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

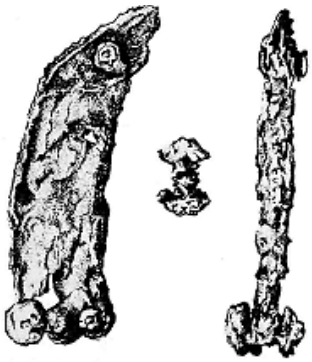
Konzervování restaurování kovových památek

- 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

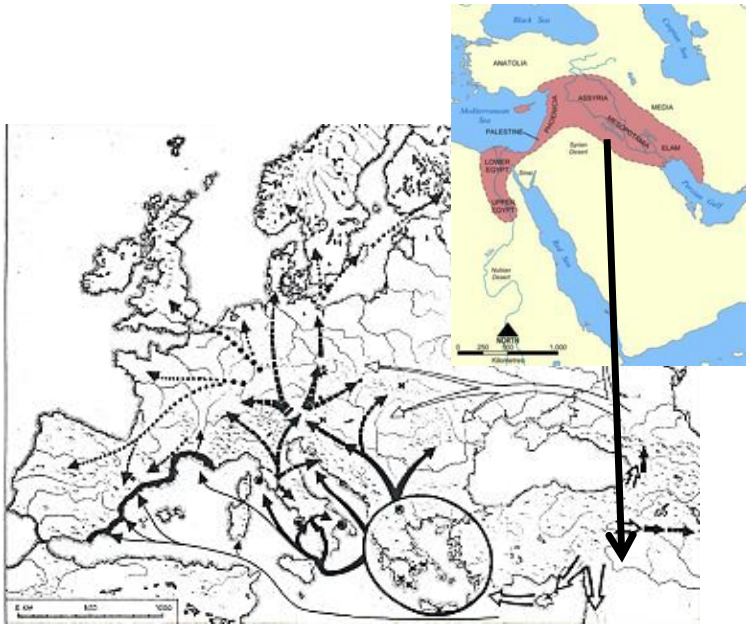
Železo

- 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 Chetité 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/cm^3 ; **αFe** struktura: kubická prostorově centrovaná;

γFe struktura: kubická prostorově centrovaná

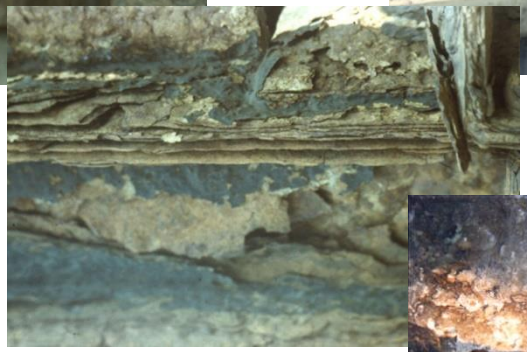
Hematit, Fe_2O_3 (Fe^{3+})

redukce

Ocel (Fe^0)

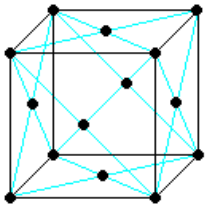
oxidace

„Rez“, např. Fe_2O_3 (Fe^{3+})



Měď

bod tání: 1085 °C
hustota: 8,94 g/cm^3
struktura: kubická plošně centrovaná



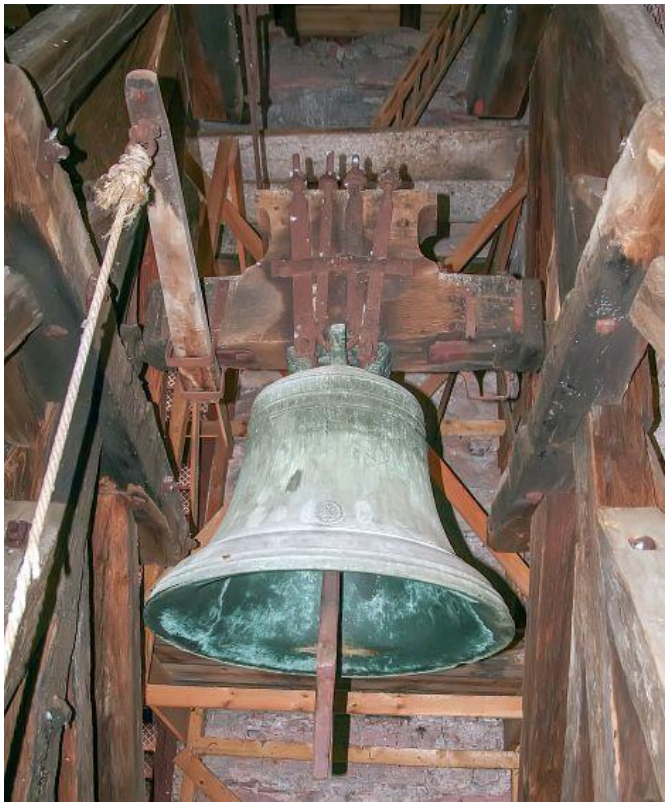
Mechanické vlastnosti:
- těžký, kujný kov
- nejmenší elektrický odpor
- největší elektrická a tepelná vodivost ze všech obecných kovů
- velmi dobrá korozní odolnost v atmosféře
- Tvrdost Cu > Ag > Sn > Pb = Au

Možné příměsové prvky z rud:
< 1 % Au, Ag, Ni, Pb, Sb, As, Fe, Zn

Využití měděných slitin v současnosti

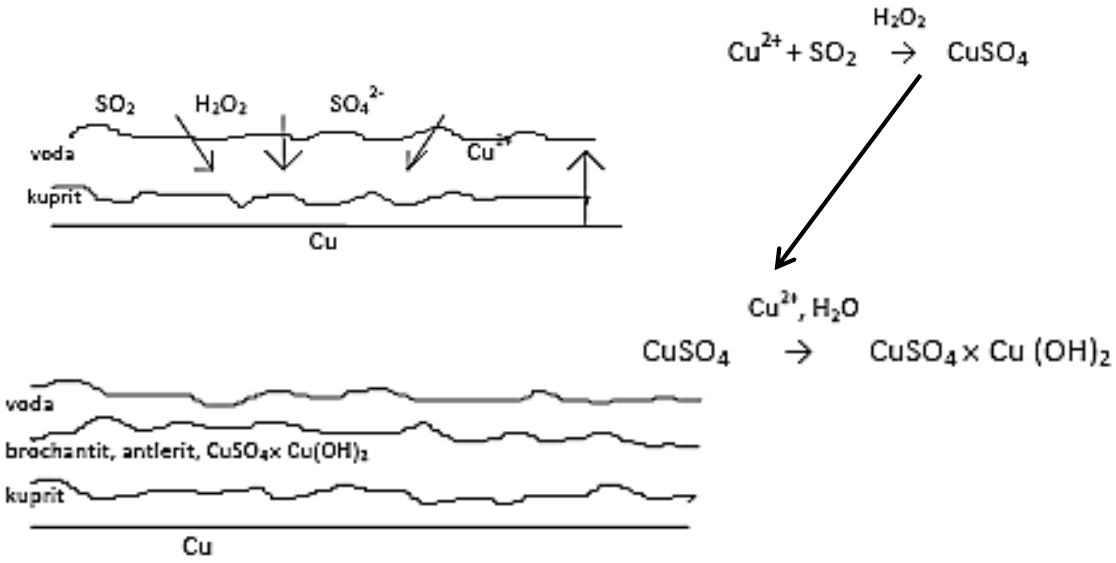
- elektrotechnický, strojní a chemický průmysl
  - dráty, vodiče, kontakty trubky, plechy
- lodní průmysl
- stavebnictví
  - krytiny, okapové žlaby, trubky
- pokovování
- výroba hudebních nástrojů
- výroba chemických prostředků k ochraně rostlin

…



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 $Cu_4(SO_4)(OH)_6$
- antlerit $Cu_3(SO_4)(OH)_4$
- posnjakit $Cu_4(SO_4)(OH)_6.H_2O$

chloridy
- atakamit $Cu_2Cl(OH)_3$

uhličitany
- malachit $Cu_2(CO_3)(OH)_2$
- azurit $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$

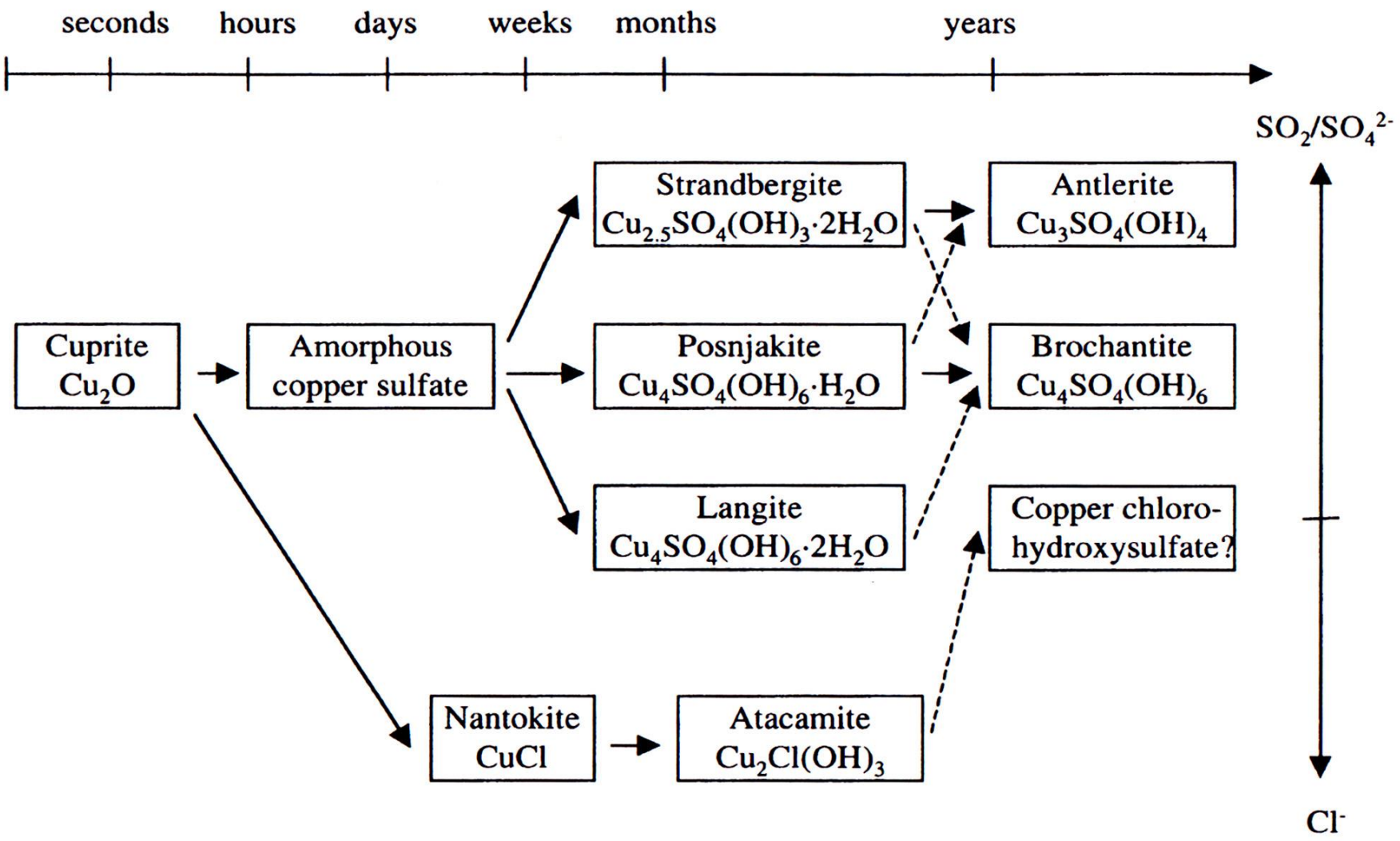

seconds
hours
days
weeks
months
years
SO_2/SO_4^{2-}
Cuprite
Cu_2O
Amorphous
copper sulfate
Strandbergite
$Cu_{2.5}SO_4(OH)_3 \cdot 2H_2O$
Posnjakite
$Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot H_2O$
Langite
$Cu_4SO_4(OH)_6 \cdot 2H_2O$
Antlerite
$Cu_3SO_4(OH)_4$
Brochantite
$Cu_4SO_4(OH)_6$
Copper chloro-
hydroxysulfate?
Nantokite
CuCl
Atacamite
$Cu_2Cl(OH)_3$
Cl^-

Schéma časového vývoje zbarvení povrchu mědi v současných podmínkách znečištění ovzduší

(0, 4, 8 měsíců, 1, 2, 3 roky)

