

Železo, ocel, litina



Železo

- ☐ nejrozšířenější přechodný kovový prvek a druhý nejrozšířenější kov na Zemi, hojně zastoupen i ve vesmíru
- ☐ je poměrně měkké, světle šedé až bílé, tažné, kujné
- ☐ ferromagnetické do teploty 768 °C – Curieův bod – kdy tuto vlastnost ztrácí
- ☐ málo odolné proti korozi
- ☐ v přírodě se minerály železa vyskytují velmi hojně a železo se z nich získává redukcí ve vysoké peci
- ☐ surové železo - **litina** - obsahuje oproti oceli velké množství uhlíku (3-5%)
- ☐ dobře se odlévá, nejčastěji do forem požadované velikosti
- ☐ výsledný produkt, litina, je poměrně pevný a tvrdý, ale velmi křehký, možnost jeho dalšího mechanického opracování po odlití je minimální
- ☐ z litiny se vyrábějí předměty, u kterých není vyžadována přesná rozměrová tolerance nebo vysoká odolnost proti nárazu (pláty kamen, radiátory ústředního topení, kanálové poklopy, umělecké předměty)

Ocel

- ❏ obsah uhlíku v surovém železe je příliš vysoký - je nutné jej oxidačním procesem v ocelářských zařízeních snížit oxidací uhlíku kyslíkem na CO_2 , nebo přisazováním železné rudy a ocelového odpadu do taveniny
- ❏ získaná nelegovaná neboli měkká ocel je poměrně měkká a snadno se mechanicky zpracovává (tažení, kování, ohýbání atd.)
- ❏ mechanické vlastnosti se dají upravovat tepelným zpracováním - **kalením** (zahřátím do červeného žáru a prudkým zchlazením vodou, minerálním olejem) nebo **popouštěním** (zahřátím na 200-300 °C a pomalým chlazením)
- ❏ další zkvalitnění vyrobené oceli se dosahuje **legováním** - přídavky definovaných množství jiných kovů za vzniku slitiny, hlavními prvky pro legování jsou nikl, chrom, vanad, mangan, wolfram, kobalt
- ❏ existuje více než 2 000 různých druhů ocelí s přesně definovaným složením a mechanickými vlastnostmi, jako je pevnost, tvrdost, chemická odolnost atd.

Železo, ocel, litina

- ❑ se železnými předměty se lze setkat v umění, architektuře, průmyslu i v lidových řemeslech
- ❑ při archeologických vykopávkách byly nalezeny předměty z černých kovů v různém stupni uchování ⇒ **nutnost jejich konzervace**
- ❑ proces konzervování nebo restaurování předmětů z černých kovů (mříže, architektonické ozdobné prvky, mosty, historické technické předměty, domácí nářadí a zbraně) začíná zpravidla **odstraněním rzi** a nahromaděných vrstev barvy
- ❑ pokračuje **doplněním chybějících částí** (restaurování) a
- ❑ končí **ochranou proti budoucí korozi**



Problémy při konzervování, resp. restaurování, předmětů z černých kovů

- ❑ mnohé předměty ze železa (oceli, litiny) bývají doplňovány inkrustacemi (zlato, stříbro, perleť)
- ❑ ocel nese stopy speciálních úprav (brinýrování = černění železa) nebo výrobních postupů (kování, ražby nebo rytí)
- ❑ přítomnost podobných ozdob nedovoluje používat mnohé běžné způsoby ošetření kovu (a to ani v případech lokálního čištění), přestože jejich působení lze kontrolovat



Proces koroze předmětů z černých kovů

- ❏ při působení vody, kyslíku, agresivních plynů ve vzduchu, a v případě archeologických vykopávek i solí, které jsou v půdě nebo mořské vodě, přecházejí železné kovy na chemicky stálé formy svých sloučenin
- ❏ tento přirozený proces přechodu kovů v oxidy, hydroxidy a soli začíná na povrchu, a proto je neočištěný povrch černých kovů vždy pokryt produkty koroze
- ❏ tloušťka těchto vrstev závisí na podmínkách, ve kterých se vrstva vytváří, a kolísá od setin do několika milimetrů
- ❏ v případě archeologických předmětů často dochází k úplné přeměně kovu v produkty koroze

Korozní vrstvu na výrobcích ze (železa, oceli, litiny) tvoří:

- směsi oxidů, křemičitanů, uhličitanů, chloridů a sulfidů železa
- v případě archeologických předmětů i různých vápenatých solí

- ☞ přítomnost produktů koroze ztěžuje nebo dokonce znemožňuje předmět prostudovat a mění často jeho vnější vzhled
- ☞ kromě toho, proces koroze se rozvíjí s postupujícím časem dokonce při příznivých podmínkách uložení
- ☞ mnohé koroze vzniklé soli jsou hygroskopické
- ☞ proto pórovité oxidové a hydroxidové vrstvy sorbují vodu ze vzduchu, což vede k další korozi
- ☞ přítomnost pórovitých vrstev solí a produktů koroze je nepřijatelná při konzervování muzejních sbírkových předmětů a barvení architektonických prvků z litiny a oceli
- ☞ proto bývá odstranění rzi a jiných korozních produktů součástí konzervování a restaurování výrobků z železného kovu

Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů

povinnou operací je ODSTRANĚNÍ CHLORIDŮ

- ❏ provádí se **louhováním předmětu v destilované vodě** nebo vyvařením (tyto práce jsou zdlouhavé a povrch kovu se v přítomnosti kyslíku ze vzduchu dodatečně oxiduje)
- ❏ účinné je ošetření předmětů v nasyceném roztoku uhličitanu amonného nebo vodného roztoku amoniaku
- ❏ při této operaci se nahrazuje ion železa ve sloučenině kationtem amonným, následné zahřátí na 300 °C vede k odstranění amonných solí z povrchové vrstvy produktů koroze - je třeba počítat s tím, že při termickém procesu může dojít k poškození silně zkorodovaných předmětů

- ☞ efektivní metodou odstranění chloridů je ošetření předmětů roztoky hydroxidu lithného v ethanolu
- ☞ v alkalickém prostředí přecházejí chloridy železa na hydroxid
- ☞ vznikající chlorid lithný se dobře rozpouští v ethanolu a dá se odstranit dvojnásobným nebo trojnásobným promytím vodou
- ☞ pak se povrch předmětu zbaví vody pomocí methanolu nebo *isopropanolu*,
- ☞ ošetří 2% roztokem hydroxidu lithného ve směsi ethanolu, methanolu a *iso-propanolu*

Elektrochemické způsoby odstranění koroze



- ❏ při elektrochemickém odstraňování chloridového aniontu v 2-3% roztocích NaOH nebo KOH se železný předmět připojí k zápornému pólu zdroje napětí
- ❏ jako anoda slouží olověná nebo železná deska, proces se provádí při nízkém napětí (2-12 V) a proudové hustotě 2-10 A/dm²
- ❏ během tohoto procesu je nezbytné vyměňovat každodenně elektrolyt do té doby, dokud je v něm přítomen chlorid a zkouška s AgNO₃ je pozitivní (přítomný chlorid tvoří nerozpustnou bílou sraženinu AgCl)
- ❏ po skončení elektrochemického procesu se předmět důkladně omyje od hydroxidu, promývá se inhibujícím roztokem chromanu (sloučeniny Cr^{VI} patří mezi vysoce toxické látky) (v koncentracích 1-5 %), usuší se a konzervuje voskem nebo polymerními směsmi, které obsahují inhibitor koroze

Další metody odstranění koroze

roztoky **minerálních nebo organických kyselin** s přídavkem 1-2 % **inhibitoru kyslíkové koroze** - urotropinu, tanninu, pyrokatechinu, hydrochinonu nebo mentholu

- ☞ nejefektivněji působí roztok obsahující 35 % kyseliny orthofosforečné a 5-10 % kyseliny chlorovodíkové
- ☞ roztoky kyselin sírové a chlorovodíkové umožňují poměrně rychle odstranit produkty koroze, ale vždy naleptávají samotný kov
- ☞ aby se tomu zabránilo, přidávají se do roztoků kyselin inhibitory koroze
- ☞ např. do 1M roztoku kyseliny sírové je účelné přidat thiosemikarbazid, thiomčovinu, hexamin, trifenyfosfan, benzotriazol

Z organických kyselin jsou efektivní:

- kyselina thioglykolová
 - kyselina citronová
 - kyselina mravenčí
 - kyselina šťavelová
-  tyto kyseliny, podobně i **Chelaton III** dobře rozpouštějí oxidy a hydroxidy železa a dostatečně pomalu reagují s kompaktním kovem
-  přidavek Chelatonu III a inhibitorů koroze (urotropin) do roztoků organických kyselin zcela potlačuje další korozi kovu

Přeměna produktů koroze

- ☞ jestliže je na povrchu železného předmětu nezbytné zachovat produkty koroze (např. u archeologických předmětů, pak jde o jejich stabilizaci), je třeba je přeměnit
- ☞ redukční ošetření se provádí v 3 - 5 % vodném roztoku NaOH a siřičitanu sodného Na_2SO_3
- ☞ oxidy železa přitom přecházejí v nejstálejší sloučeninu – magnetit Fe_3O_4 , který má vysokou hustotu ve srovnání s jinými kyslíkatými sloučeninami železa

Odstraňování jednotlivých ložisek koroze

- ❏ v tomto případě se na úseky zkorodovaného kovu působí pastou ze zinkového prášku a 15 % roztoku NaOH, který se zahustí např. směsí z PVAk s Chelatonem III a glycerinu
- ❏ směsi na bázi PVAk (nebo polyvinylacetátové disperze) mají značnou viskozitu, neroztékají se po povrchu, ale zůstanou v místě kontaktu, Chelaton III se rychle spotřebovává
- ❏ difúze účinných látek z viskózní hmoty je zpomalena, což umožňuje snímat dostatečně tenké vrstvy produktů koroze
- ❏ množství Chelatonu III může být různé, mění se přitom čisticí schopnost směsi
- ❏ do směsí na bázi PVAc se přidává kyselina orthofosforečná a tannin - tento způsob nejen kov očišťuje, ale zároveň se také konzervuje jeho povrch
- ❏ po odpaření vody se na ošetřovaném povrchu tvoří elastický film, který se odstraňuje z povrchu kovu společně s rozpuštěnými produkty koroze

Vrstevnaté odstraňování solných a oxidických produktů

- ☞ používají se roztoky filmotvorných polymerů – polyelektrolytů, kterými jsou kopolymery akrylové nebo vinylové řady s karboxylovou skupinou
- ☞ jejich nanesení na korozními produkty pokrytý povrch působí pouze na vrstvy, které jsou v bezprostředním styku s viskózní hmotou polymerního elektrolytu, difuze se zde prakticky neprojevuje
- ☞ po odpaření rozpouštědla se vzniklý film snímá společně s produkty reakce karboxylových skupin kopolymeru se solemi kovů a vápníku přítomných na povrchu kovu
- ☞ aby se usnadnilo odstranění filmu, přidávají se do polymerních roztoků antiadhezivní přísady – glycerin, ethylenglykol, aj.

Použití nízkoteplotního plazmatu

- očištění povrchů černých kovů (event. i drahých kovů a jejich slitin) od produktů koroze se dá provést redukcí v nízkoteplotním plynovém plazmatu pomocí různých zařízení, např. plazmové tužky
- plazma obsahuje značné množství chemicky aktivních iontů, radikálů, atomů a molekul ve vzbuzeném stavu
- v ČR se provádí plazmatická redukce pomocí H_2 , plazma se budí ve vakuu pomocí vysokofrekvenčního výboje, pracovní teplota se pohybuje obvykle v rozmezí 200-400 °C
- tato metoda dovoluje provést redukci objektů z úplně nebo téměř úplně korodovaného železa a může být použita pro silně zoxidované archeologické předměty ze železa a různých kovů (např. inkrustovaných nebo plátovaných stříbrem, zlatem)
- ošetření ve vodných roztocích může vést k ubývání povrchů nebo rozpuštění oxidů pod vrstvou drahého kovu

Termická redukce zoxidovaného železa

- ☐ provádí se **oxidem uhelnatým v elektrické peci** pod vrstvou dřevěného uhlí při omezeném přívodu vzduchu za teploty 800 °C
- ☐ doba pobytu předmětu v zahřívané zóně závisí na obsahu CO₂ v odcházejících plynech (minimální a konstantní množství CO₂ svědčí o dokonalé redukci oxidů železa na kov)
- ☐ **termická redukce zoxidovaného železa vodíkem** se snadno provádí v trubkových pecích s regulovatelnou teplotou po délce trubky
- ☐ do reakční části pece se zavádí amoniak, který se na katalyzátoru při 400-600 °C rozkládá na dusík a vodík (odcházející plyny, které obsahují značné množství nezreagovaného vodíku, se spalují)
- ☐ předměty po termické redukci oxidů železa mívají velký povrch („houbovitý“ kov), proto se důkladně promývají nejprve ve vařícím roztoku NaOH, potom v destilované vodě a nakonec se suší
- ☐ pak se předměty ošetří ochrannými prostředky – akryláty nebo epoxidovými pryskyřicemi

