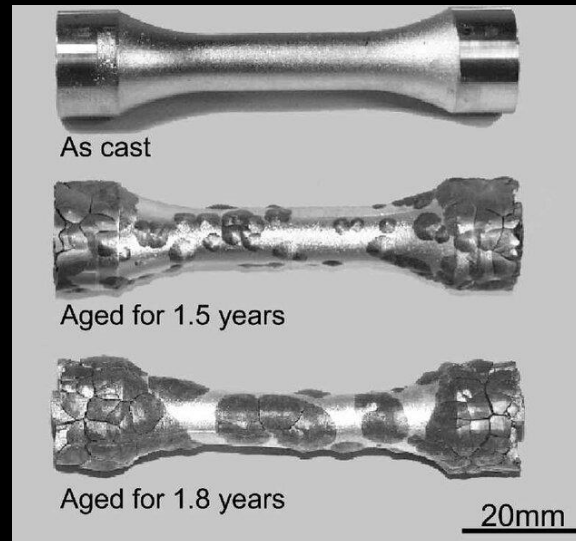
lattice parameters
 $a = 5,83 \text{ \AA}$, $c = 3,18 \text{ \AA}$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 density
 7.29 g/cm^3



α -Sn (grey tin)

Cubic structure

lattice parameters
 $a = 6,49 \text{ \AA}$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 density
 5.77 g/cm^3



Tin pest in lead-free solders
 Sn-0.5mass % Cu at - 18 °C



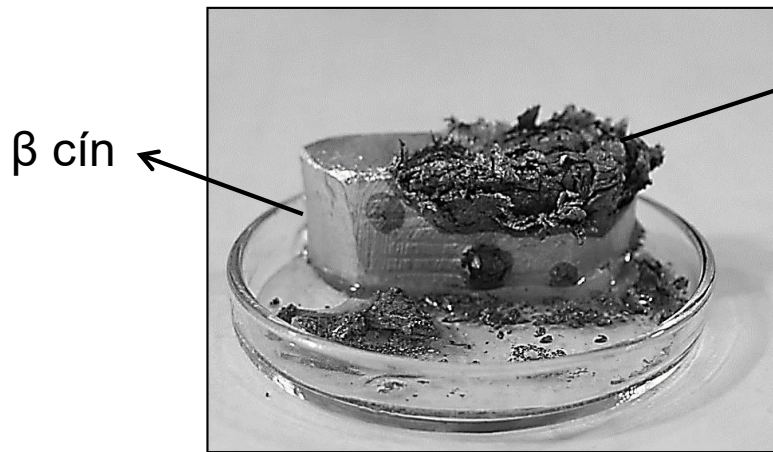
*Píšťaly z kostela
sv. Barbory v
Manětíně (1697)*



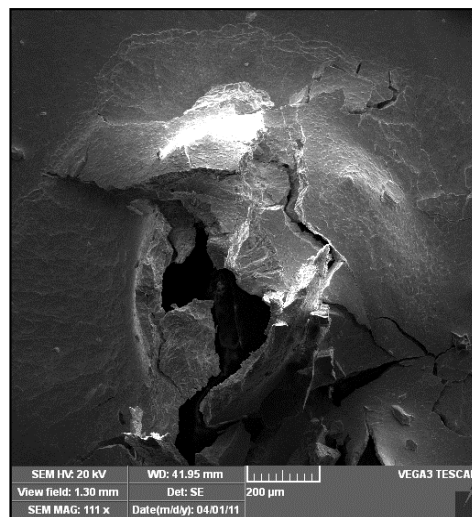
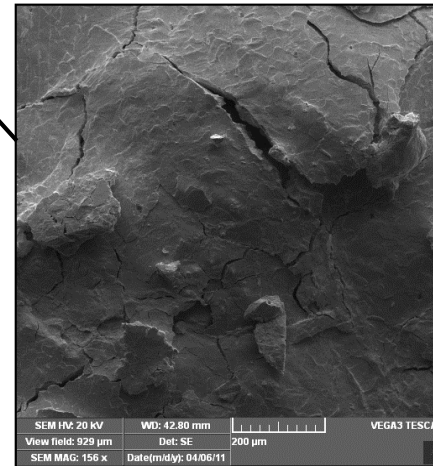
Přirozená strukturní přeměna β Sn na α Sn

Přirozená nukleace strukturní přeměny β Sn na α Sn při teplotě
 $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ trvá 1 až 10 let

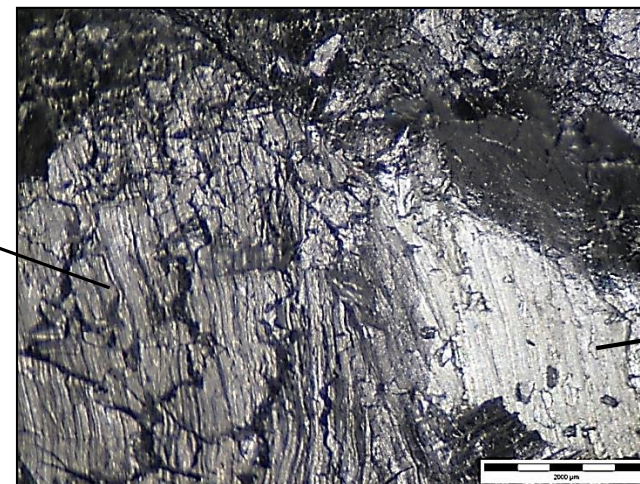
Cínový ingot po **7 měsících** přirozené expozice v mrazícím boxu při **$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$**