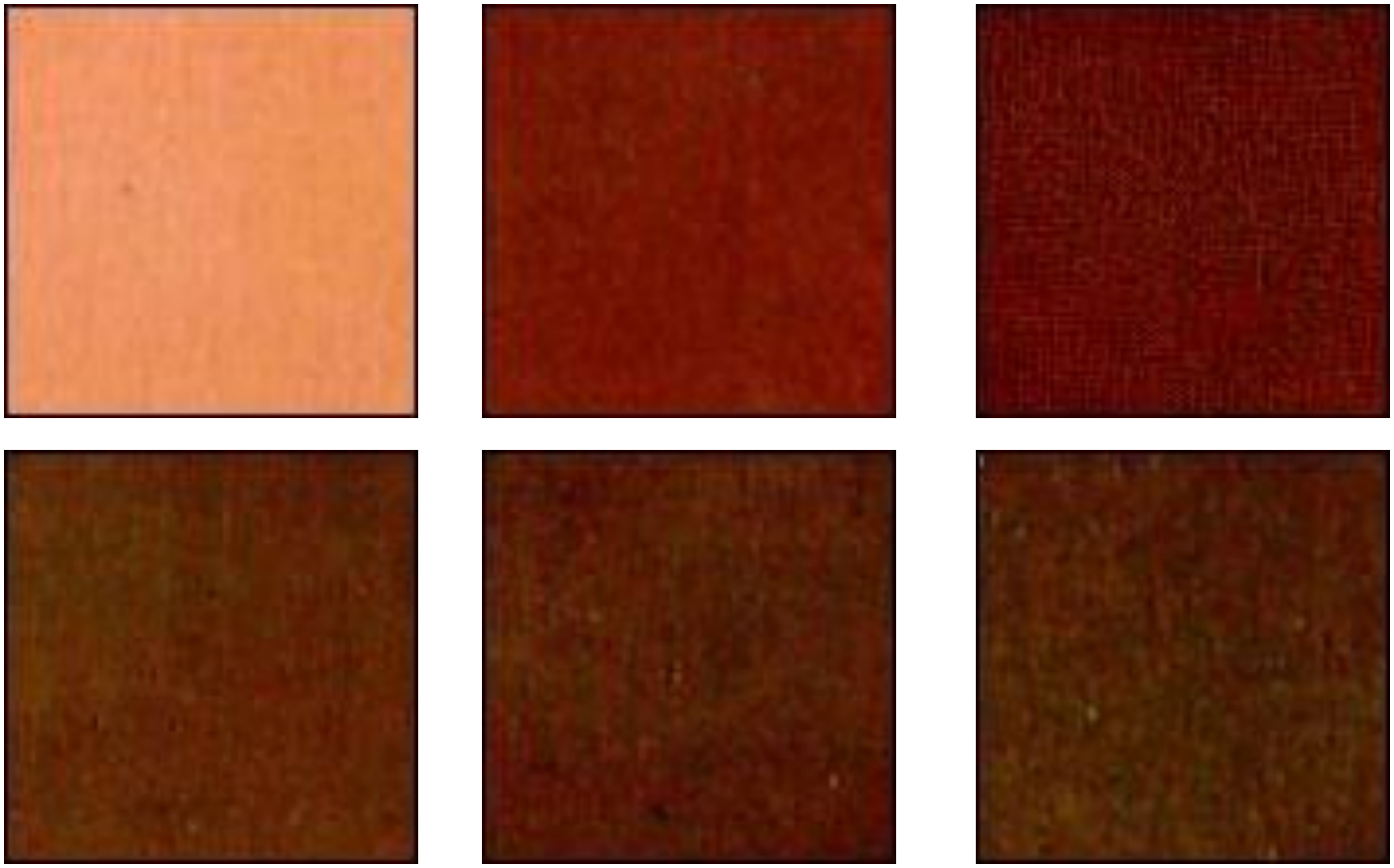
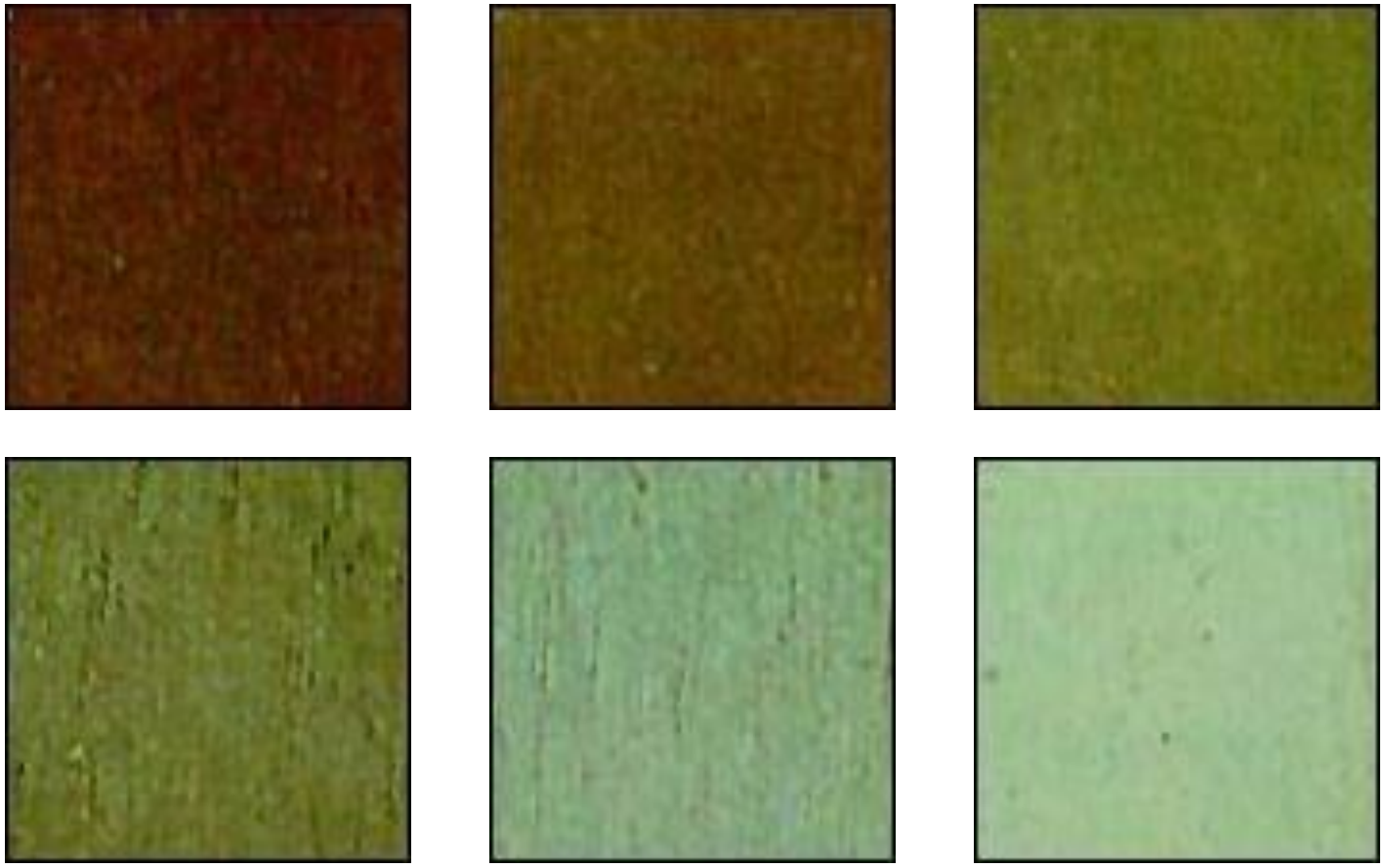
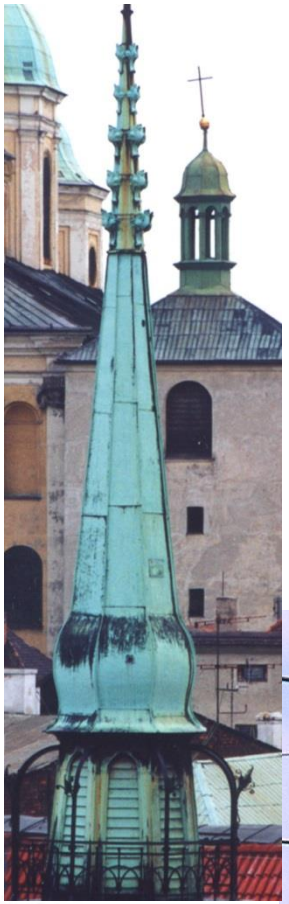


Schéma časového vývoje zbarvení povrchu mědi v současných podmínkách znečištění ovzduší

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



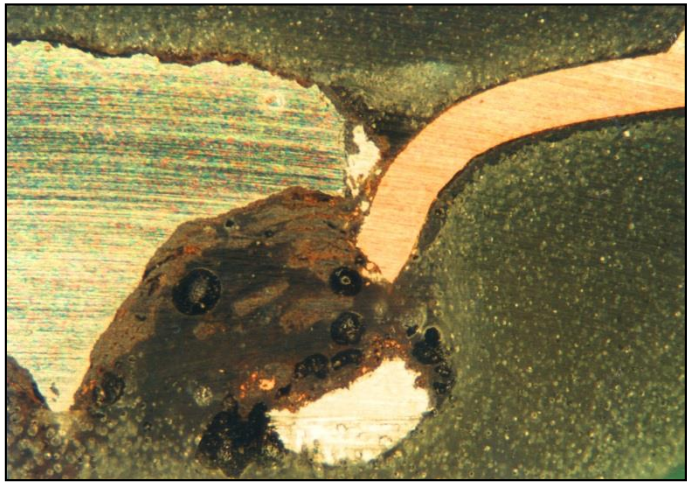
Zvláštnosti a vady patin

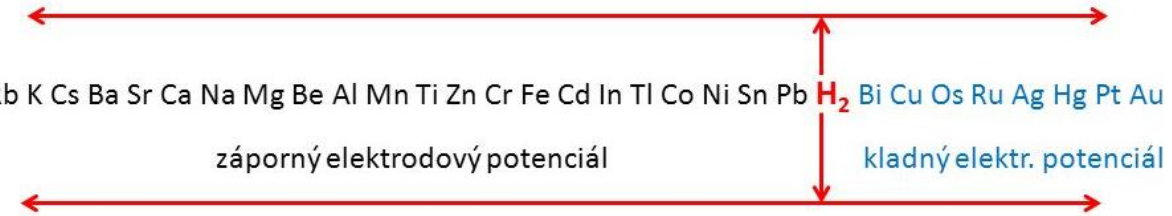


Koroze mědi ve vnitřním prostředí

- 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:

<u>historie</u>

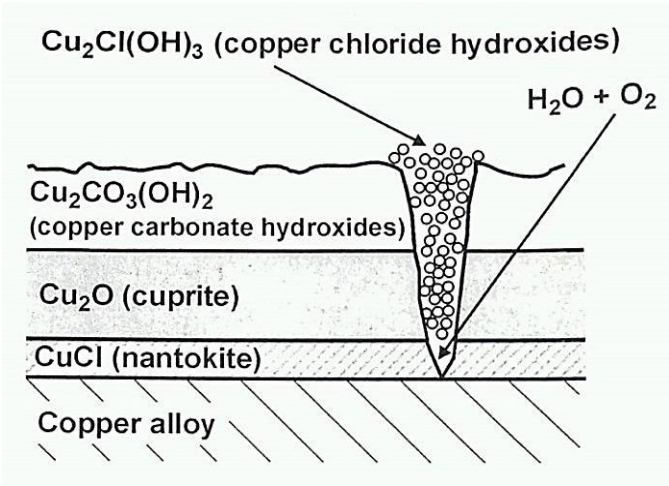
- šperky, obřadní nádoby, sochy
- nástroje např. sekery, dýky, srpy…

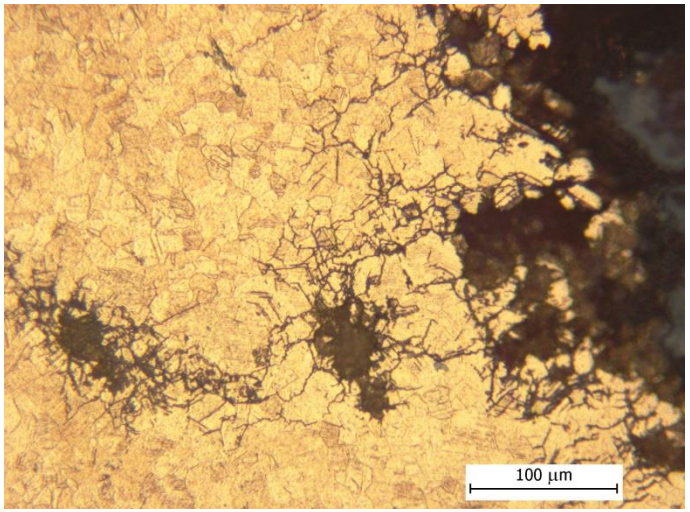
<u>současnost</u>

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

Koroze archeologických nálezu z měděných slitin
nemoc bronzu

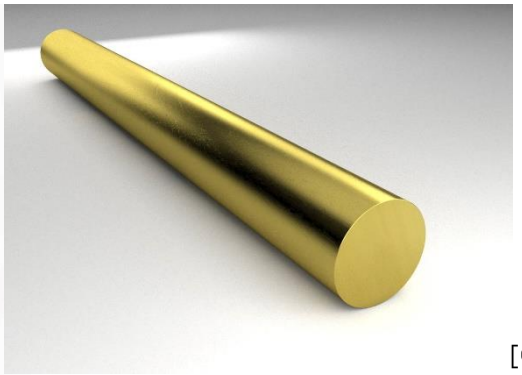
- korozní poškození archeologických bronzových nálezů po jejich vyzvednutí z půdy
- 6 **CuCl** + 1½ $\mathbf{O_2}$ + 3 $\mathbf{H_2O}$ → 2 $\mathbf{Cu_2Cl(OH)_3}$ + 2 Cu^{2+} + 4 Cl^-
- bazické chloridy mědi - mají větší objem
- - vnitřní pnutí v bronzové matrici
  - vznik trhlin a možný rozpad kovové na jednotlivé fragmenty

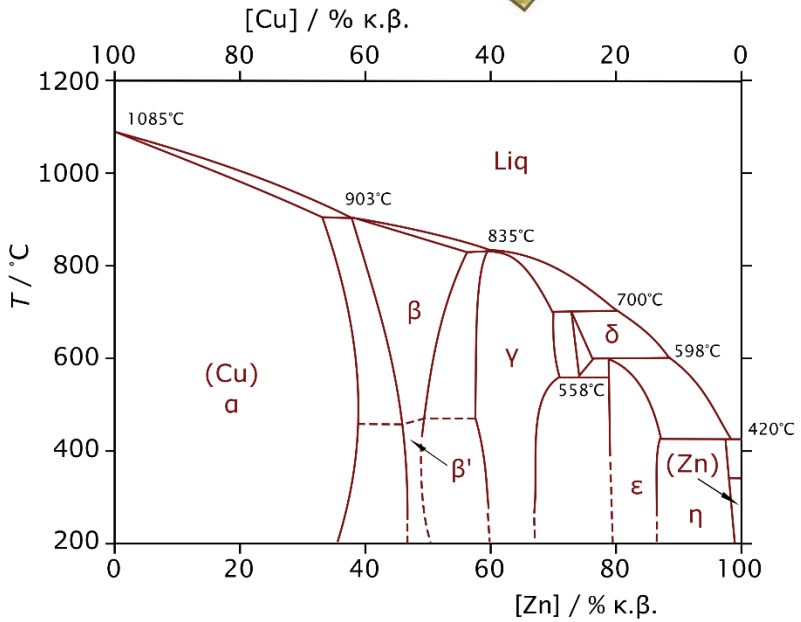




Slitina zinku s mědí - mosaz

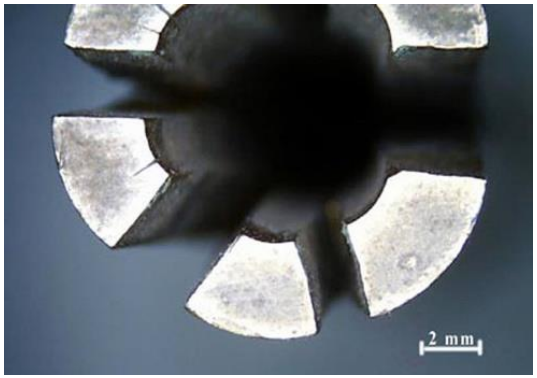
- Tombak obsah Cu > 80 hm.%
- Mosaz jednofázová, obsah Zn cca do 38 hm.% Zn
- Pagfong (Alpaka, Bíla mosaz …) Cu 45-70 hm. %, Ni 5-30 hm.%, Zn 8-45 hm.%
- …