Odstranění nečistot organického původu

Organická rozpouštědla pro odmaštění

- ❏ tetrachlorethylen, nebo trichlorethylen (používají se dvě nebo tři čerstvé porce)
- ❏ trichlorethylen se ve vodě pomalu hydrolyzuje za vzniku kyseliny chlorovodíkové, a proto se do něj přidával pro stabilizaci triethanolamin, monobutylamin nebo urotropin v množstvích 0,01-0,02 g/l rozpouštědla
- ❏ tetrachlorethylen je stálejší a prakticky nehydrolyzuje
- ❏ při odmašťování leštěných povrchů se k chlorovaným uhlovodíkům přidávaly povrchově aktivní látky v množství 1-3 g/l rozpouštědla
- ❏ pro odstranění odolnějších nečistot se používají vhodné směsi rozpouštědel
- ❏ dnes se použití těchto chlorovaných uhlovodíků nedoporučuje

Vodné mycí směsi

- očištění povrchů od tuků rostlinného nebo živočišného původu a od vosků se ve speciálních případech dá provést roztoky alkálií
- minerální oleje se v alkáliích nerozpouštějí, ale v přítomnosti emulgátorů (povrchově aktivní látky, vodní sklo Na_2SiO_3 aj.) však mohou tvořit vodné emulze
- lze pracovat s horkými nebo studenými mycími soustavami

	g/l
NaOH nebo KOH	5-15
fosforečnan sodný, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15-35
soda kalcinovaná, Na_2CO_3	15-35
emulgátor	3-10

Elektrochemický způsob odstranění organických nečistot (a koroze)

- ☞ provádí se v alkalickém roztoku (jeho složení je přibližně stejné jako při odmašťování, ale bez přídavku emulgátoru)
- ☞ proces se vede při teplotě pracovního roztoku 60-80 °C a proudové hustotě 20-100 A/m²
- ☞ během procesu dochází k elektrochemické redukci oxidů železa a jejich oddělení od kovu vznikajícím vodíkem
- ☞ při anodickém procesu se na anodě tvoří kyslík, který mechanicky odděluje částice oxidů železa
- ☞ při katodickém procesu se katoda sytí vodíkem, kov se stává křehkým, a proto se mění polarita: 3-10 minut je předmět připojen na katodu a pak 1-3 minuty na anodu
- ☞ tenkostěnné předměty lze podrobovat pouze anodickému procesu
- ☞ anodický proces vyžaduje zvláštní pozornost, neboť může dojít k naleptání povrchu a změně jeho struktury

Fosfatizace povrchu a použití konvertorů rzi

- ❏ fosfatizace vede k vytvoření tenké (5-50 μm) jemně krystalické vrstvy na povrchu kovu
- ❏ tato vrstva je tvořena nerozpustnými fosforečnany železa, manganu a zinku
- ❏ v závislosti na podmínkách se barva fosfátových vrstev mění od šedé do železné
- ❏ fosfátová vrstva má dobré izolační vlastnosti, což zabraňuje vzniku elektrochemické koroze na povrchu kovů
- ❏ dobře lpí na povrchu kovu, přičemž je dostatečně pórovitá - lze na ni nanášet ochranné lakové nebo voskové vrstvy
- ❏ fosfatizace nevádí dalším úpravám předmětu (brynýrování = černění (zbraně), mědění, zlacení), neboť se při tomto způsobu úpravy povrchu zachovává

Fosfatizace se považuje za jeden z nadějných způsobů ochrany povrchu kovu.