α cín

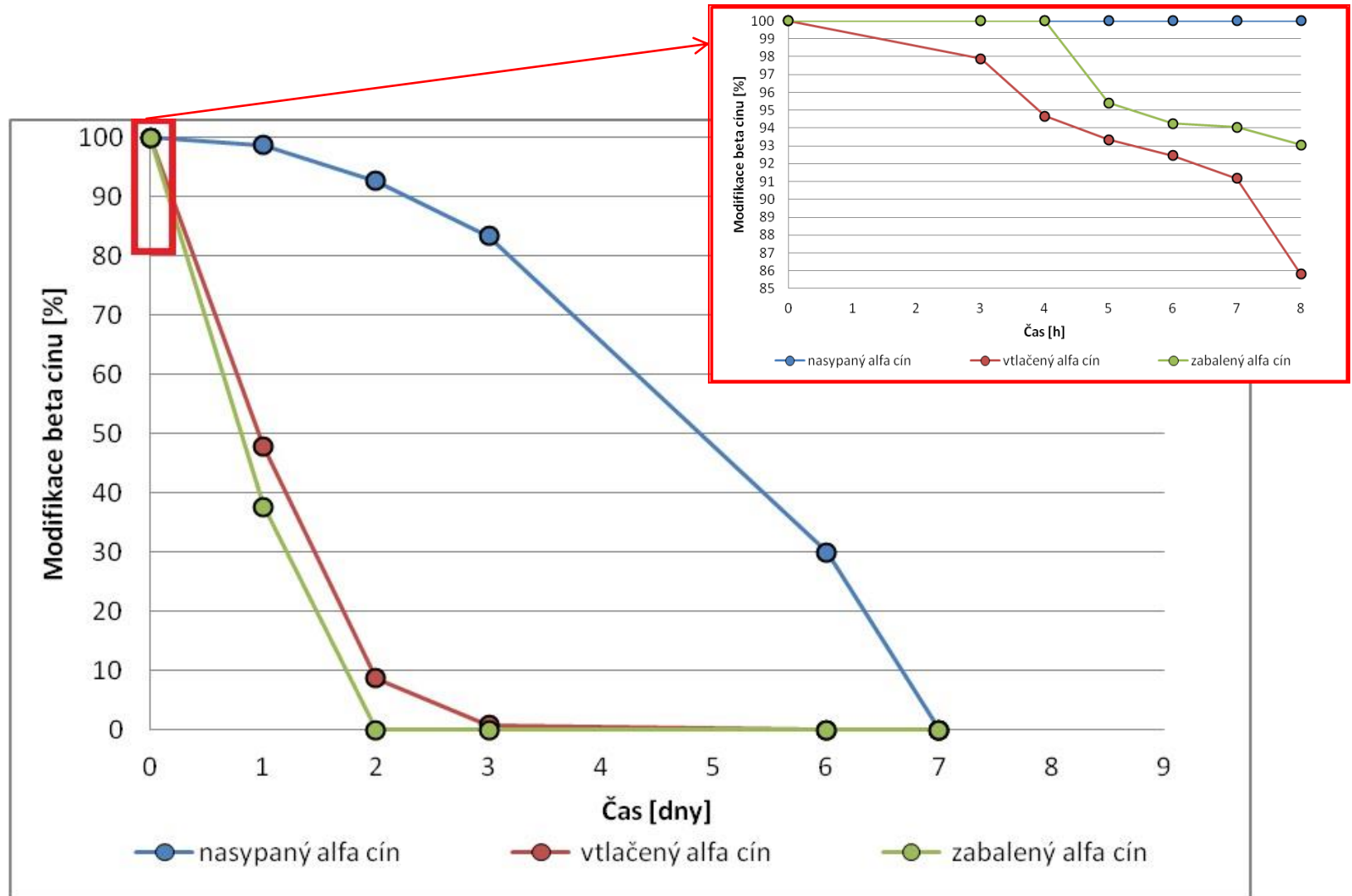


α cín



β cín

Vliv přítomnosti α Sn na transformaci β Sn při $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$



Faktory ovlivňující přeměnu krystalické mřížky z β na α modifikaci Sn

- **Příměsové prvky ve slitině**

- Zn, Al, Ge, Cu a Mg transformaci urychlují
- Sb, Ag, Cd transformaci zpomalují
- Pb, Bi již při obsahu $> 0,5$ hm.% transformaci zcela potlačují

- **Teplota, iniciace a doba transformace cínu $\beta \rightarrow \alpha$**

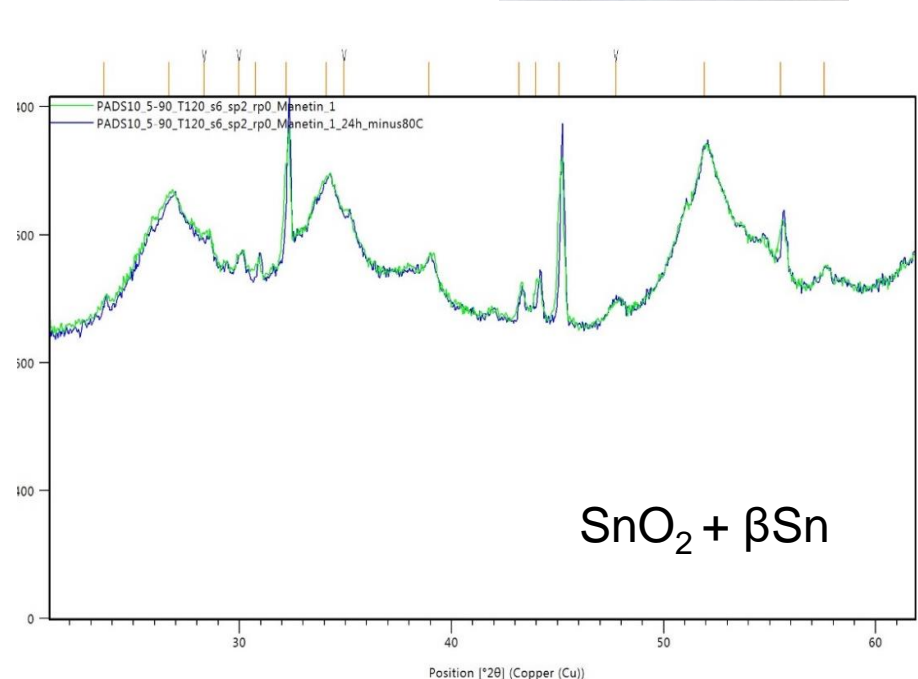
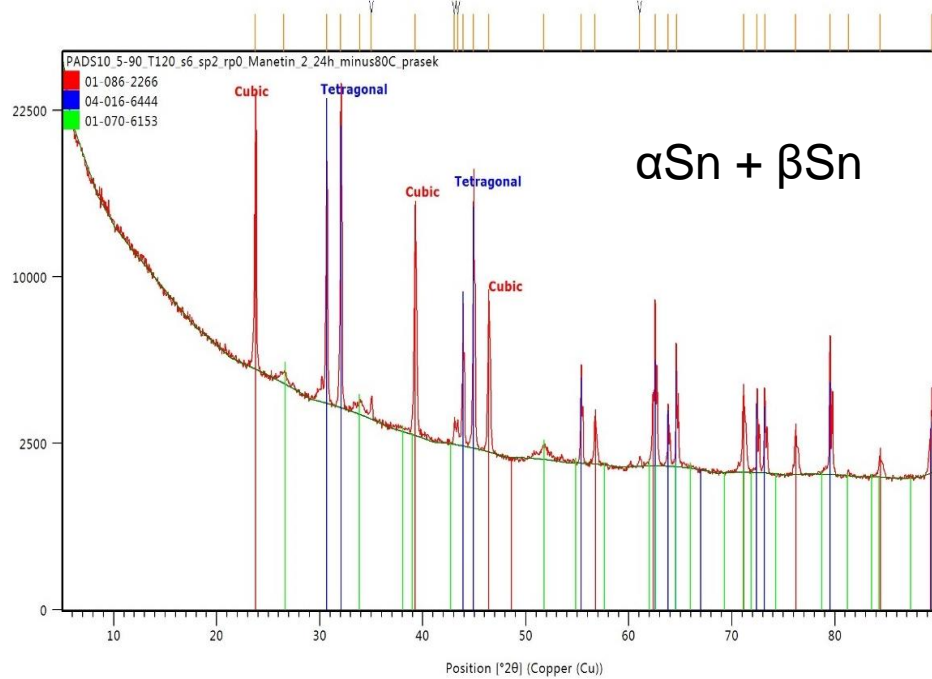
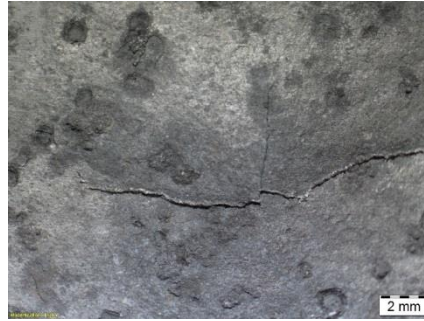
- $t \leq 13,2$ °C až 0 °C cca staletí
- t kolem 0 °C až -30 °C roky až desetiletí
- $t = -40$ °C až -50 °C měsíce až roky (nejvyšší rychlost transformace)
- $t < -60$ °C zpomalení difúze atomů ve struktuře cínu \rightarrow zpomalení rychlosti strukturní transformace

- **Mechanické namáhání**

- Rychlost transformace cínu $\beta \rightarrow \alpha$ se zvyšuje také s mírou tváření materiálu za studena a namáhání v tahu

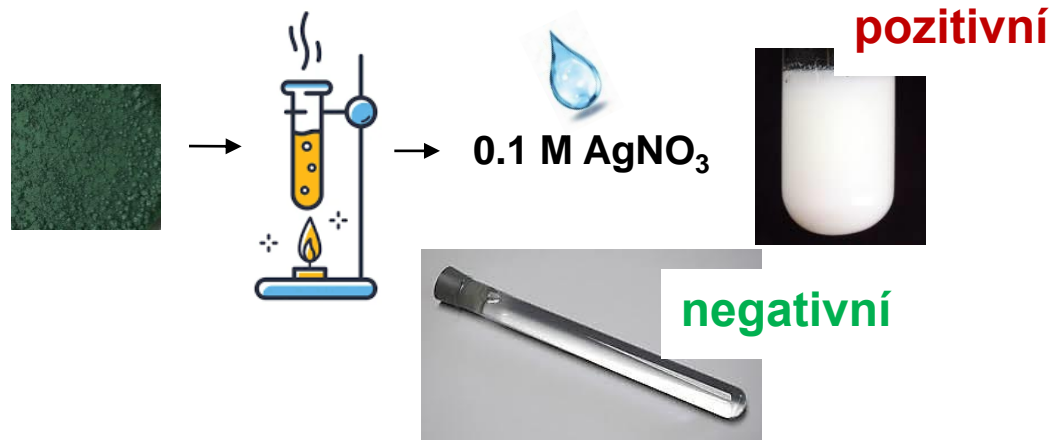
Jak poznat cínový mor?