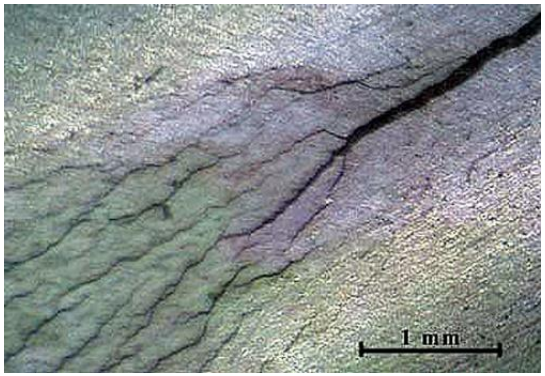




Praskání mosazi

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

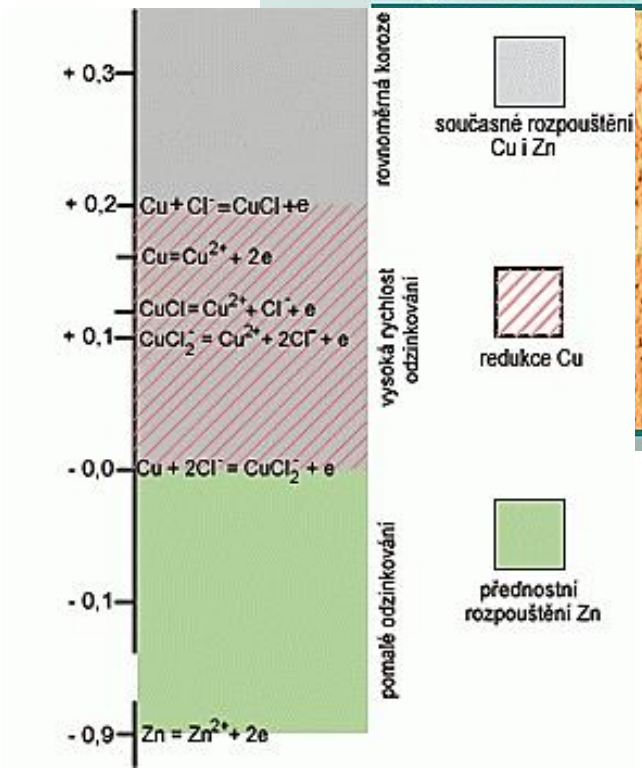


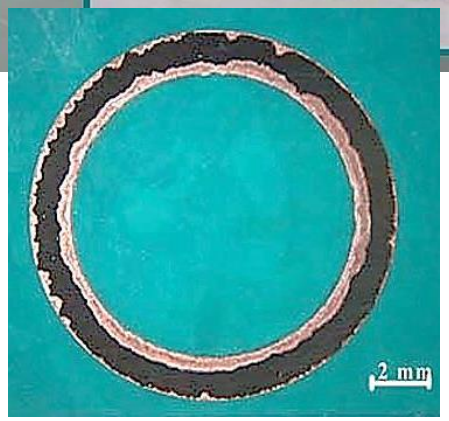


vnitřní pnutí (válcování) + NH_3
interkrystalicky,transkrystalicky

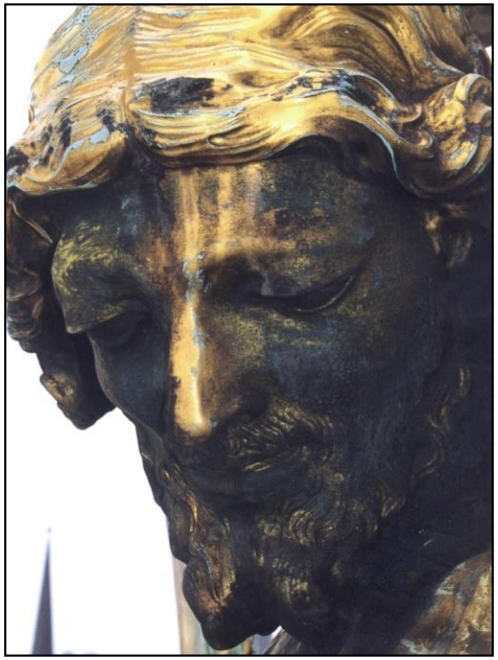
Selektivní koroze

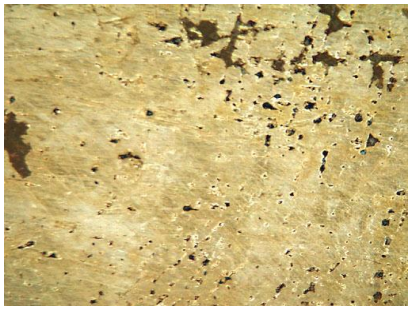
- Při selektivní korozi dochází korozními procesy k odstranění jedné složky slitiny,
- typickým představitelem tohoto druhu koroze je odzinkování mosazí, kdy část původního materiálu slitiny mědi a zinku se přemění na houbovitou měď, dochází k tomu buď v celé vrstvě u povrchu nebo lokálně,
- k odzinkování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

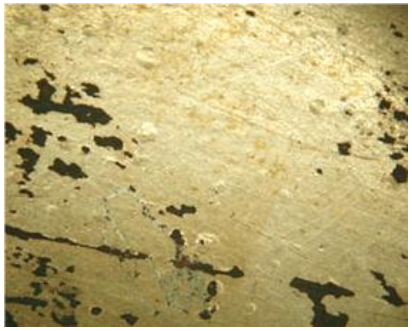


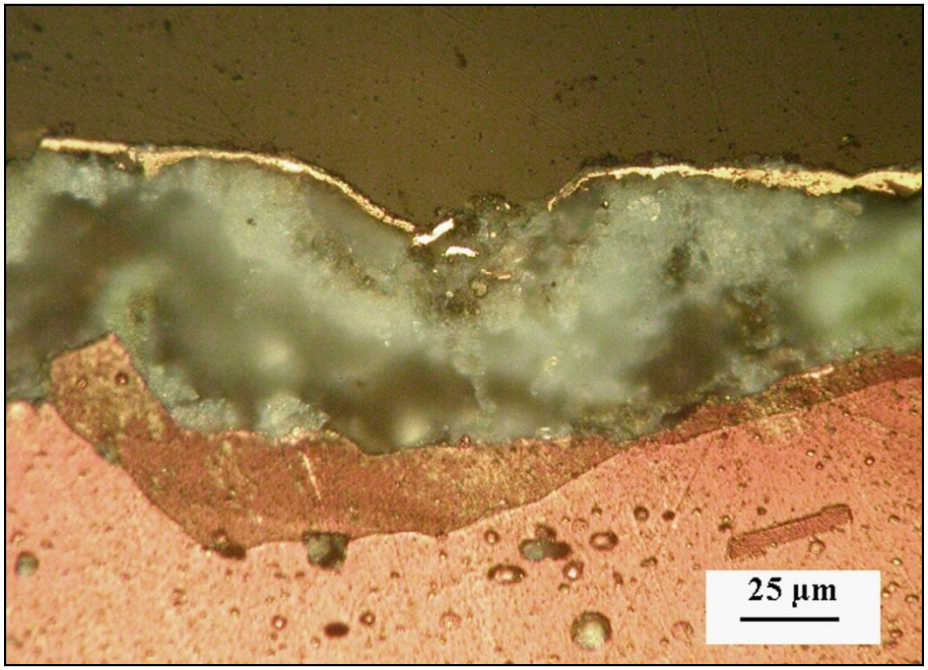


Sloup Nejsvětější Trojice v Olomouci



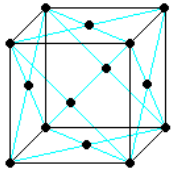






Olovo

bod tání: 327 °C
hustota: 11,3 g/cm^3
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 - užitné 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 Innoncenc IV. oznamuje všem duchovním, že nemají právo exkomunikovat johanity, avšak své stížnosti vůči nim mají přednésti papeži.

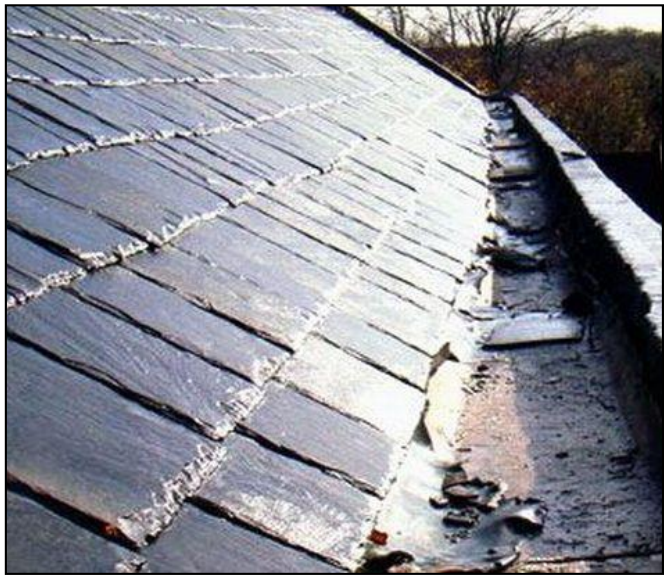
13. prosinec 1244, Lyon

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 $KAg(CN)_2$
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

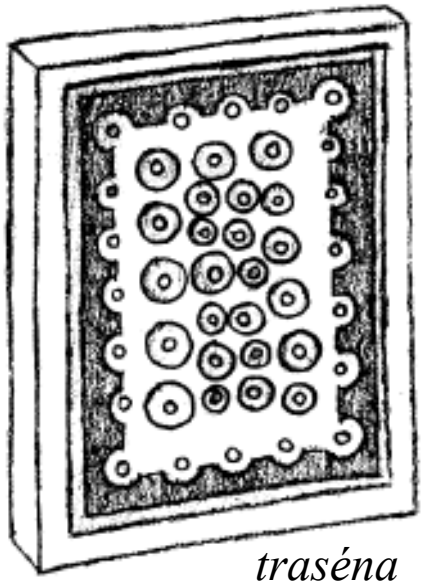
- **Starověké Řecko**

Prostá obydlí

- dřevěné rámy se zvířecí
- blánou/olejované plátno

Významné stavby

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

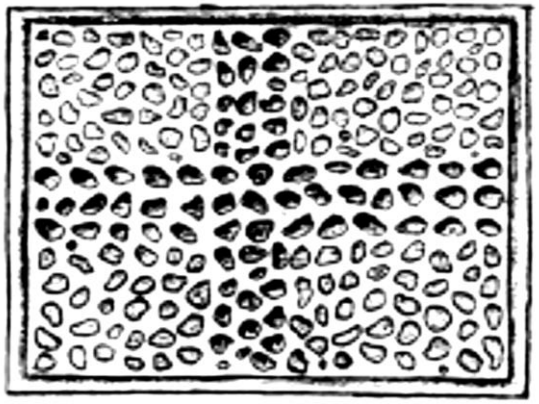


traséna
(L. Losos)

- **Starověký Řím**

Významné stavby

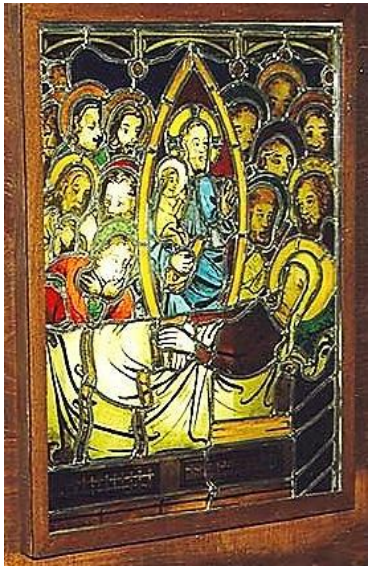
- použití olověných desek vykládaných malými kousky křemene, alabastru
- 4. až 6. stol n.l. - pozdně římské období zasazení bucen do olověné sítě



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 uzavíraní 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:

- odlévaní 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)

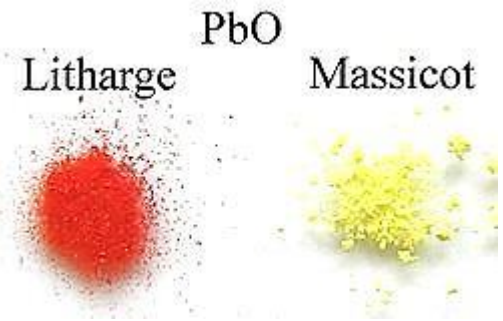
- olověné profily jsou k sobě pájeny cínově - olověnou pájkou s eutektickým složením
- spoj je žárově pocínován
- skleněný díl byl v olověném spoji upevněn nejčastěji tmelem na bázi uhličitanu vápenatého a lněného oleje

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

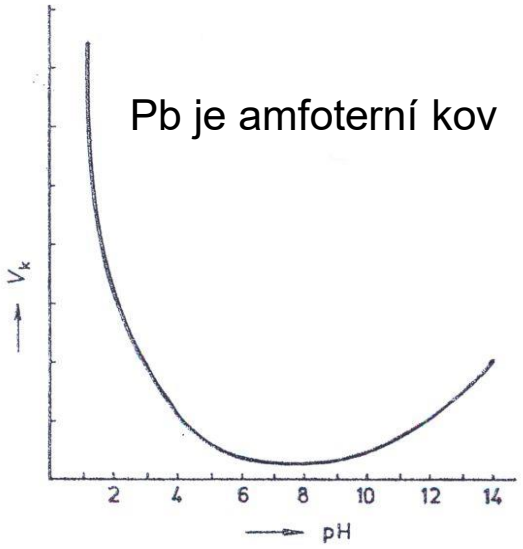
<u>mechanismus elektrochemického korozního děje:</u>

anodická oxidace: $Pb(s) = Pb_2^{2+} + 2e^-$
katodická redukce: $½\ O_2 + H_2O + 2e^- = 2OH^-$
tvorba PbO: $Pb^{2+} + 2OH^- = PbO + H_2O$



α PbO

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_2, 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 NOx - 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 prostorách:

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

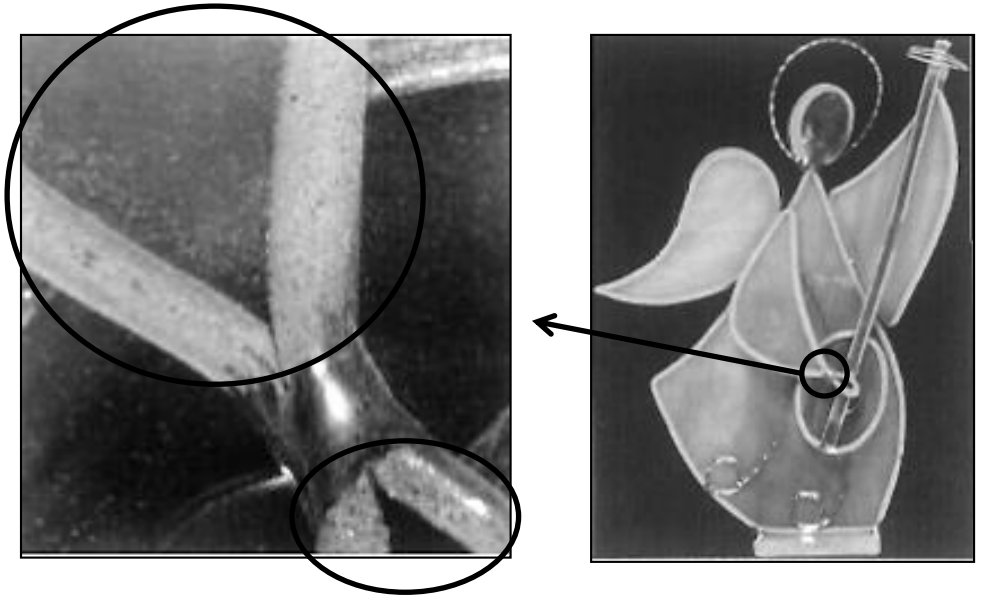
Pokud olovo v uzavřených prostorách koroduje v aktivním stavu, jsou vždy příčinou jeho korozního napadení těkavé organické látky v atmosféře

Vliv organických těkavých kyselin na korozní odolnost olova

Zdroj těkavých látek v uzavřených prostorách:

- 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 vitríně

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

$Pb + \mathbf{2CH_3COOH} + ½\ O_2 = Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$

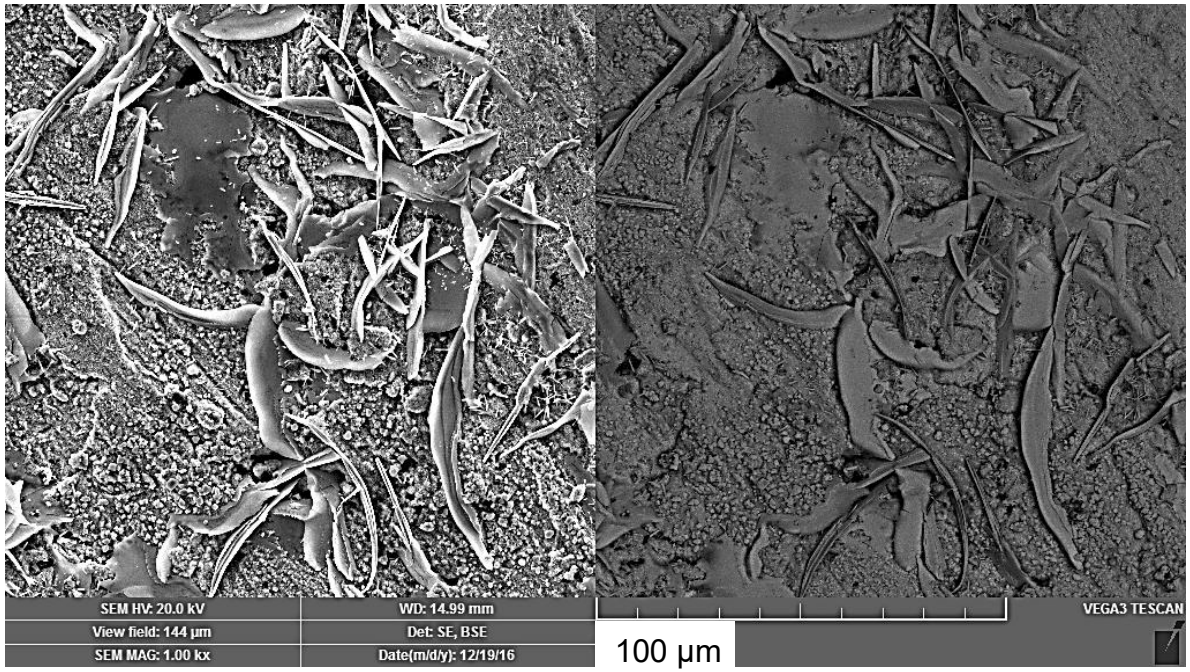
$3Pb(CH_3COO)_2 + 2CO_2 + 4H_2O = Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 + \mathbf{6CH_3COOH}$