Složení fosfatizačních lázní

složení roztoku		podmínky použití		barva fosfátové vrstvy
komponenty	obsah, g	pracovní teplota, °C	trvání procesu, min	
Roztok 1				
fosforečnan zinečnatý dusičnan zinečnatý kyselina orthofosforečná, konc. voda	33-35 49-53 13-15 do 1 litru	90-98	5-10	od šedé do tmavě šedé
Roztok 2				
fosforečnan zinečnatý dusičnan zinečnatý uhličitan sodný louh sodný dusitan sodný voda	9-10 80-85 4-5 4-5 0,3-0,5 do 1 litru	18-25	10-15	světle šedá
Roztok 3 používá pro imitaci brinýrování i u lesklých povrchů, zbraní i brnění, výrobků lidových řemesel a v klenotnictví.				
kyselina orthofosforečná, konc. dusičnan vápenatý oxid mangančitý voda	4-5 70-100 10-20 do 1 litru	95-98	40-50	černá
Roztok 4				
hexametafosforečnan sodný chlorid vápenatý (bezv.) nebo octan olovnatý (resp. zinečnatý) voda	10 3,6 do 1 litru	18-25	60-120	bezbarvý

- ☐ železné předměty se silnějšími vrstvami produktů koroze lze fosfatizací také konzervovat
- ☐ na povrchu se vytvářejí krystalické nebo amorfnní vrstvy fosfátů, které chrání kov před další korozi
- ☐ v tomto případě se k fosfatizování používá roztok následujícího složení:

	g
hexametfosforečnan sodný	10
chlorid vápenatý (bezv.)	3,2
dusičnan sodný	0,05
voda	do 1 litru

- ☐ proces se provádí při laboratorní teplotě, pH roztoku 5,6

Přeměna rzi na kov

Tanátování

- ❏ k přeměně rzi se používá 20% vodně-alkoholický roztok taninu
- ❏ tanin v přítomnosti kyseliny fosforečné vytváří komplexní soli, které pasivují povrch černých kovů
- ❏ ochranná stálá vrstva se tvoří při několikerém nanášením roztoku, jednotlivé vrstvy se nechají zaschnout - konečného efektu se docílí za několik dní
- ❏ v případě značné koroze se jako účinnější jeví roztok taninu s přídavkem koncentrované kyseliny orthofosforečné (do 10 %)
- ❏ vrstvy na bázi taninu chrání povrch po dobu jednoho měsíce
- ❏ proto je nutné při dlouhodobé ochraně pokrývat povrch ochrannými nátěry nebo filmotvornými směsmi

Prostředky pro ochranu povrchů černých kovů před korozi

- ❏ dlouhodobá ochrana může být zajištěna ochrannými nátěry, směsmi na bázi přírodních a syntetických vosků, lakovými povlaky na bázi přírodních a modifikovaných olejů a polymerními vrstvami
- ❏ ochranné směsi průmyslového původu obsahují ropné oleje, ceresin, petrolatum a také inhibitory koroze - oxidovaný ceresin nebo petrolatum, nitrované oleje, lithné soli kyseliny 12-oxystearinové, estery kyseliny alkenyljantarové, aminy nebo amidy
- ❏ vícefunkční maziva jsou založena na olejích, ceresinu a zahušťovadle (lithné soli kyseliny 12-oxystearinové), které má zároveň funkci inhibitoru
- ❏ ochranné působení mazadel se zachovává od několika měsíců do jednoho roku na otevřeném prostranství a až několik let v uzavřených místnostech

- do filmotvorných a voskových směsí se mohou přidávat **těkavé inhibitory koroze**, především organické aminy
- m-nitrobenzoan hexamethylendiamonný** - bílá krystalická látka, rozpouští se v olejích a nasycených uhlovodících, chrání před korozí černé i barevné kovy
- dusitan dicyklohexylamonný** - bílá krystalická látka, používá se k ochraně čistých kovů i oxidovaných a fosfatizovaných povrchů, dá se přidat do barev a laků na polymerním základu
- chroman cyklohexylamonný** - krystalický prášek jasně žluté barvy, rozpouští se ve vodě (4 %) a ethanolu (1 %), chrání černé kovy, včetně oxidovaných a fosfatizovaných povrchů, sám nebo i v různých polymerních nátěrech
- uhličitan cyklohexylamonný, benzoan monoethanolamonný, chroman guanidinia, směsi solí dicyklohexylaminu a syntetických mastných kyselin, benzoan sodný a amonný, thiomocovina**

Podle ochranného působení je možné inhibitory seřadit do následující řady:

benzotriazol > dusitan dicyklohexylamonný > chroman cyklohexylamonný > benzoan sodný > thiomocovina