- kovový prášek α - Sn dá se vždy roztavit při $t = 231,9 \text{ }^\circ\text{C}$
 - oxidy cínu SnO a SnO_2 nelze při této teplotě roztavit
teplota tání $\text{SnO} = 1080 \text{ }^\circ\text{C}$
teplota tání $\text{SnO}_2 = 1630 \text{ }^\circ\text{C}$
- α – Sn velmi rychle transformuje při pokojové teplotě na β - Sn, nelze jej na většině předmětů identifikovat běžnými metodami
- při zpětné transformaci α - Sn při nikdy neproběhne 100 % na β - Sn
- koncentrace zbytkového α – Sn v β – Sn při pokojové teplotě je v řádu ppb a nelze jej běžnými metodami stanovit
- při ochlazení β - Sn matrice s obsahem zbytkového α - Sn na teplotu $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 h nebo $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 48 h dojde opět k urychlené transformaci β - Sn matrice na šedý cín (α - Sn)



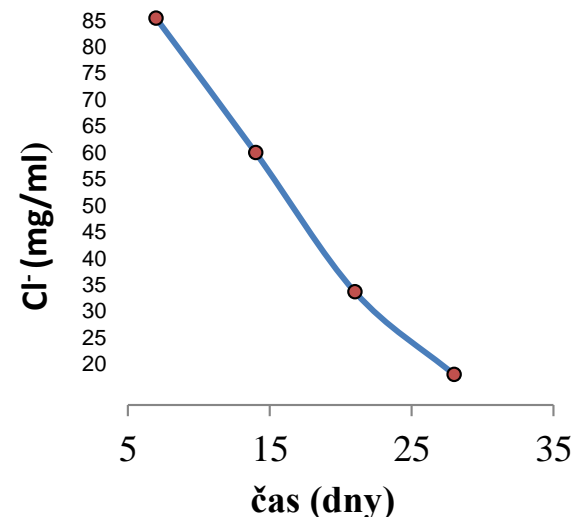
Desalinace - difuze

- RTG snímkování artefaktů – stav kovového jádra předmětu
- Průzkum povrchu artefaktů
- Analýza korozních produktů (patin) – XRD difrakční analýza
- Stanovení obsahu vodou rozpustných chloridů v patinách



Desalinace

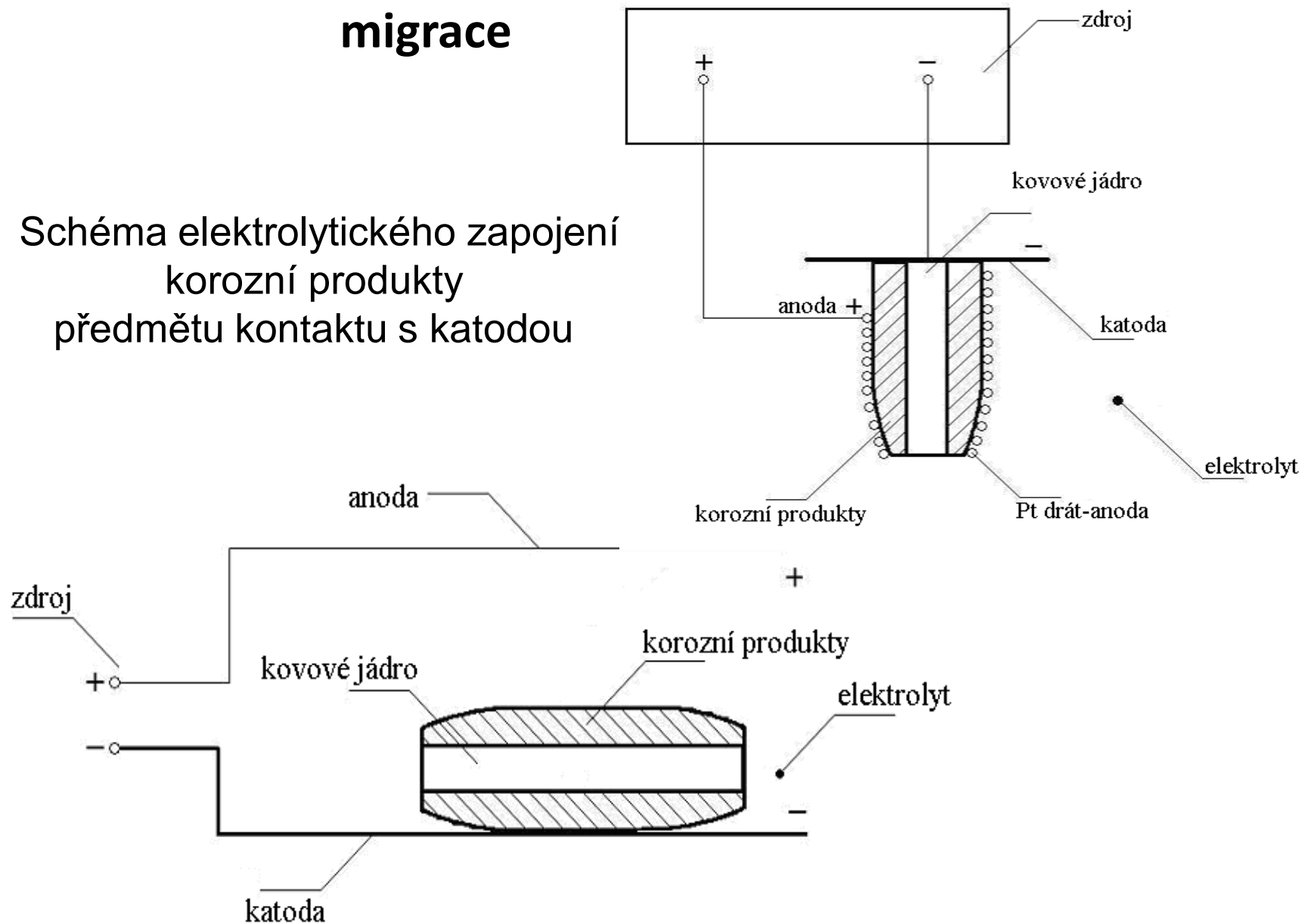
- Demineralizovaná voda, $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$
- pro Fe slitiny vyšší pH a destimulátor O_2
- výměna roztoku a odběr po 7 dnech
- stanovení Cl^- ve výluhu



Elektrochemické odstraňování chloridů

migrace

Schéma elektrolytického zapojení
korozní produkty
předmětu kontaktu s katodou

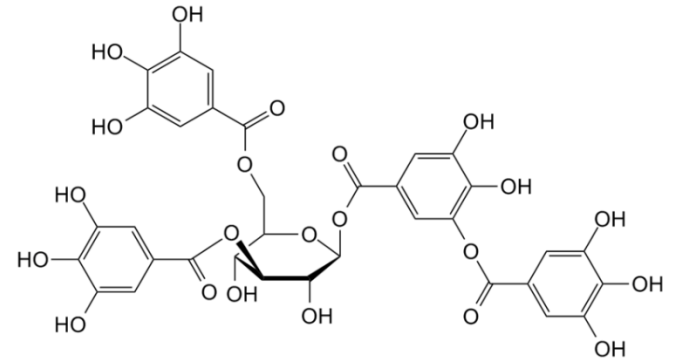


Konzervace

Stabilizace korozních produktů

Tanátování (pouze Fe slitiny)

Tanin: ester sacharidu a kyseliny gallové



Konverzní povlak: tvoří nerozpustné komplexy s ionty Fe, které váže prostřednictvím fenolových skupin kyseliny gallové