- PbO

$PbO + 2CH_3COOH \rightarrow Pb^{2+} + 2\ CH_3COO^- + H_2O$

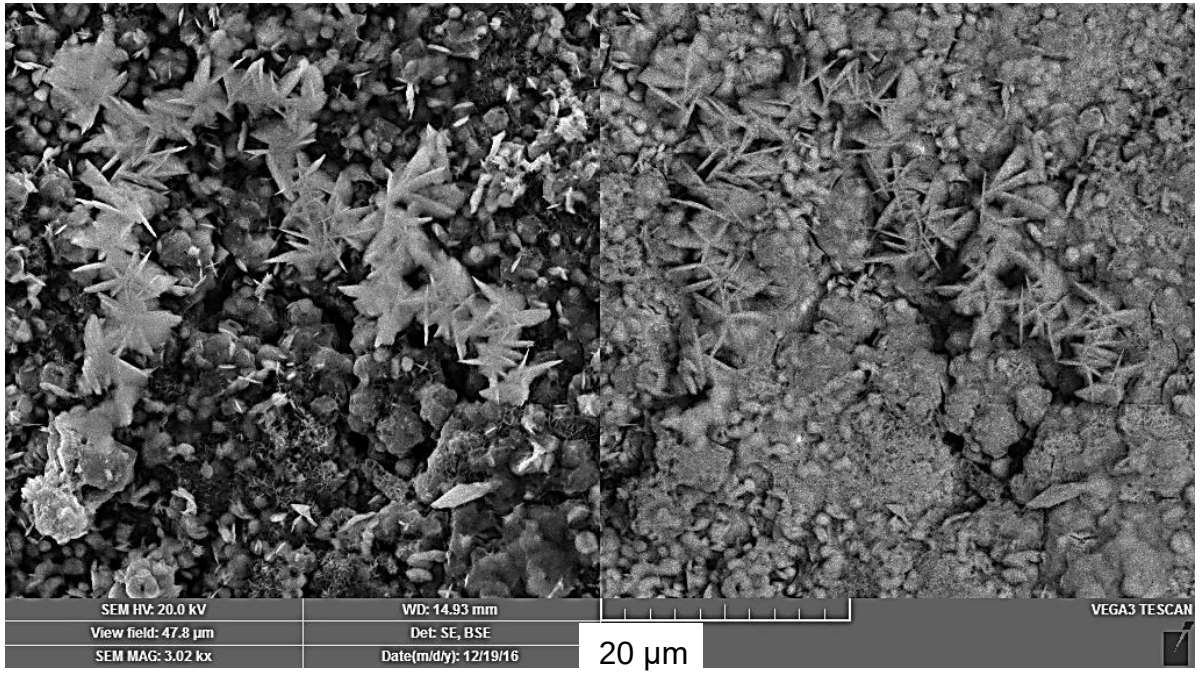
$2PbO + Pb^{2+} + 2\ CH_3COO^- + H_2O \rightarrow Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO \cdot H_2O$

- **organická kyselina funguje jako katalyzátor**



Jak vypadá $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 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 uhličitan olovnatý

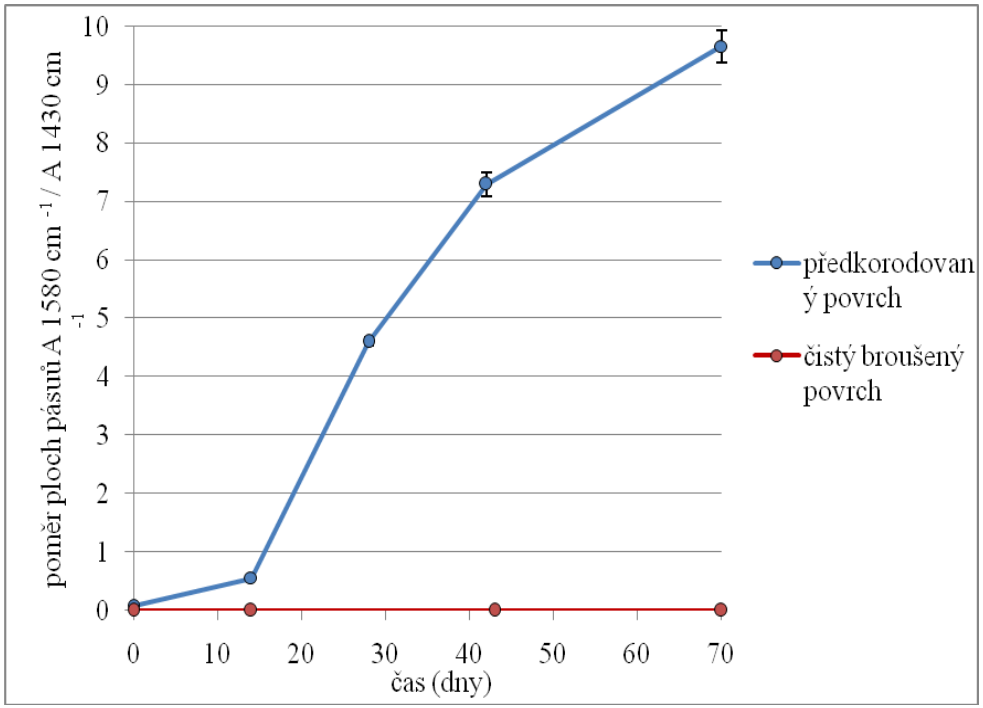
Expozice: 70 dní v regulované atmosféře depozitáře

R.V. = 50 %, t = 53 ± 2°C

Analýza vnitřní atmosféry depozitáře:

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

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



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 churh Všech svatých v Heřmánkovicích (1701)

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

Tin-rich Alloys

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

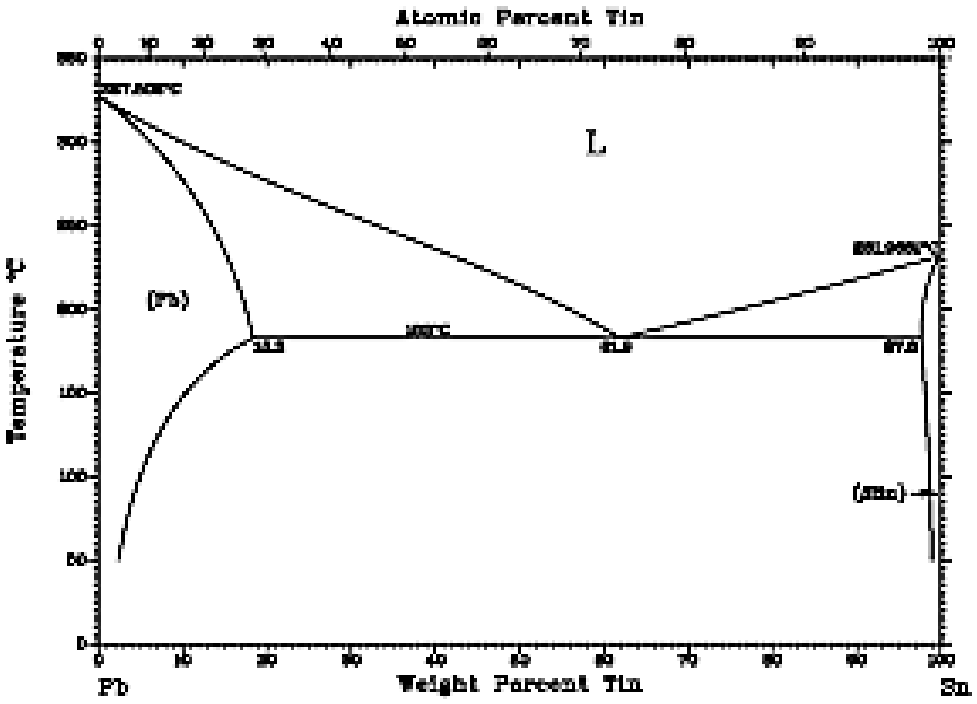
Iqaluit, Nunavut, Kanada

Wenquan, the Xinjiang region, China

Slitiny s obsahem olova a nízkým bodem tání

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

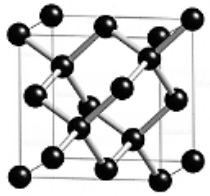
Náhrada Pb v pájkách za Cu



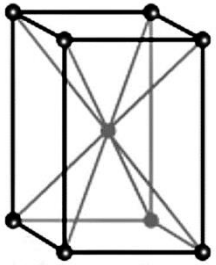
	(hm %)				(°C)
Název	Sn	Pb	Bi	Cd	t tání
Roseův kov	25	25	50	0	96 - 98
Woodův kov	12,5	25	50	12,5	60 - 70

Cín a slitiny SnPb a jejich korozní odolnost

bod tání: 231,9 °C
hustota: 7,4 g/cm^3
struktura:



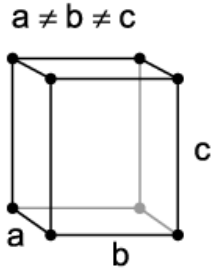
α modifikace stabilní při t > 13,2 °C
- kubická s diamantovým uspořádáním



β modifikace stabilní v rozmezí teplot 13,2 °C – 160 °C
- tetragonální plošně centrovaná

a ≠ c

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

Cín a jeho využití v historii

- od poloviny 2. tisícíletí 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.

<u>Značení předmětů z cínu a cínových slitin:</u>

- 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

- **<u>žárové cínování</u>** - 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

- **<u>bezproudé cínovaní</u>** – antika
- historické konplexotvorné roztoky na bázi hydrogenvinanu draselného popř. síranu hlinitoamonného
- současné kyselé komplexotvorné cínovací roztoky obsahují kromě rozpuštěné cínaté soli také thiomočovinu

Cín a slitiny SnPb 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 SnO_2.
- **<u>Mechanismus tvorby pasivní vrstvy cínu ve vlhké atmosféře:</u>**

  - *Anodická oxidace:*

    $Sn + H_2O \rightarrow SnO + 2H^+ + 2e^-$

    $SnO + H_2O \rightarrow SnO_2 + 2H^+ + 2e^-$

  - *Katodická redukce:*

    $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

Trhliny na víku křtitelnice č. 5524

Cín a slitiny SnPb a jejich korozní odolnost

- **<u>Vnitřní expozice:</u>**

  - 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

- **<u>Vnější expozice:</u>**

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

- **<u>Koroze cínu působením galvanické koroze</u>**

  - pocínovaný železný plech (potravinářský průmysl)

  - amalgámy cínu se rtutí

Cín a slitiny SnPb a jejich korozní odolnost

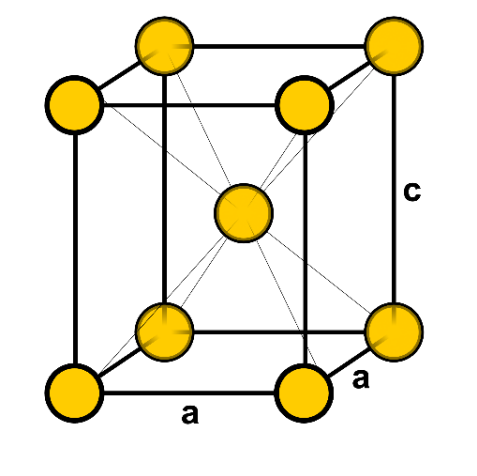
- Vznikající korozní produkty cínu a olova mají větší objem než původní materiál, způsobují vznik pnutí a jsou příčinou vzniku trhlin.
- **Díky tomuto jevu poměrně často dochází k záměně korozního napadení cínu se strukturní transformací cínu za snížených teplot, tzv. cínovým morem**

Korozní poškození křtitelnice ze slitiny cínu a olova

Píšťaly z kostela Všech svatých v Heřmánkovicích (1701)

Tin Pest – cínový mor

- β -> α
- 13.2 °C



β-Sn (white tin)

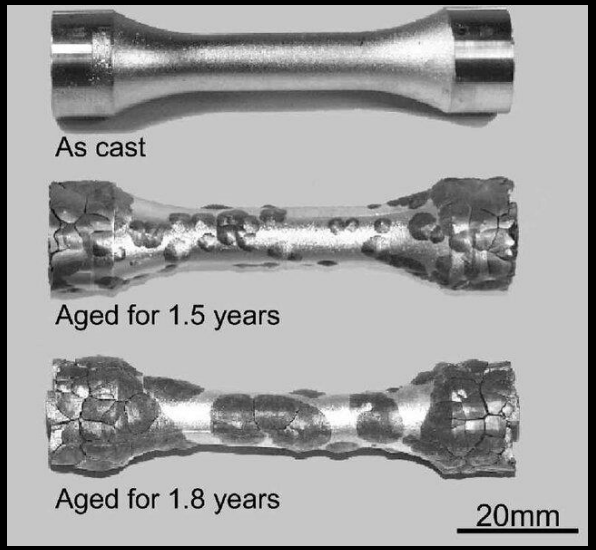
Tetragonal structure

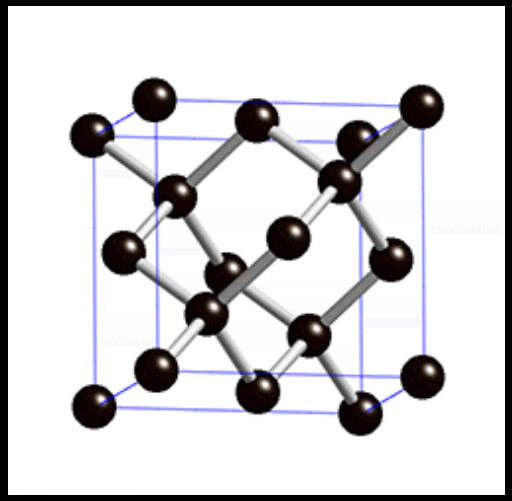
lattice parameters
a= 5,83 Å, c= 3,18 Å
α = β = γ = 90°
density
7.29 g/cm^3

The temperature
13.2 °C

the allotropic modification

27% change of volume





α-Sn (grey tin)

Cubic structure

lattice parameters
a= 6,49 Å
α = β = γ = 90°
density
5.77 g/cm^3

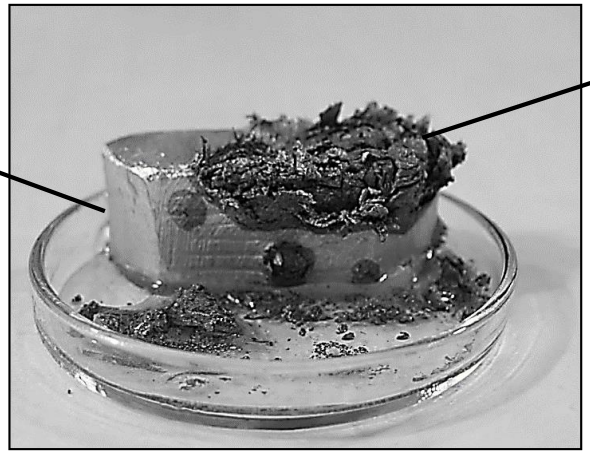
Tin pest in lead-free solders
Sn-0.5mass % Cu at - 18 °C

Píšťaly z kostela sv. Barbory v Manětíně (1697)

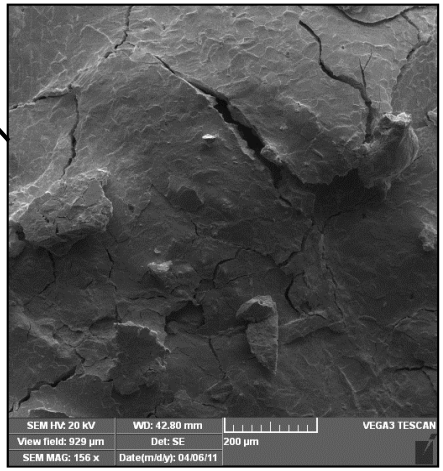
Přirozená strukturní přeměna β Sn na α Sn

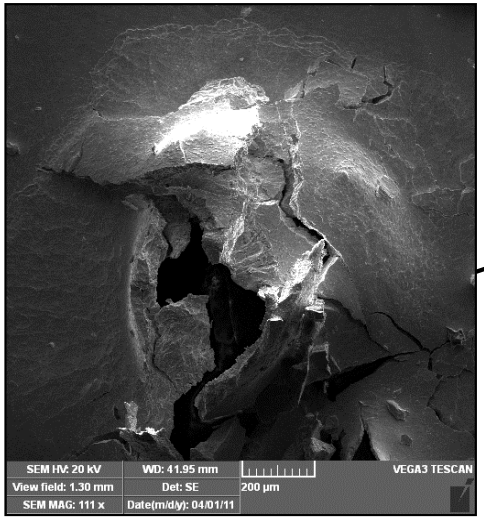
Přirozená nukleace strukturní přeměny β Sn na α Sn při teplotě
t = 0 °C trvá 1 až10 let

Cínový ingot po **7 měsících** přirozené expozice v mrazícím boxu při **-50 °C**

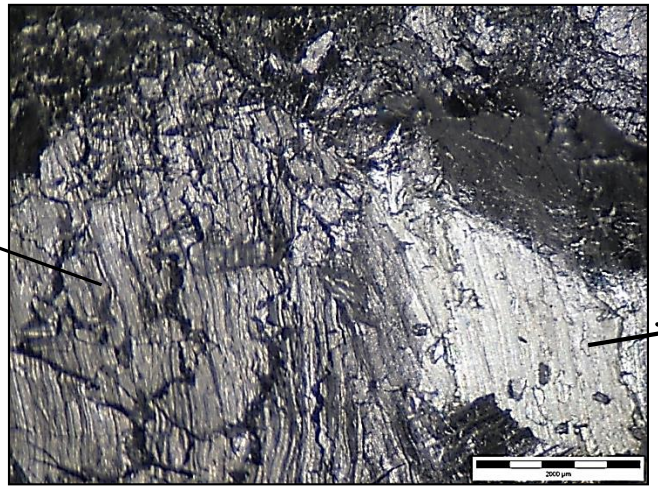


α cín



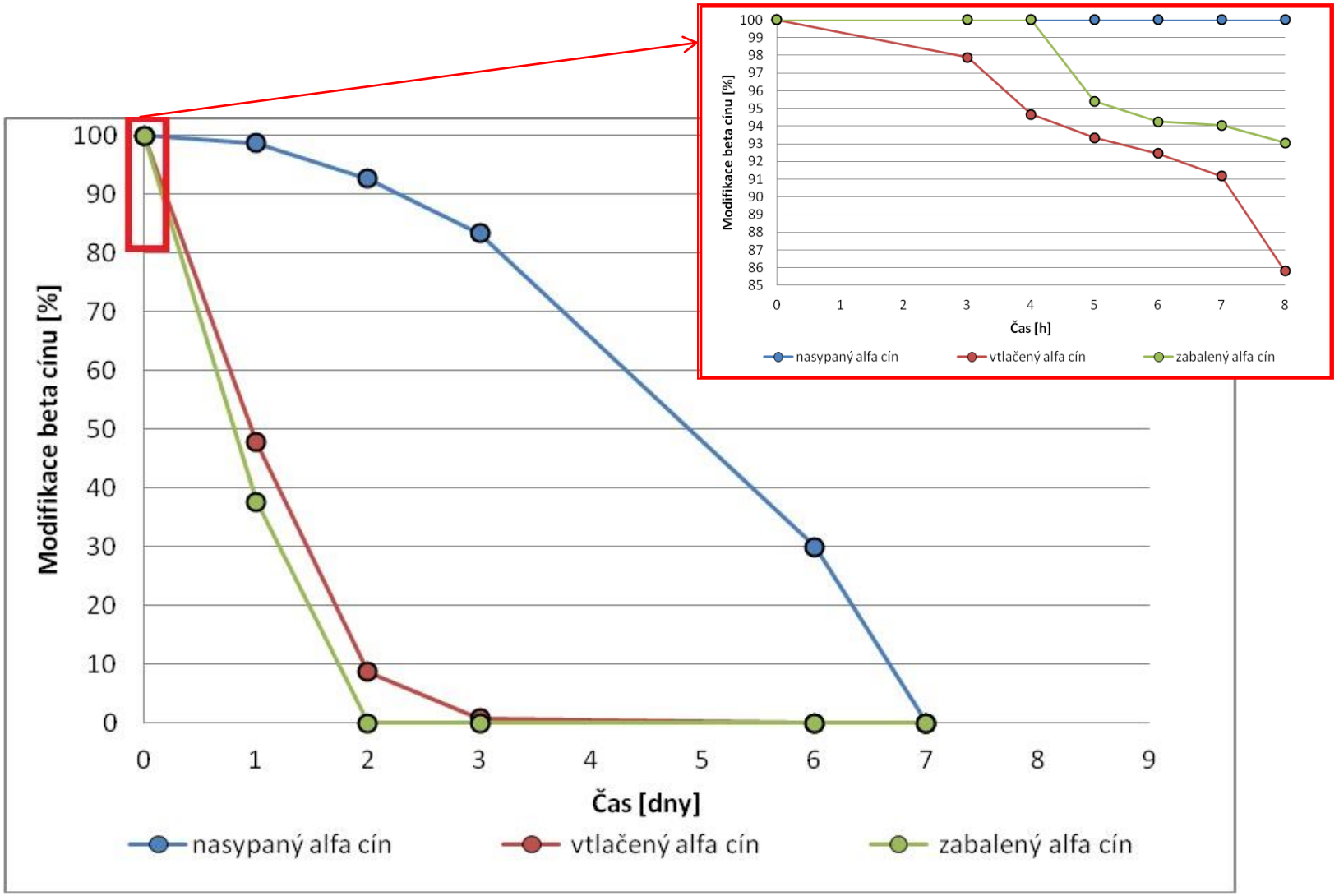


α cín



β cín

Vliv přítomnosti α Sn na transformaci β Sn při -50 °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 β → α**

  - t ≤ 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 → zpomalení rychlosti strukturní transformace

- **Mechanické namáhání**

  - Rychlost transformace cínu β → α se zvyšuje také s mírou tváření materiálu za studena a namáhání v tahu

Jak poznat cínový mor?

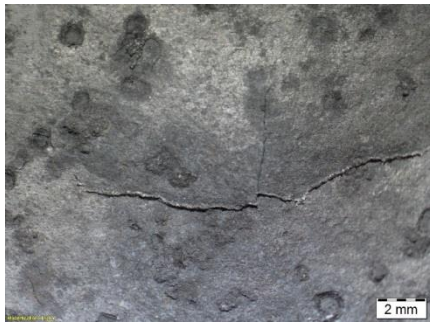
- kovový prášek α - Sn dá se vždy roztavit při t = 231,9 °C
- oxidy cínu SnO a SnO_2 nelze při této teplotě roztavit

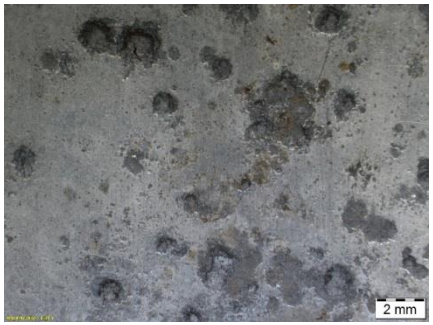
teplota tání SnO = 1080 °C

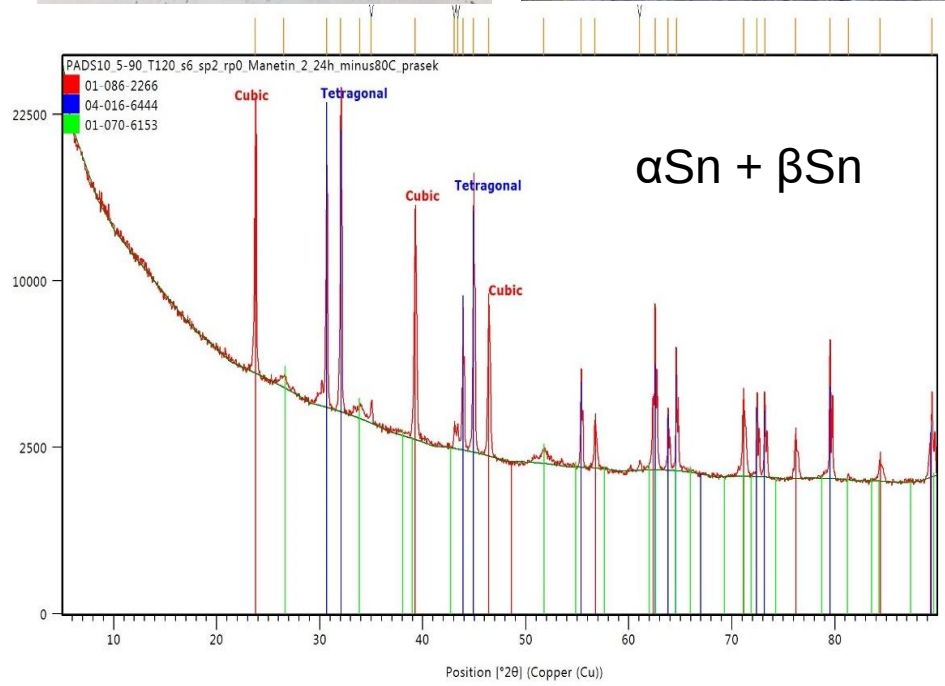
teplota tání SnO_2 = 1630 °C

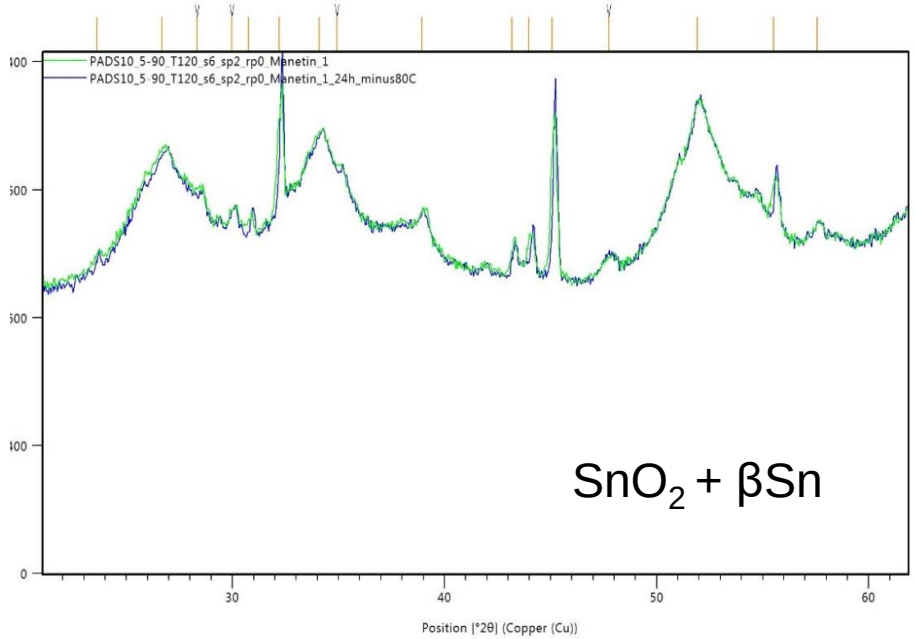
- α – Sn velmi rychle transformuje při pokojové teplotě na β - Sn, nelze jej na většině předmětů identifikovat běžnými metodami
- při zpětné transformaci α - Sn při nikdy neproběhne 100 % na β - Sn
- koncentrace zbytkového α – Sn v β – Sn při pokojové teplotě je v řádu ppb a nelze jej běžnými metodami stanovit
- při ochlazení β - Sn matrice s obsahem zbytkového α - Sn na teplotu - 80 °C po dobu 24 h nebo - 40 °C pod dobu 48 h dojde opět k urychlené transformaci β - Sn matrice na šedý cín (α - Sn)

39


2 mm

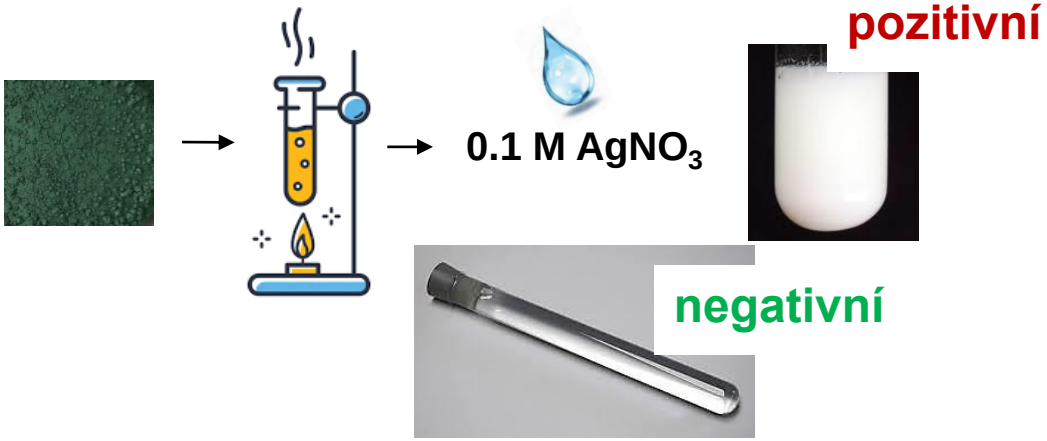

2 mm


PADS10_5-90_T120_s6_sp2_rp0_Manetin_2_24h_minus80C_prasek
01-086-2266
04-016-6444
01-070-6153
Cubic
Tetragonal
Cubic
Tetragonal
Cubic
αSn + βSn
22500
10000
2500
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Position [°2θ] (Copper (Cu))


PADS10_5-90_T120_s6_sp2_rp0_Manetin_1
PADS10_5-90_T120_s6_sp2_rp0_Manetin_1_24h_minus80C
0
30
40
50
60
Position [°2θ] (Copper (Cu))
SnO_2 + βSn