Nevýhoda tanátů: nízká stabilita ve vlhkém prostředí, barevná změna povrchu předmětu, „maskování“ korozní aktivity



*Tanátovaný povrch Fe sekerky
po roce od konzervace*

Konzervace

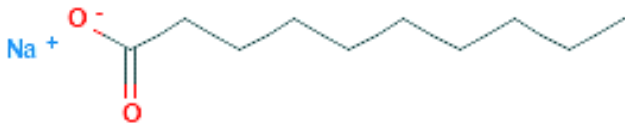
Stabilizace korozních produktů

Povlaky na bázi solí kovových iontů s anionty karboxylových kyselin

Princip povlaku: vznik tetraedrálně koordinovaných soli s bivalentními ionty a „shluky“ s ionty trivalentních kovů

Výhody: výrazně stabilnější ve vlhkém prostředí a jsou transparentní a nekryjí tak korozní aktivitu na povrchu konzervovaných kovů (testováno pro Fe, Zn, Pb a Ag slitiny)

Roztok dekanoátu sodného (vhodné pro Fe slitiny)



Povrch nádražní lampy stabilizovaný roztokem dekanoátu sodného



Konzervace

Akrylátové laky:

Paraloid B 72

Kopolymer ethylmetakrylátu a methylakrylátu v poměru 70/30.

Vlastnosti:

Středně tvrdý, termoplastický, odolný vůči UV záření (nežloutne), po zaschnutí tvoří nelepivý film, nešpiní se a odolává kyselým dešťům.

Paraloid B48 N

Kopolymer methylmetakrylátu a butylmetakrylátu v poměru 75/25.

Vlastnosti:

Podobné jako Paraloid B72, ale v porovnání s Paraloidem B72 má vyšší teplotu skelného přechodu, což má vliv na nižší lepivost předmětu pro prachové částice.

Rozpouštědla:

aceton, xylen

Vosky:

Včelí vosk

Hlavní složka je triakontyl-hexadekanoát (tedy ester alkoholu triakontanolu C_{30} s palmitovou kyselinou C_{16})

Vlastnosti:

Plastický, snadno se hněte, lehce lepivý, trhá se krátkým lomem, trvale jemnozrný, při ochlazení tvrdý a křehký, mimořádně chemicky stálý. Nerozpouští se ve studeném ethylalkoholu a vodě. Úplně se rozpouští benzenu, toluenu, nebo benzínu. Bod tání je 61-70 °C

Mikrokrystalický vosk

Sestává převážně z nasycených uhlovodíků, které mají relativní molekulovou hmotnost 580–700, což znamená, že průměrná molekula obsahuje 41–50 atomů uhlíku. Mikrokrystalický vosk obsahuje mimo lineární uhlovodíky velký podíl rozvětvených uhlovodíků i cyklických uhlovodíků.

Vlastnosti:

Je mírně lepivý, což je vhodné pro impregnaci. Je dobře mísitelný s ostatními vosky. Bod tání je 63 - 85 °C

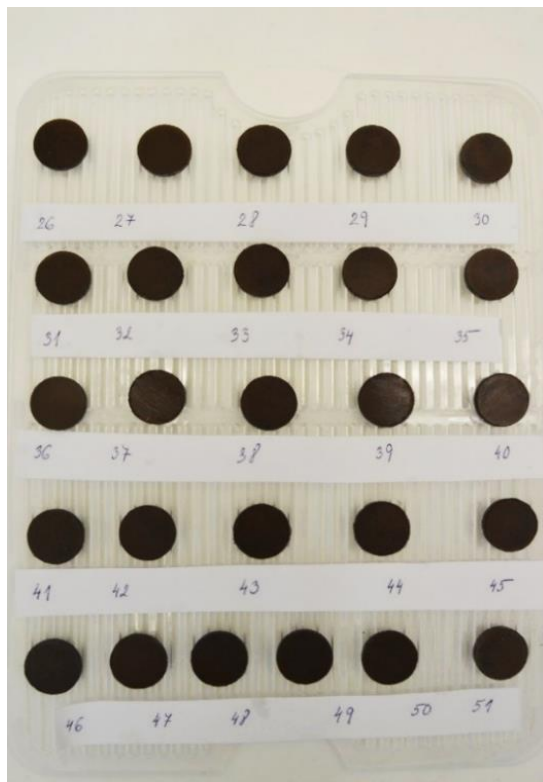
Rozpouštědla

benzen, toluen, benzín

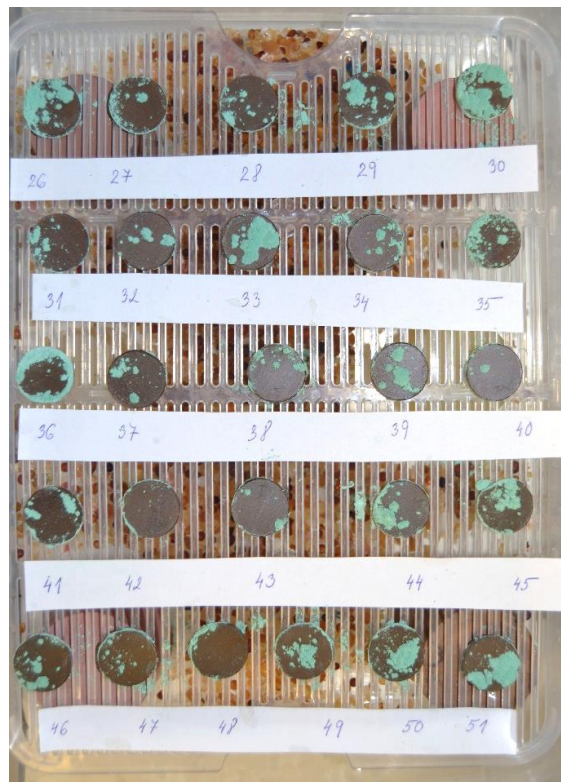
Propustnost konzervačních vrstev pro kyslík a další polutanty

Kozervace:

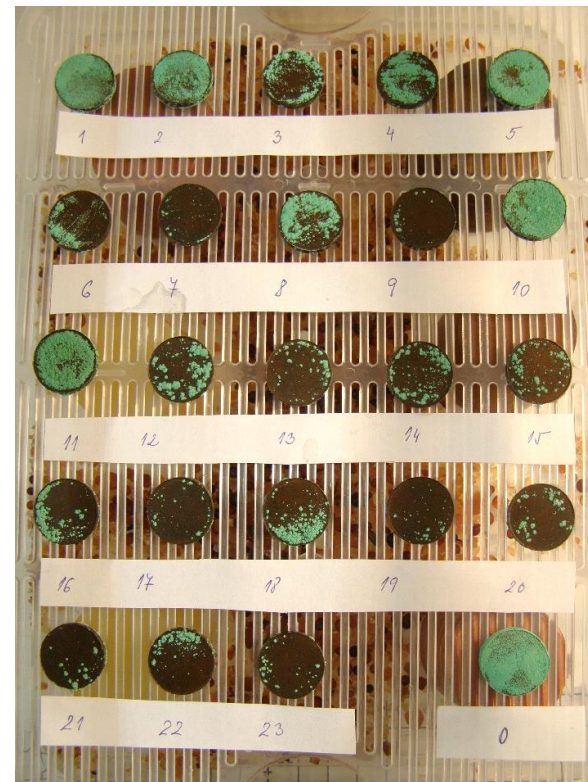
dvouvrstvý systém v kombinaci akrylátový lak a voskový nátěr



před expozicí



RV= 84 %
6 dní



zvýšený obsah O₂
RV= 100 %
24 h

Adsorbenty, Destimulátory a Inhibitory

1. Adsorbenty *adsorpce především vlhkosti a těkavých organických látek*

Silikagel - granulovitá, pórovitá forma SiO_2

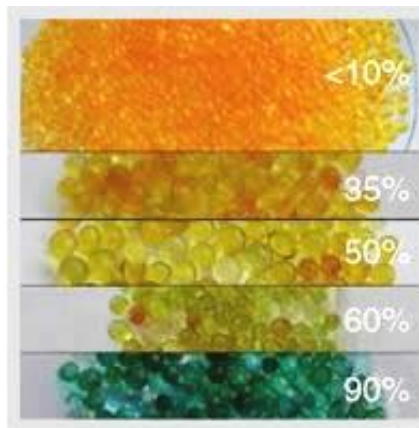
Aktivovaná alumina - hydratovaná forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Aktivní uhlí