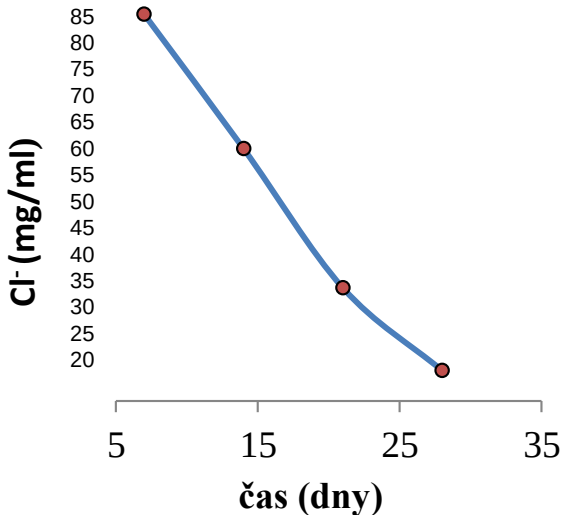
Desalinace - difuze

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



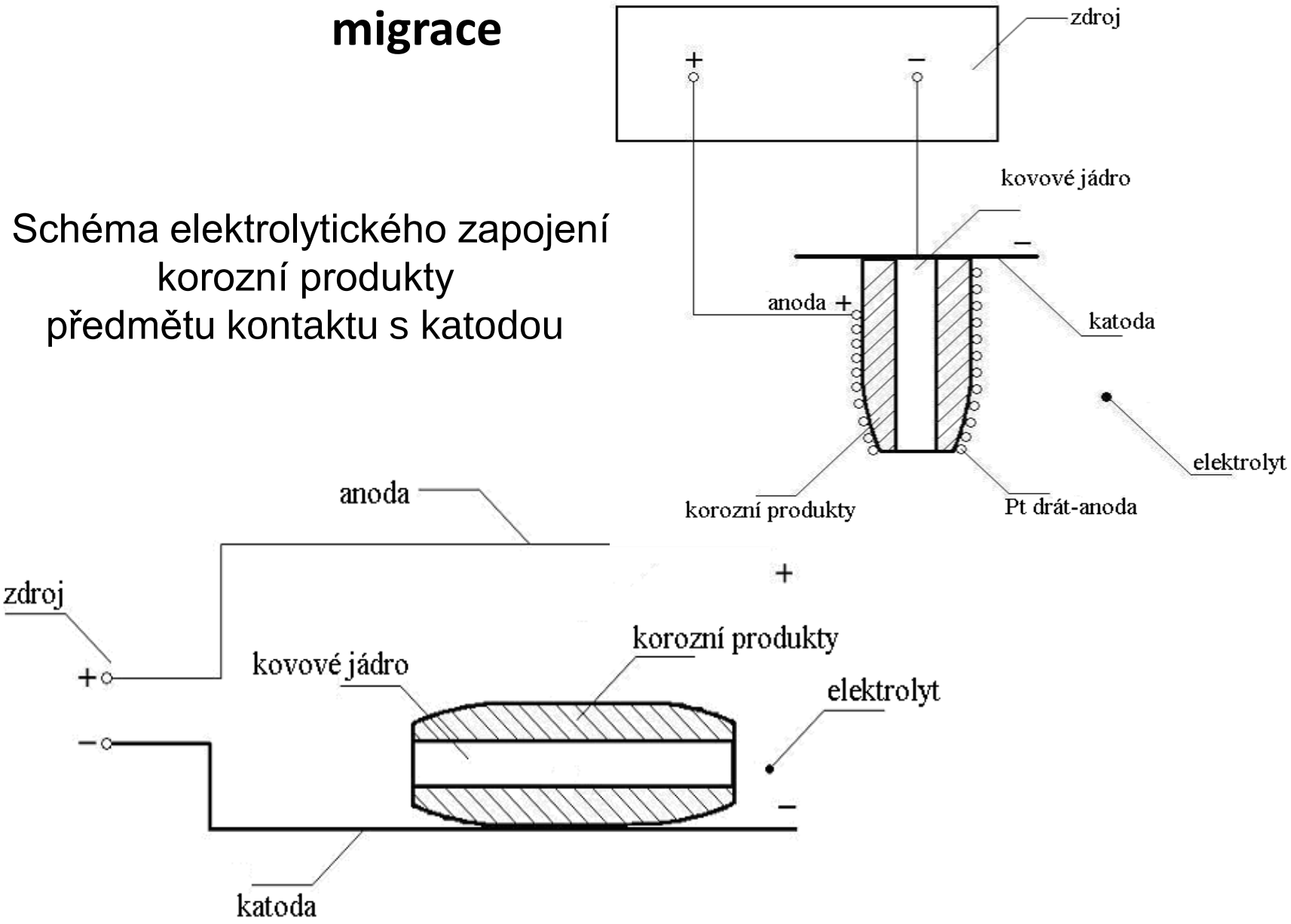
Desalinace

- Demineralizovaná voda, t = 60 °C
- pro Fe slitiny vyšší pH a destimulátor O2
- výměna roztoku a odběr po 7 dnech
- stanovení Cl^- ve výluhu

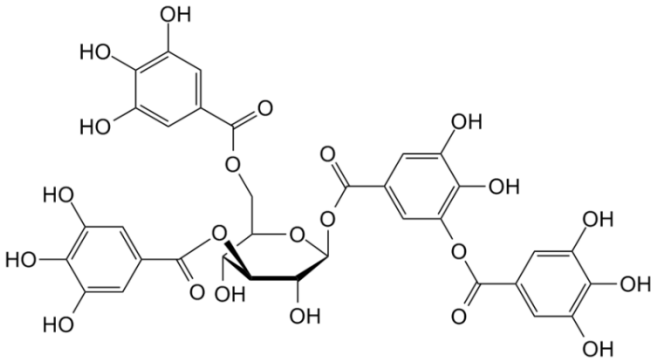


Elektrochemické odstraňování chloridů migrace

Schéma elektrolytického zapojení
korozní produkty
předmětu kontaktu s katodou



Konzervace



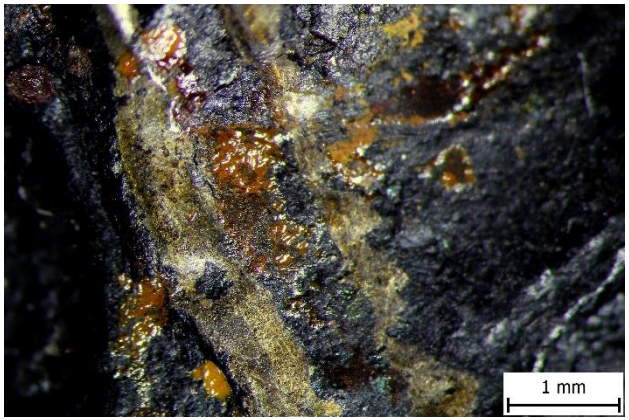
Stabilizace korozních produktů

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

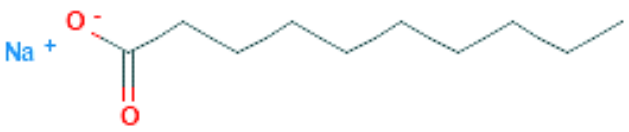
Stabilizace korozních produktů

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 jemnozrnný, 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

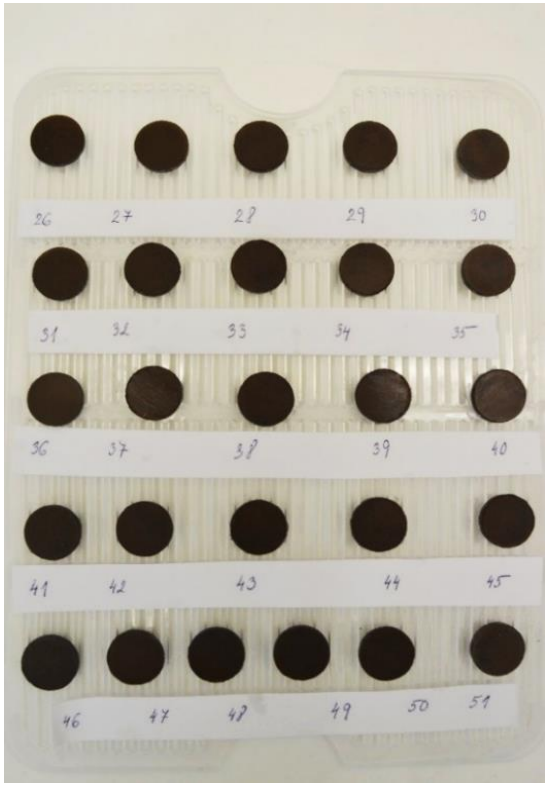
Rozpouštědla

benzen, toluen, benzín

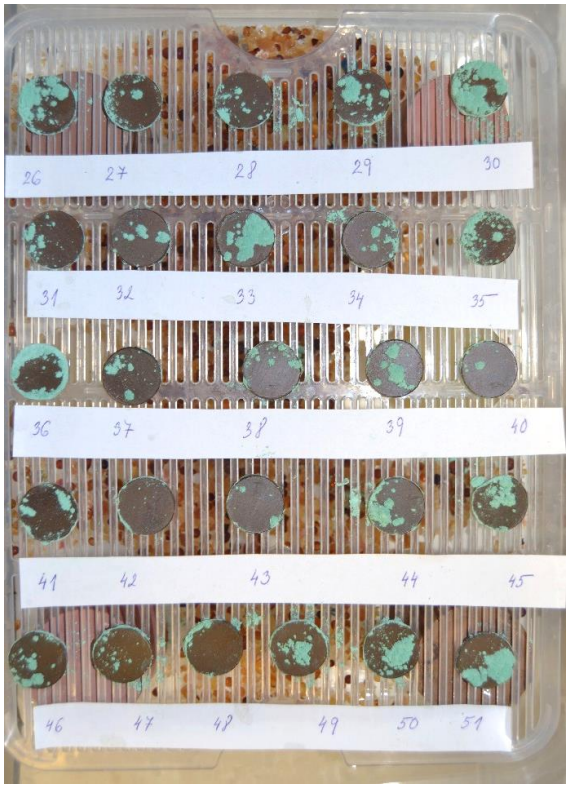
Propustnost konzervačních vrstev pro kyslík a další polutanty

Kozervace:

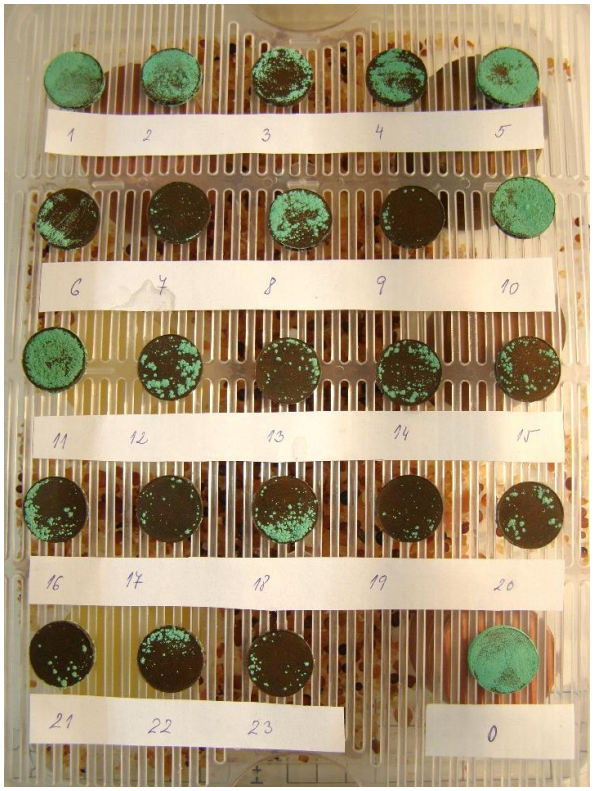
dvouvrstvý systém v kombinaci akrylátový lak a voskový nátěr



před expozicí



RV= 84 %
6 dní

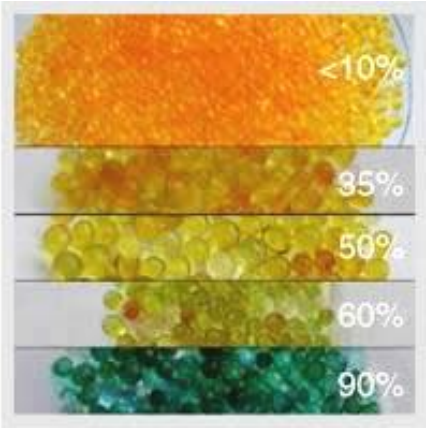


zvýšený obsah O_2
RV= 100 %
24 h

Adsorbenty, Destimulátory a Inhibitory

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

Silikagel - granulovitá, pórovitá forma SiO_2
Aktivovaná alumina - hydratovaná formoa γ-Al_2O_3
Aktivní uhlí
ACC tkanina - nalepením práškového aktivního uhlí na netkanou textilii nebo karbonatací organických vláken s následnou aktivací
Zeolit - hlinitokřimičitanový minerál
Bentonit - hlinito-křemičitanové jílové horniny s vysokou schopností přeměny kationtů. Hlavní složka je montmorillonit $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$

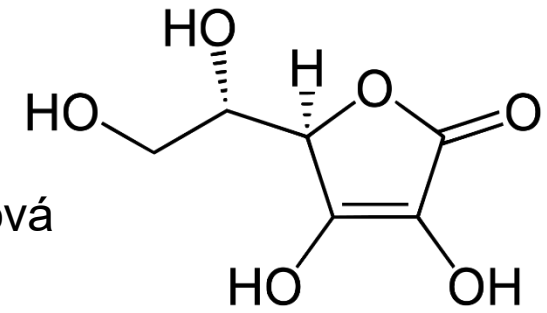


2. Destimulátory

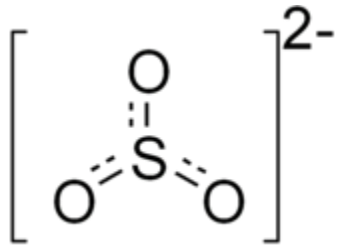
- **Snížení obsahu kyslíku:**

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

kyselina askorbová



siřičitany

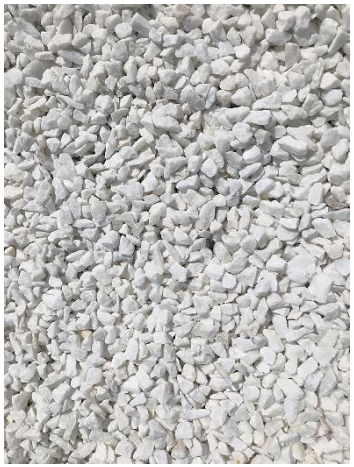


- **Snížení obsahu těkavých organických látek:**

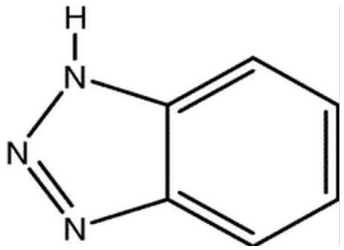
chemická reakce s agresivní látkou např. CH_3COOH

dolomitický vápenec - směs CaO, MgO, $CaCO_3$ a $MgCO_3$

$CaCO_3 + \mathbf{CH_3COOH} \rightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2$



3. Inhibitory



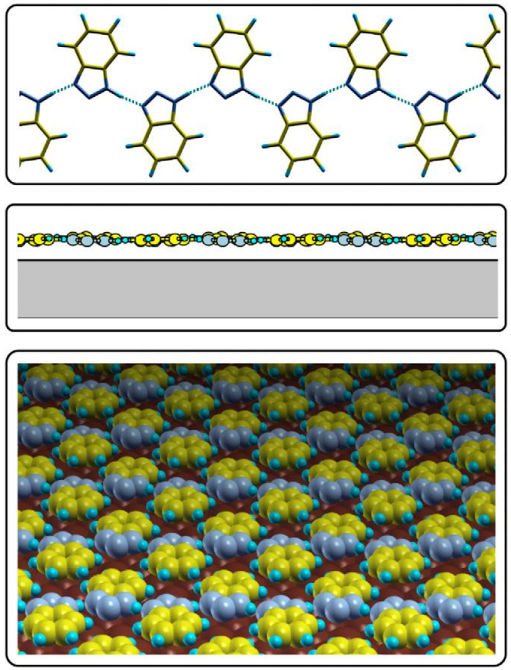
BTA v neutrálním roztoku

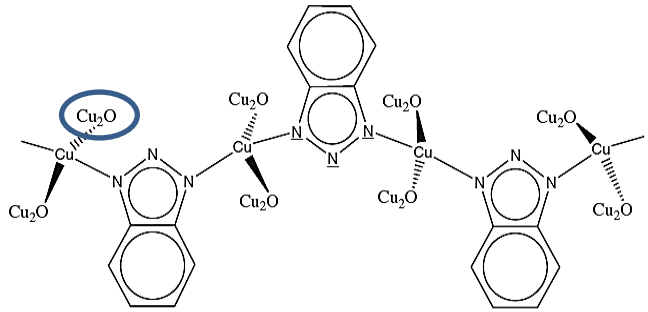
Cu slitiny: 1,2,3 - benztriazol BTA

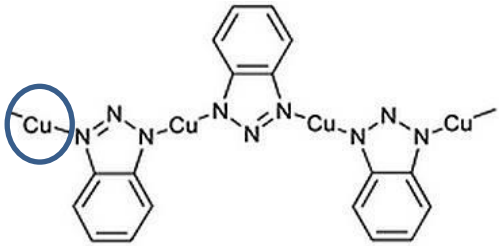
- polymerní vrstva - nerozpustné adsorbované cheláty Cu(I)BTA
- tloušťka 1-3 nm
- Cu(I)BTA oxiduje na vzduchu → Cu(II)BTA
- struktura vrstvy „cik – cak“, kolmé nebo nakloněné

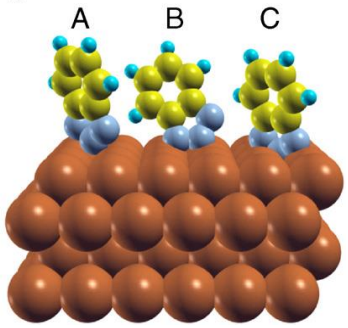
Adsorbční vazba:

- Cu
- Cu_2O, CuO

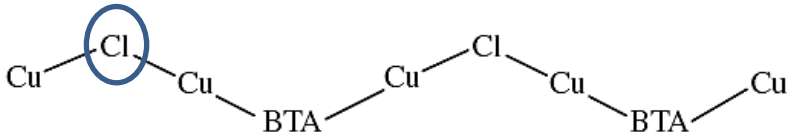








- Cl^- (v poměru Cu:Cl:BTA 2:1:1)



3. Inhibitory

Fe slitiny *(použití v roztocích)*

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

- **anodické**:

zpomaluji anodickou korozní reakci
dusitany, benzoany, chromany, fosforečnany, křemičitany

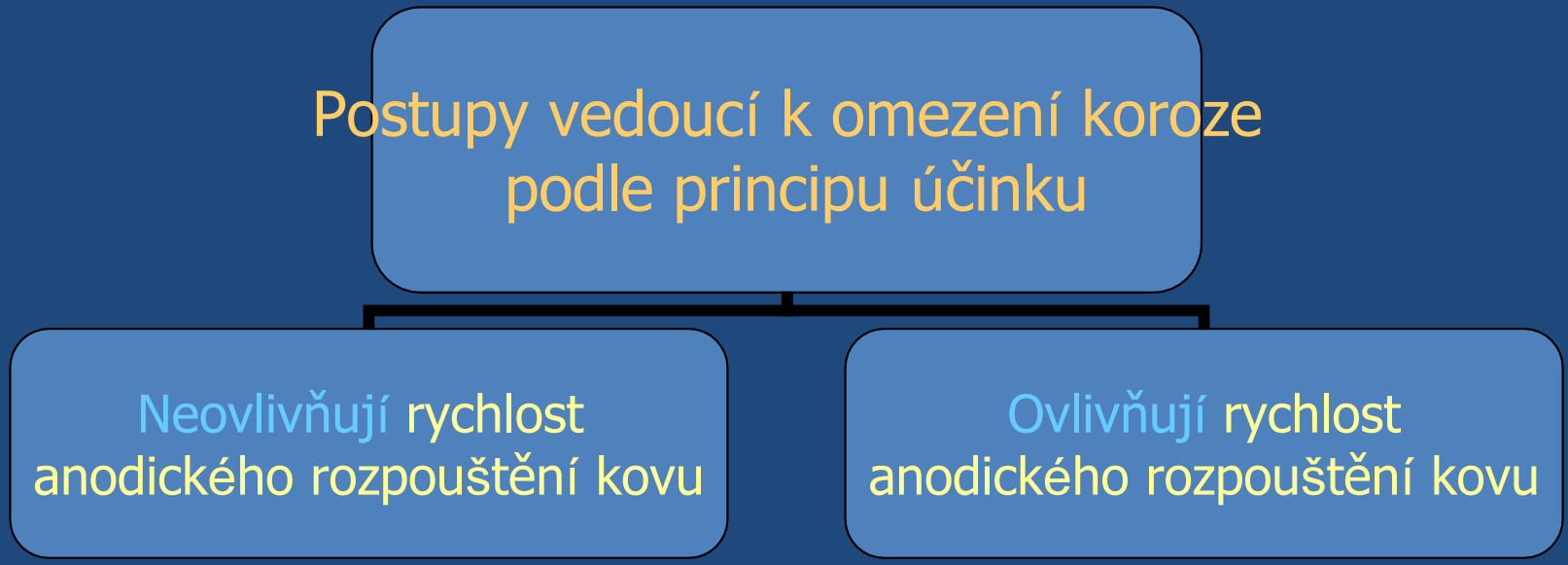
- **katodické**:

zpomaluji katodickou korozní reakci
polyfosforečnany

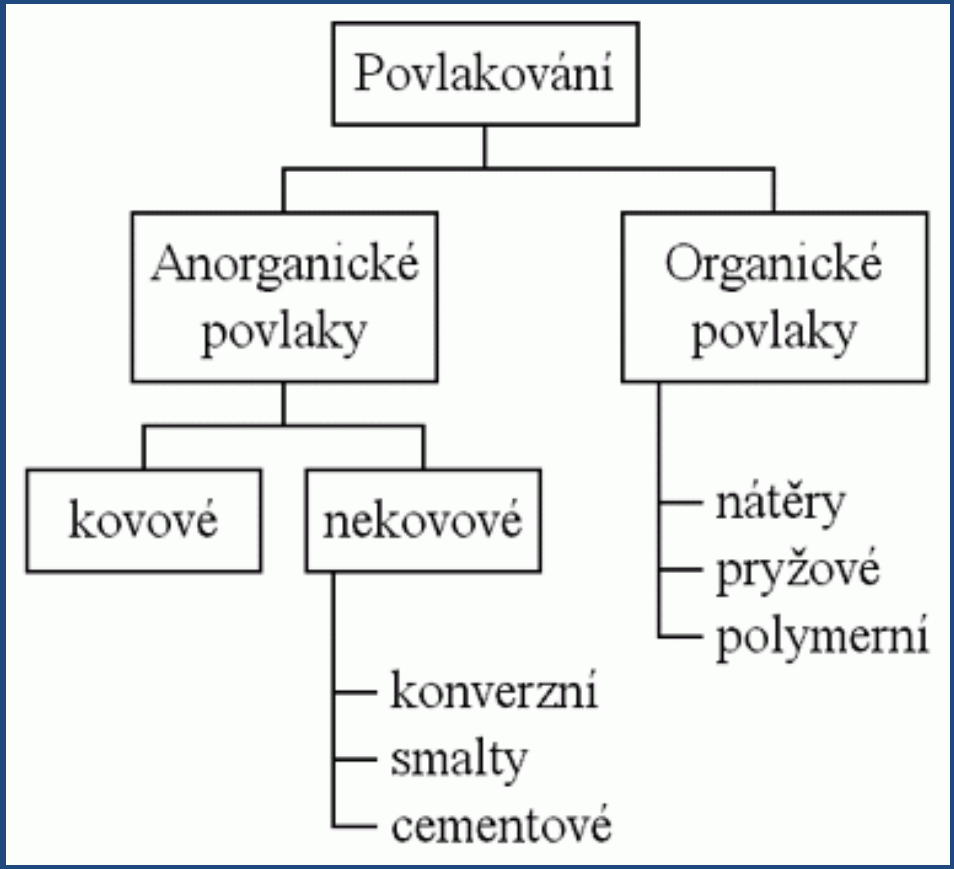
- **adsorpční**:

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

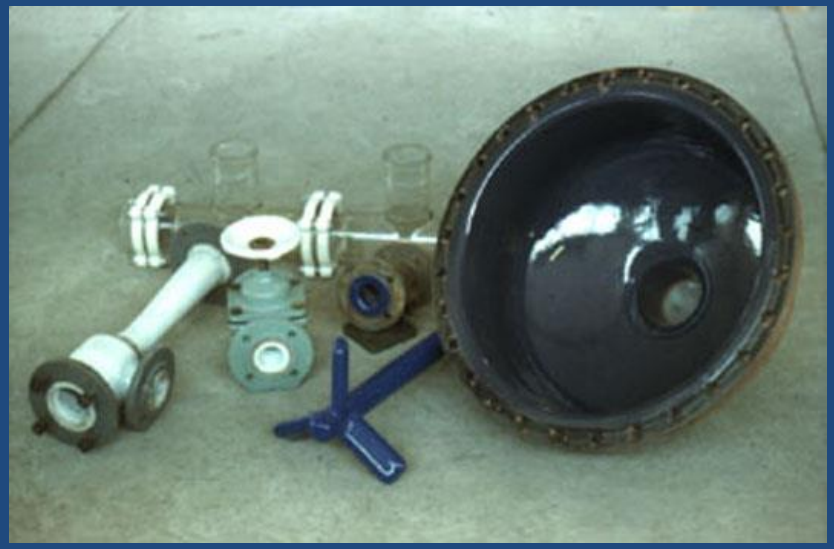


Základní mechanizmus povlakování je oddělení povrchu kovu od korozního prostředí.
Vede také ke zkrácení doby expozice podkladového kovu.