ACC tkanina - nalepením práškového aktivního uhlí na netkanou textilii nebo karbonatací organických vláken s následnou aktivací

Zeolit - hlinitokřemičitanový minerál

Bentonit - hlinito-křemičitanové jílové horniny s vysokou schopností přeměny kationtů. Hlavní složka je montmorillonit $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

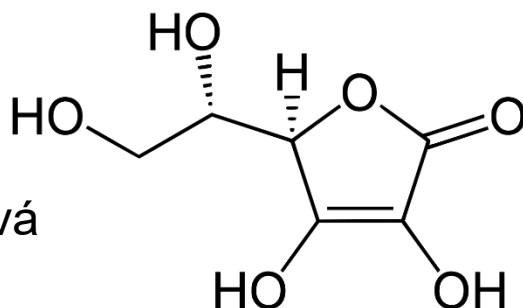


2. Destimulátory

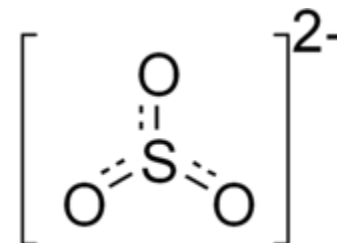
- **Snížení obsahu kyslíku:**

sloučeniny, které využívají kyslík v atmosféře nebo v roztoku ke své oxidaci

kyselina askorbová



siřičitany



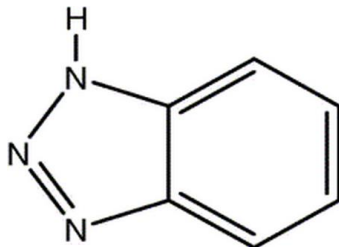
- **Snížení obsahu těkavých organických látek:**

chemická reakce s agresivní látkou např. CH₃COOH

dolomitický vápenec - směs CaO, MgO, CaCO₃ a MgCO₃



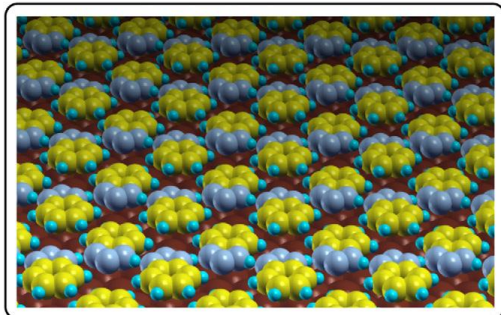
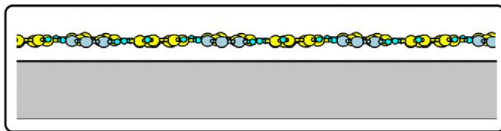
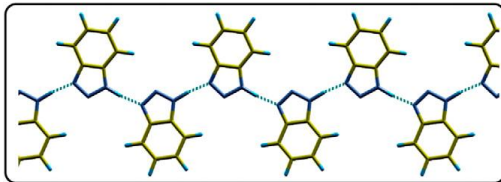
3. Inhibitory



BTA v neutrálním roztoku

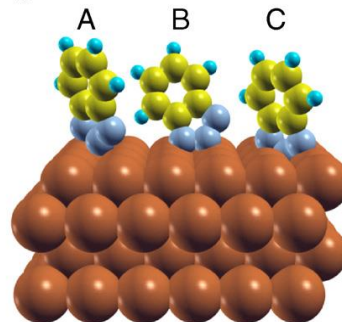
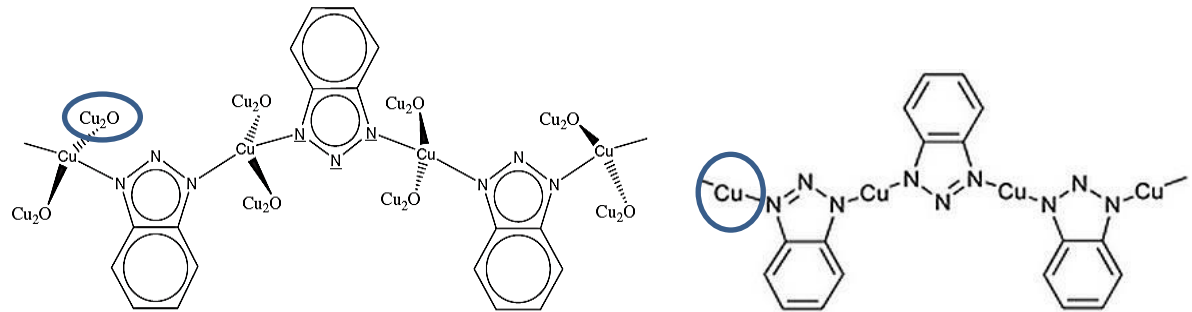
Adsorbční vazba:

- Cu
- Cu₂O, CuO

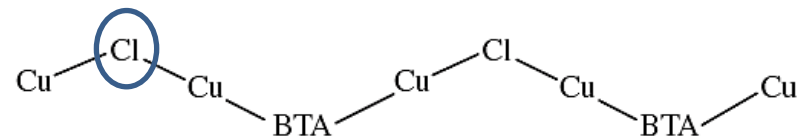


Cu slitiny: 1,2,3 - benzotriazol BTA

- polymerní vrstva - nerozpustné adsorbované cheláty Cu(I)BTA
- tloušťka 1-3 nm
- Cu(I)BTA oxiduje na vzduchu → Cu(II)BTA
- struktura vrstvy „cik – cak“, kolmé nebo nakloněné

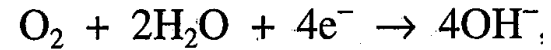
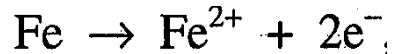


- Cl⁻ (v poměru Cu:Cl:BTA 2:1:1)



3. Inhibitory

Fe slitiny (*použití v roztocích*)



- **anodické:**

zpomalují anodickou korozní reakci

dusitany, benzoany, chromany,
fosforečnany, křemičitany

- **katodické:**

zpomalují katodickou korozní reakci
polyfosforečnany

- **adsorpční:**

brzdí korozní reakce (anodickou i katodickou) adsorpcí na povrchu kovu
organické látky, které obsahují skupiny s dusíkem a sírou
např. aminy, merkaptany atd.

Další možnosti protikorozní ochrany Fe slitin

Postupy vedoucí k omezení koroze
podle principu účinku

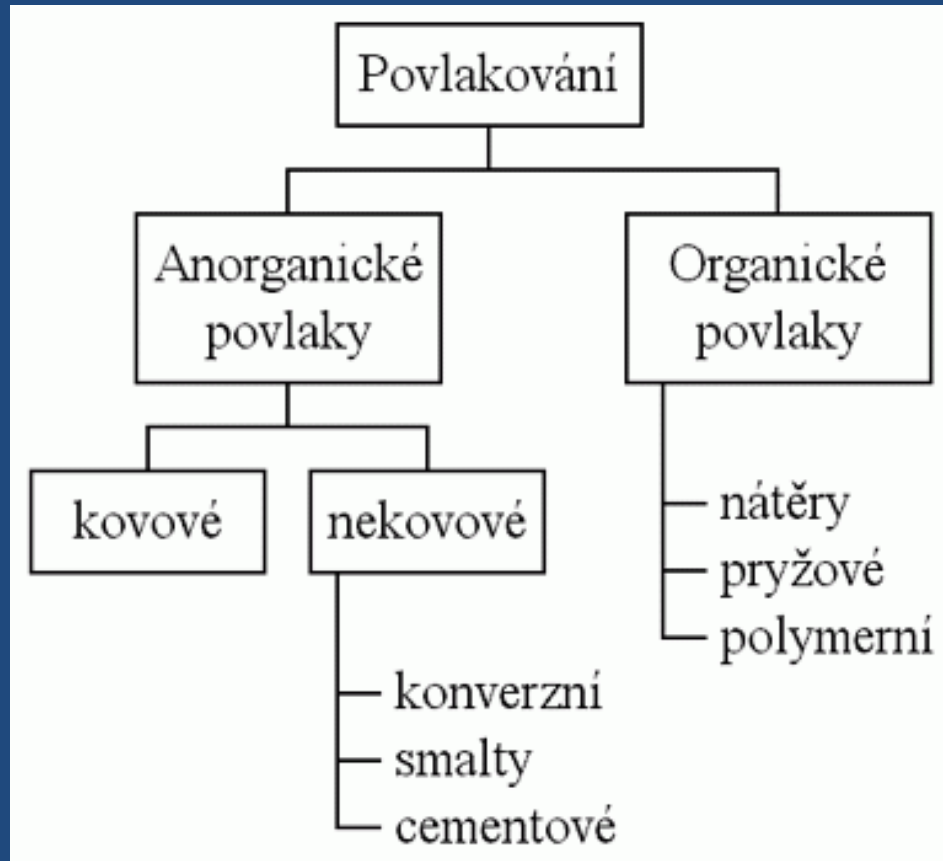
```
graph TD; A[Postupy vedoucí k omezení koroze podle principu účinku] --> B[Neovlivňují rychlost anodického rozpouštění kovu]; A --> C[Ovlivňují rychlost anodického rozpouštění kovu];
```

Neovlivňují rychlost
anodického rozpouštění kovu

Ovlivňují rychlost
anodického rozpouštění kovu

Základní mechanismus povlakování je oddělení povrchu kovu od korozního prostředí.

Vede také ke zkrácení doby expozice podkladového kovu.



U povlaků zinkových, konverzních, cementových a u části nátěrů dochází i k ovlivnění rychlosti anodického rozpouštění podkladového kovu.

nátěr



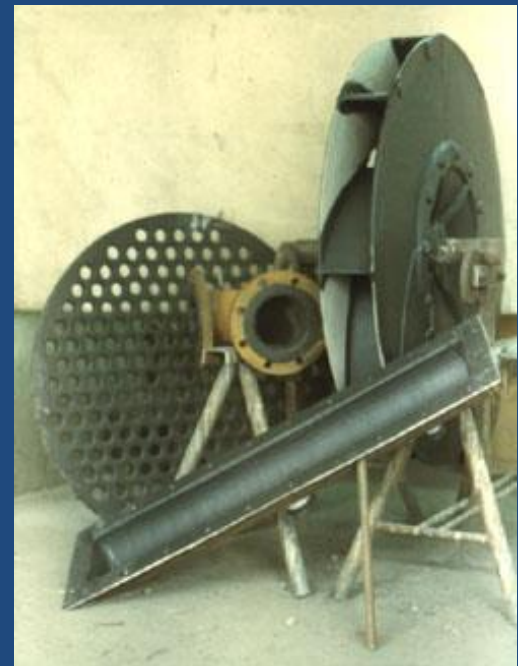
polymer

smalt

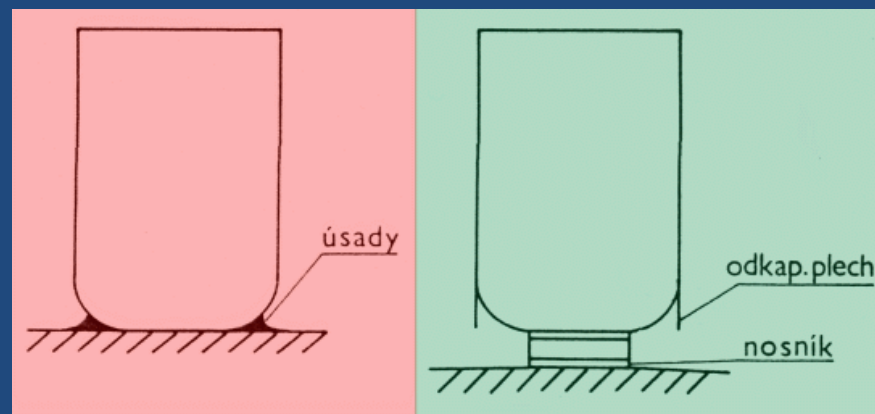
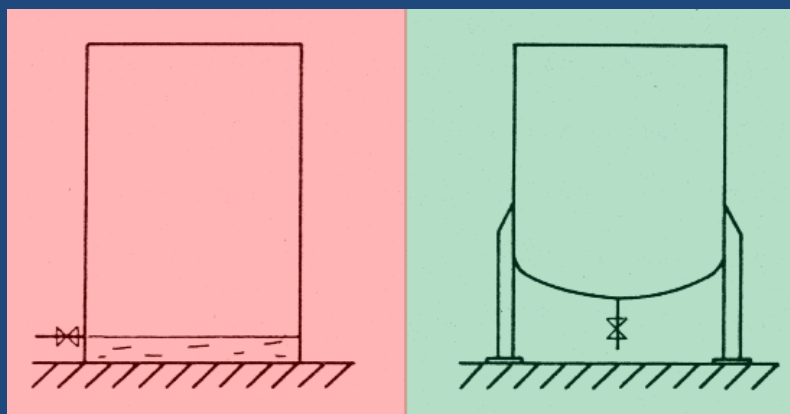
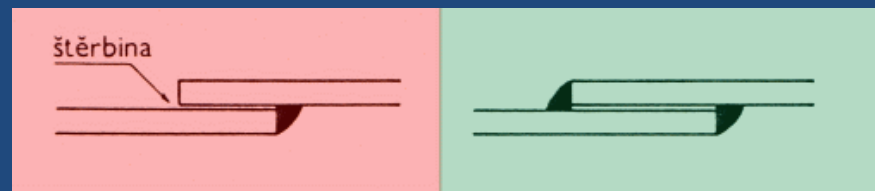
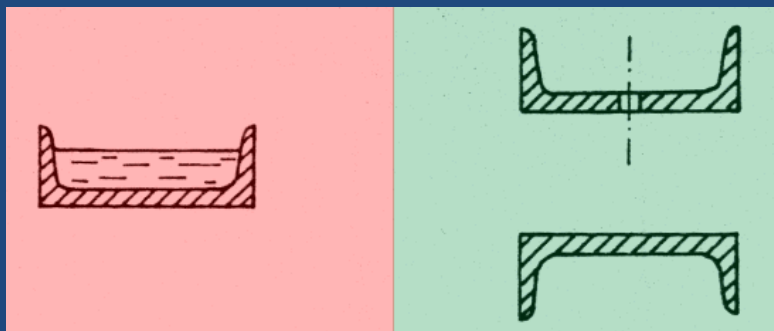
zinek