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

nátěr

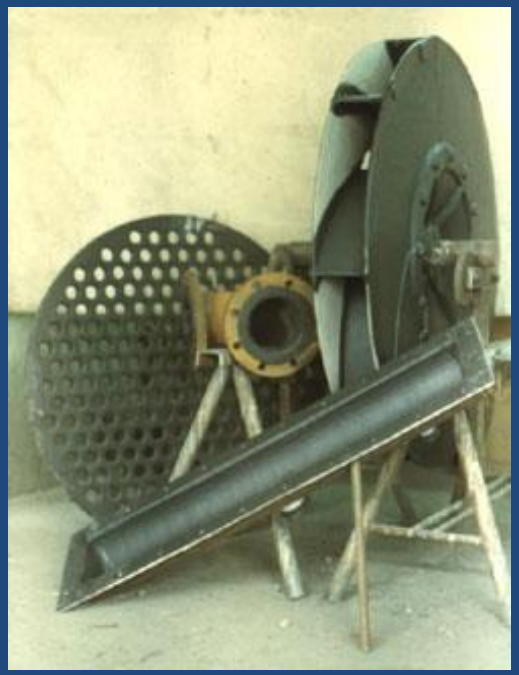


polymer

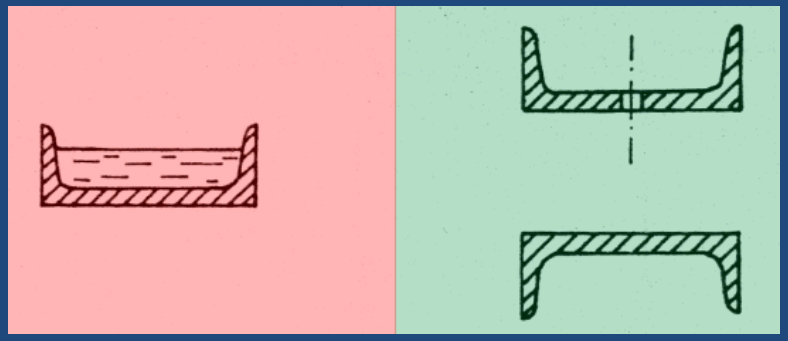
smalt

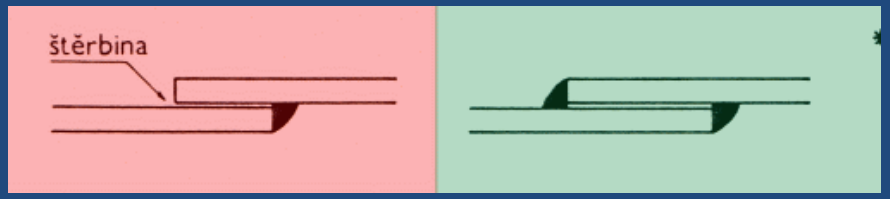
zinek

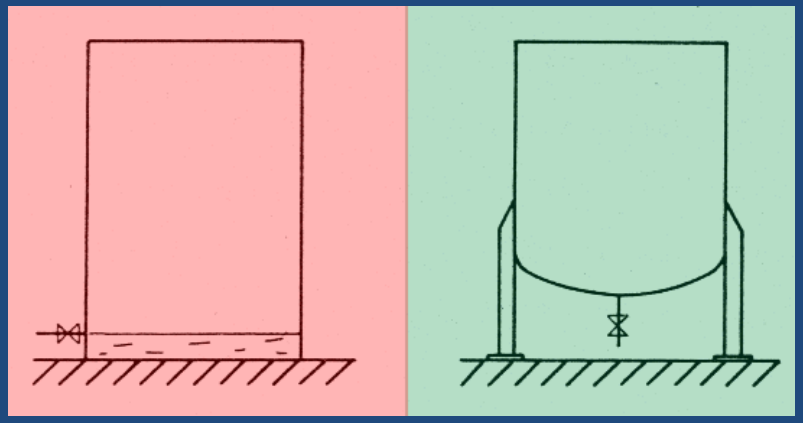
pryž

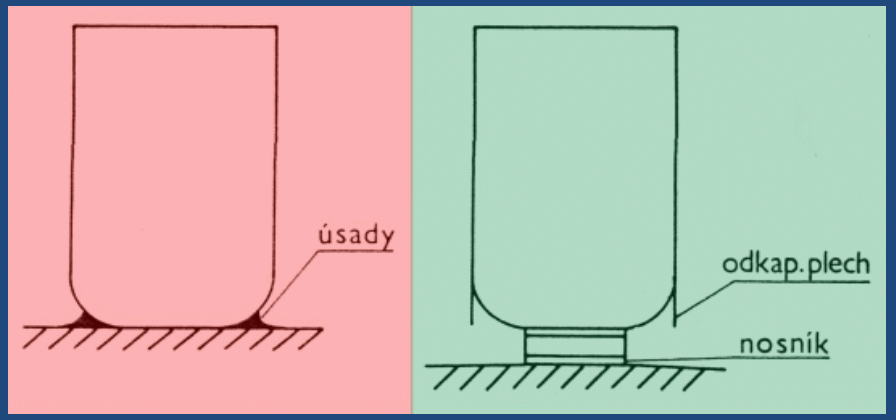


Zkrácení doby expozice koroznímu prostředí vhodnou konstrukcí

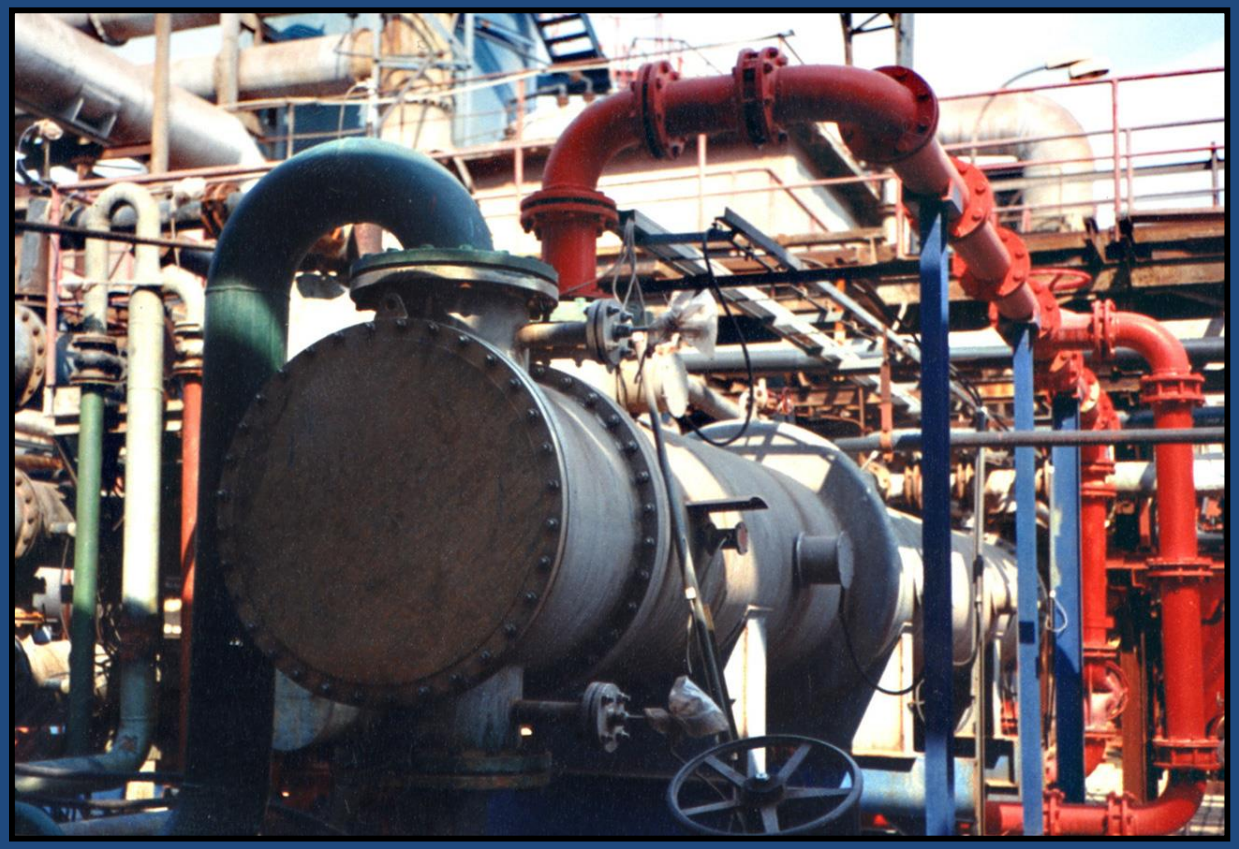








Anodicky chráněné výměníky tepla z korozivzdorné oceli pro chlazení 75 - 78 % H_2SO_4



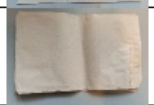
Katodická ochrana úložných zařízení
je většinou katodická pasivace.

Korozní monitoring

ultramikrováha Sartorius Cubis

- hmotnostní přírůstky
- hmotnostní úbytky

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

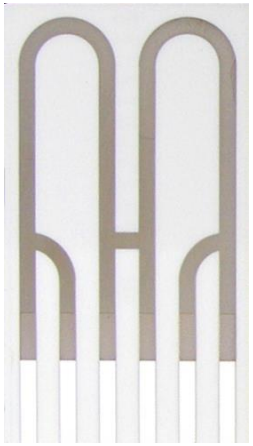
Rychlost přírůstku hmotnosti r_{corr} (mg/m^2. a^{-1})					
		Pb	Stupeň korozní agresivity pro Pb	Cu	Stupeň korozní agresivity pro Cu
Ia (krabice s lepidlem a lepenkou)		380,94	IC 3	22,29	IC 1
Ib (krabice bez lepidla)		373,04	IC 3	737,76	IC4
II (velká deska)		1064,23	**IC 5**	17,91	IC 1
III (hnědý pytlík)		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

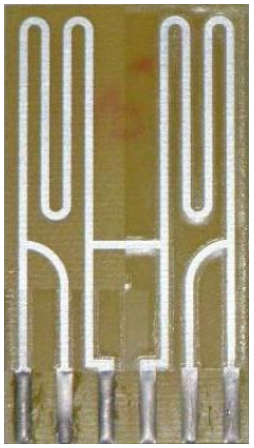
ČSN EN ISO 11844-1. *Koroze kovů a slitin — Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou — Část 1: Stanovení a odhad korozní agresivity vnitřních atmosfér*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2021.

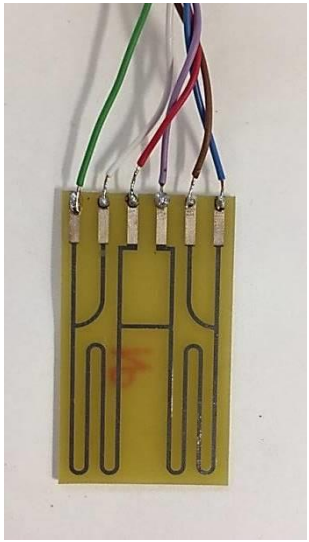
Korozní monitoring

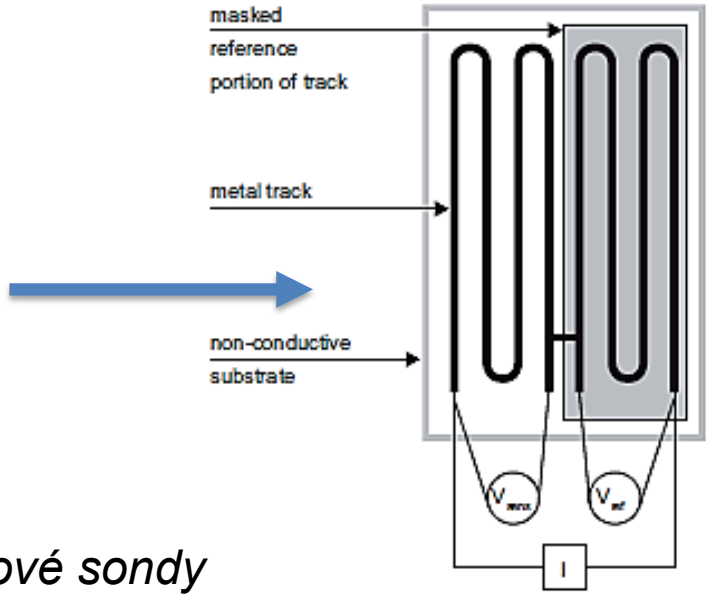
Senzory

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



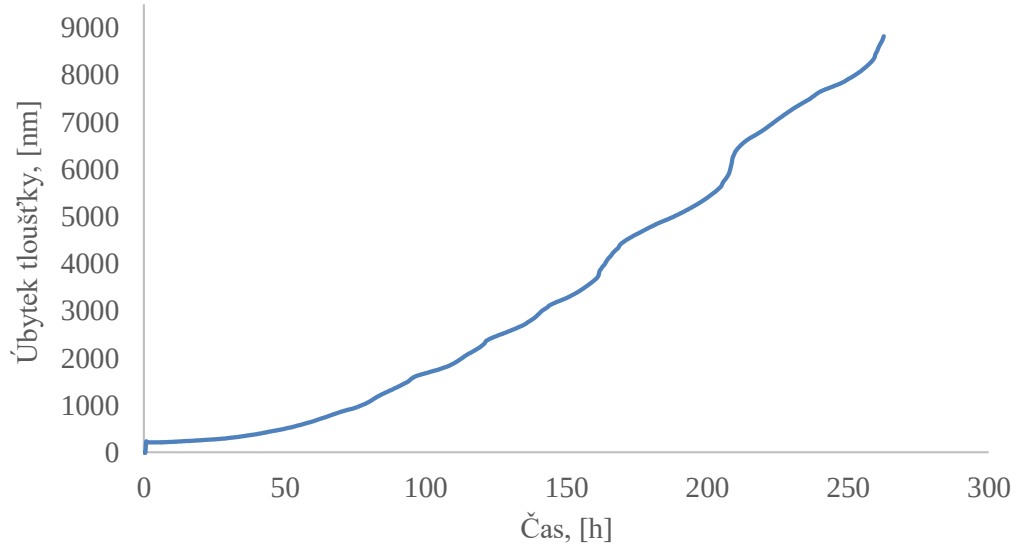






$$\Delta h = h_0 * (1 - \frac{R_r}{R_c} * \frac{R_{c,0}}{R_{r,0}})$$

schéma odporové sondy



KOUŘIL, M., et al. Korozní monitoring v rukách restaurátorů a konzervátorů/Corrosion monitoring in the hands of restorers and conservators. *KOM–Corrosion and Material Protection Journal*, 2012, 56.3: 67-75.

Provozní zkoušky

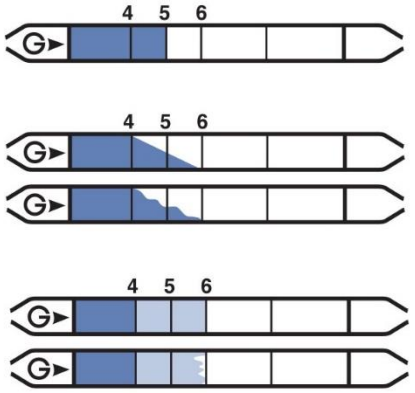
Natmus

Kunsthistorisches Museum

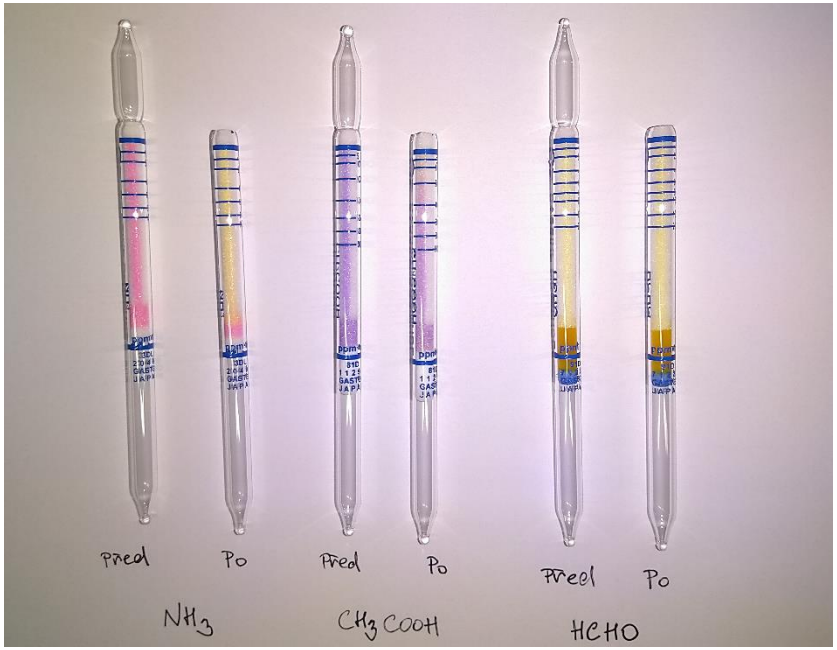
Rievaulx, Abbey

NK, Dánsko

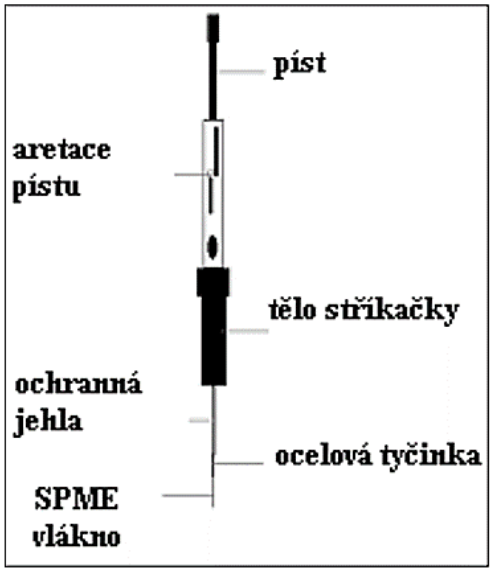
Korozní monitoring



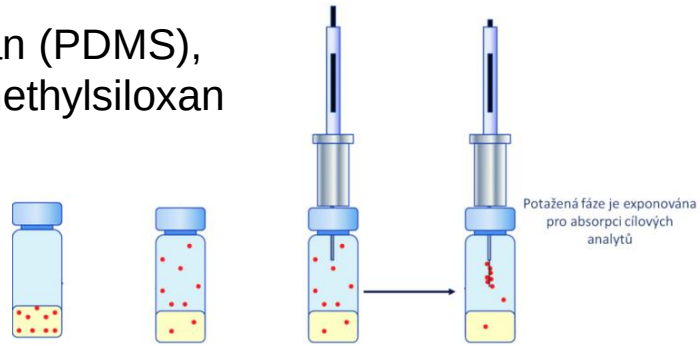
slitina Cu



Korozní monitoring

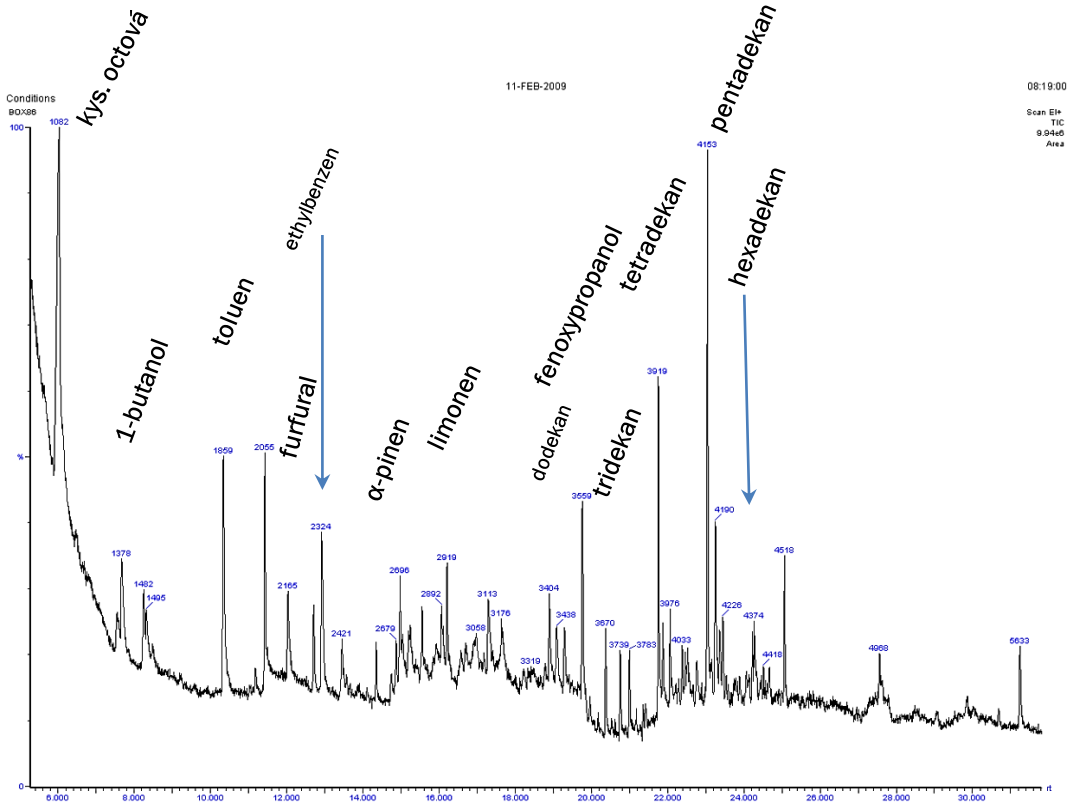


Polydimethylsiloxan (PDMS),
Carboxen-Polydimethylsiloxan (CAR-PDMS),
Polyakrylát (PA)



GC-MS

chromatogram



Děkuji za pozornost

VŠCHT PRAHA