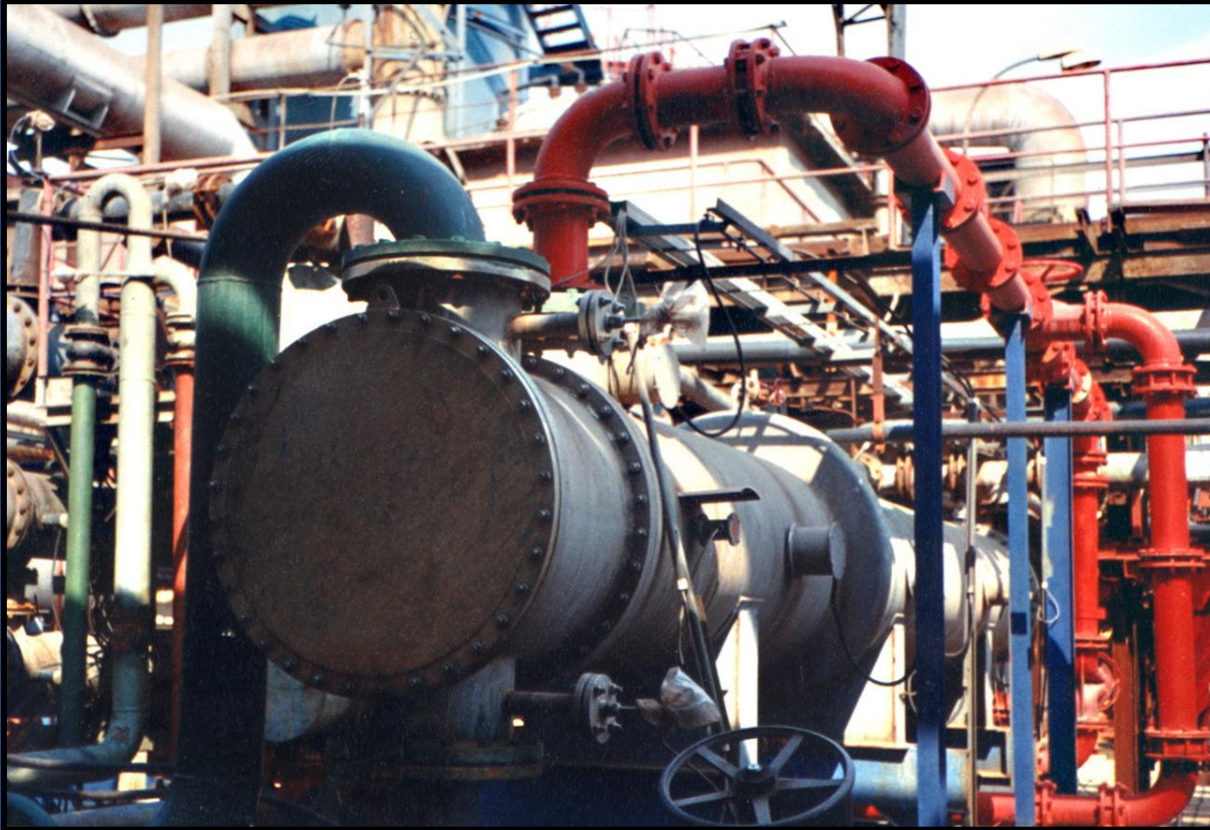
pryž



Zkrácení doby expozice koroznímu prostředí vhodnou konstrukcí



Anodicky chráněné výměníky tepla z korozivzdorné oceli
pro chlazení 75 - 78 % H₂SO₄



Katodická ochrana úložných zařízení
je většinou katodická pasivace.



Korozní monitoring



ultramikrováha Sartorius Cubis

- hmotnostní přírůstky
- hmotnostní úbytky

$$r_{corr} = \frac{m - m_0}{s \cdot t}$$

Rychlost přírůstku hmotnosti r_{corr} (mg/m ² · a ⁻¹)					
		Pb	Stupeň korozní agresivity pro Pb	Cu	Stupeň korozní agresivity pro Cu
Ia (krabice s lepidlem a lepenkou)		380,94	IC 3	22,29	IC 1
Ib (krabice bez lepidla)		373,04	IC 3	737,76	IC4
II (velká deska)		1064,23	IC 5	17,91	IC 1
III (hnědý pytlík)		222,66	IC 3	11,82	IC 1
IV (bílý pytlík)		253,34	IC 3	24,62	IC 1
V (papír s alkalickou rezervou)		337,75	IC 3	31,19	IC 2

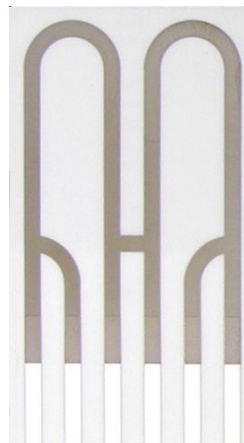
ČSN EN ISO 11844-1. *Koroze kovů a slitin – Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou – Část 1: Stanovení a odhad korozní agresivity vnitřních atmosfér.* Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021.

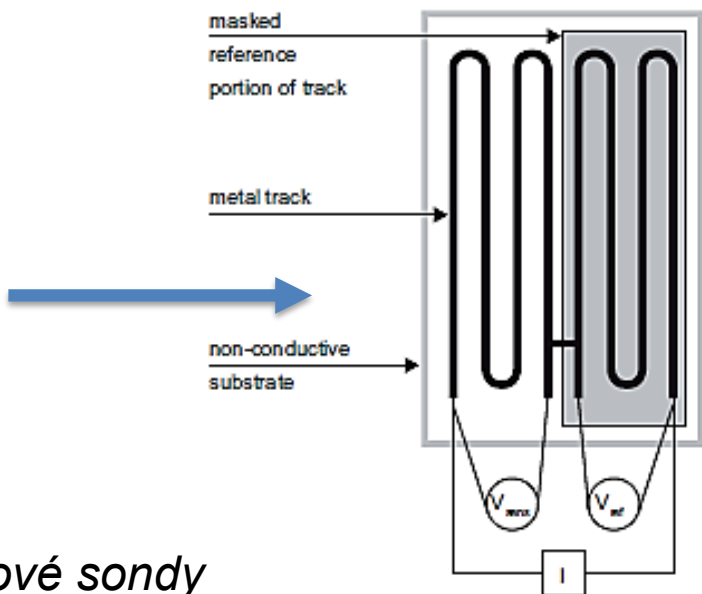
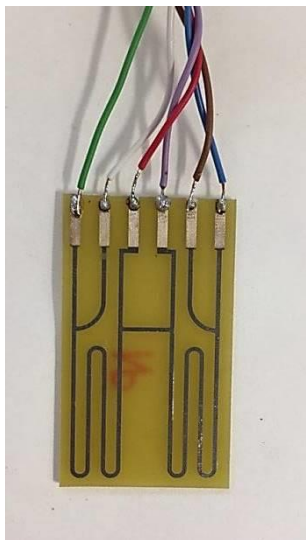
Korozní monitoring



Senzory

- Cu, Ag, Fe, Zn, CuZn, CuSn
- Pb-400nm, Pb-25 μ m





$$\Delta h = h_0 * \left(1 - \frac{R_r}{R_c} * \frac{R_{c,0}}{R_{r,0}}\right)$$

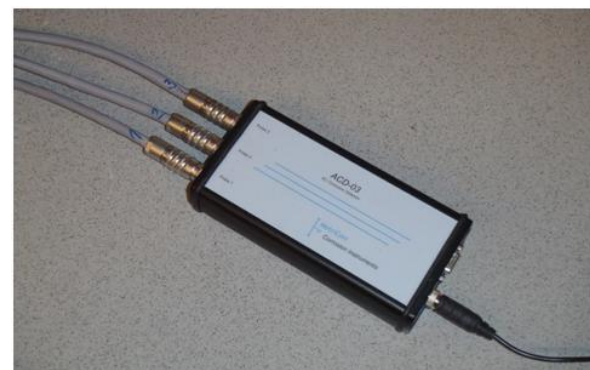
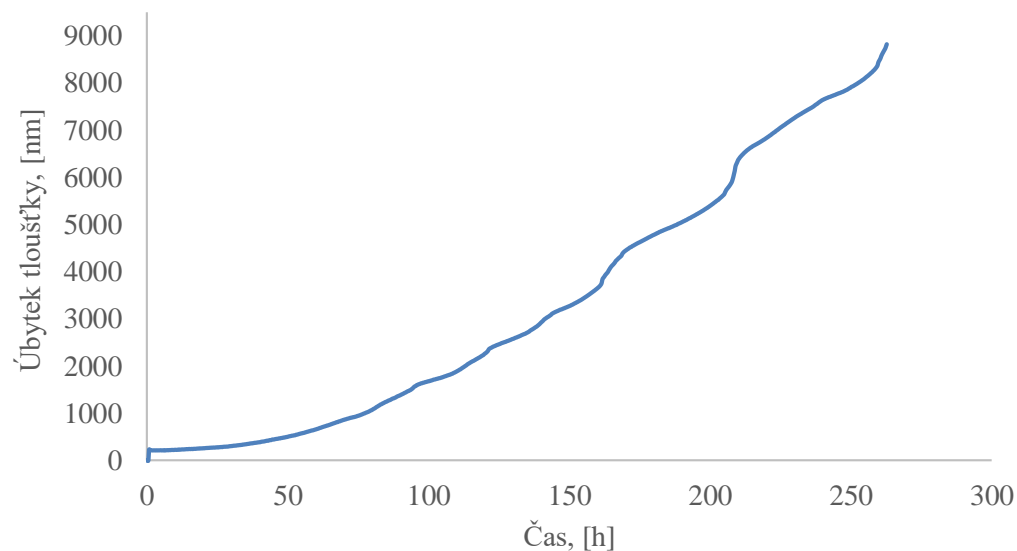


schéma odporové sondy



Provozní zkoušky

Natmus



Kunsthistorisches Museum



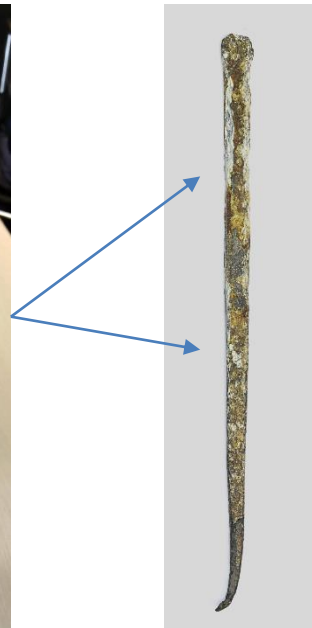
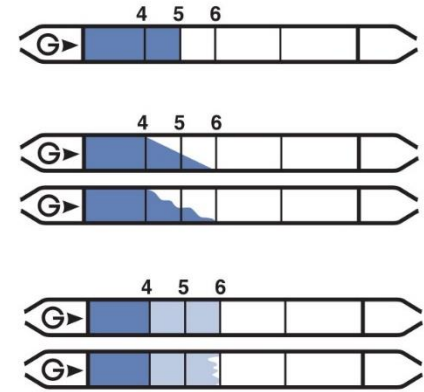
Rievaulx, Abbey



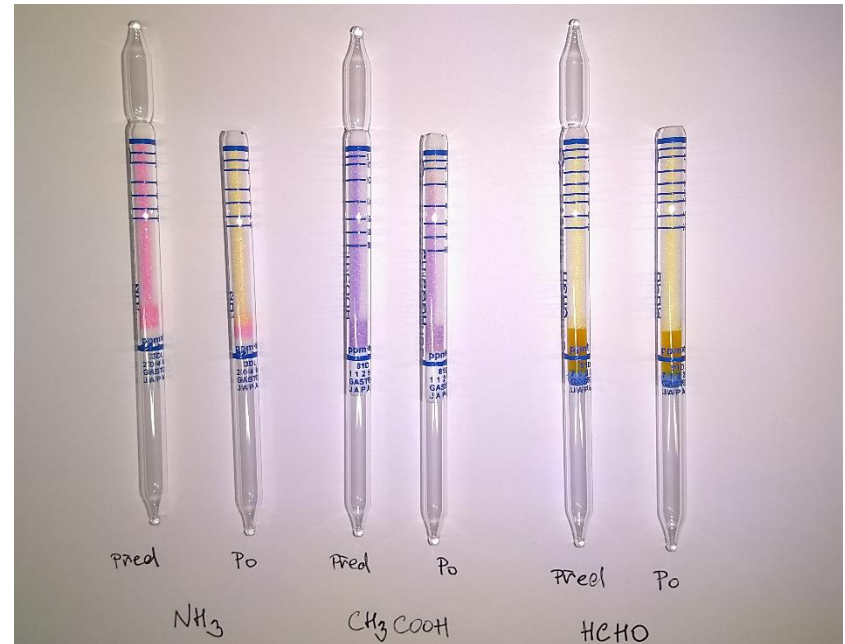
NK, Dánsko



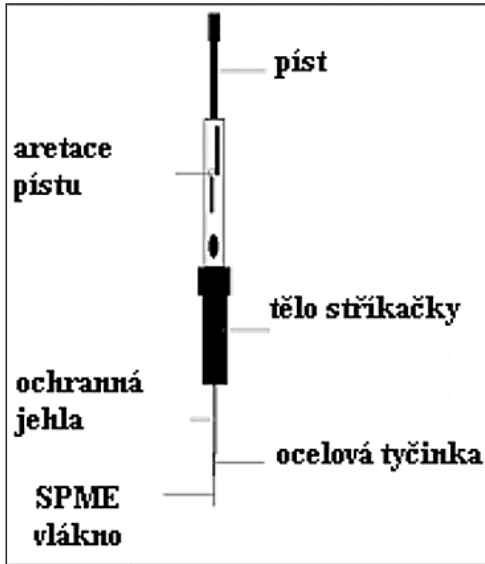
Korozní monitoring



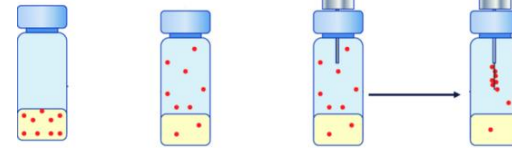
slitina Cu



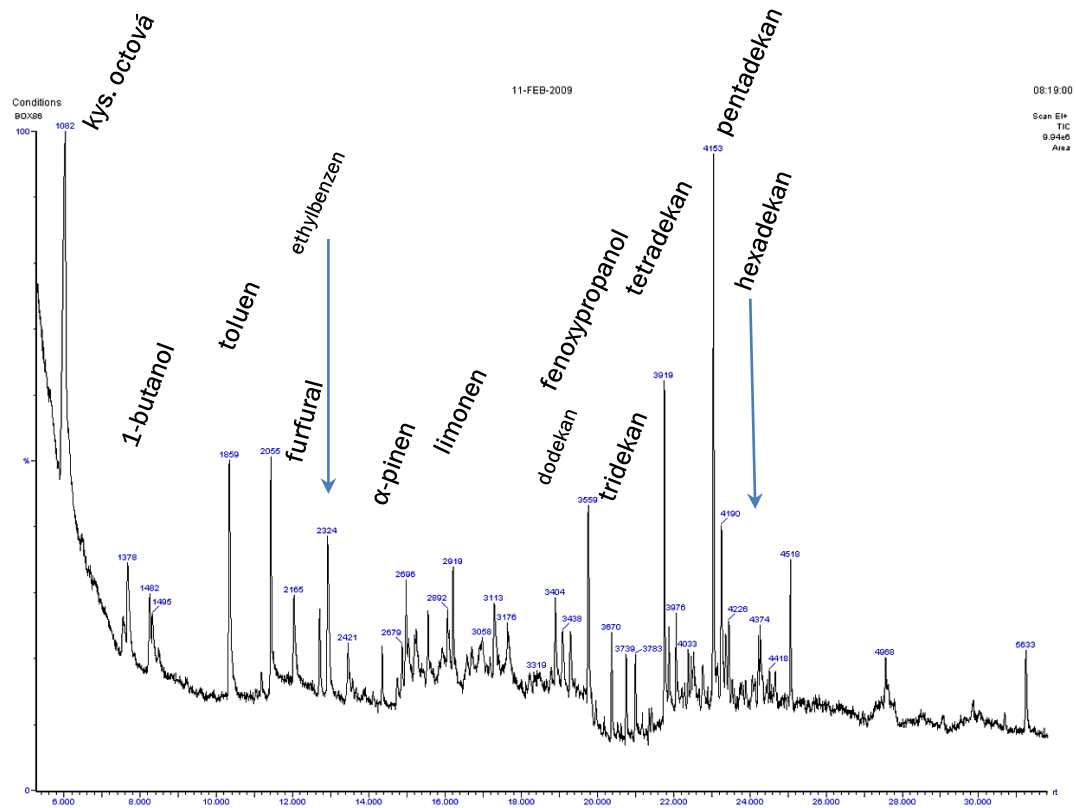
Korozní monitoring



Polydimethylsiloxan (PDMS),
Carboxen-Polydimethylsiloxan
(CAR-PDMS),
Polyakrylát (PA)



Potažená fáze je exponována pro absorpci cílových analytů



GC-MS

chromatogram

Děkuji za pozornost



VŠCHT PRAHA



**Heritage
Train**



Erasmus+