



Masarykova univerzita
Přírodovědecká fakulta
Ústav chemie



Technologie povrchových úprav kovových materiálů proti korozi

Bakalářská práce

Brno 2010

Nikol Majerová

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a pouze s použitím uvedené literatury.

25. 5. 2010

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala své vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Libuši Trnkové, CSc. za podnětné rady, prof. RNDr. Jiřímu Příhodovi, CSc., Mgr. Tomáši Vaculovičovi, Ph.D. za provedení analýzy ICP a jejich výsledků, Mgr. Sylvii Holubové za pomoc při sepisování bakalářské práce a Robertu Komínkovi za zapůjčený předmět a materiál na vzorky. Tato práce vznikla s podporou projektů INCHEMBIOL (MSM 0021622412), BIO-ANAL-MED (LC06035) od MŠMT ČR.

Obsah:

I. Úvod	str. 7
II. Teoretická část	str. 8
1. Historie kovů	str. 9
2. Stavba kovů	str. 10
2.1. Struktura kovů	str. 10
2.2. Krystalická stavba kovů	str. 10
2.3. Skutečná stavba kovů	str. 10
3. Kovy	str. 12
3.1. Železo	str. 12
3.1.1. Ocel	str. 13
4. Koroze kovů	str. 13
4.1. Definice koroze	str. 13
4.2. Význam koroze	str. 14
4.3. Vznik koroze	str. 14
4.4. Korozní vrstva	str. 15
4.5. Rozdělení koroze	str. 15
4.5.1. Chemická koroze	str. 15
4.5.2. Elektrochemická koroze	str. 16
4.5.3. Atmosférická koroze	str. 16
4.6. Ukázky koroze	str. 18
4.7. Korozní rychlost	str. 19
5. Elektrochemie	str. 19
5.1. Termodynamické předpoklady koroze kovů	str. 19
5.2. Vznik tuhých korozních zplodin	str. 21
6. Odstranění koroze	str. 22
6.1. Moření	str. 22

6.2. Odrezování	str. 23
6.3. Složení odrezovačů	str. 23
7. Povrchové úpravy kovů	str. 24
7.1. Fosfátování	str. 25
7.2. Kovové povlaky	str. 25
7.3. Nátěry	str. 26
8. Inhibitory kovů	str. 26
8.1. Anodické inhibitory	str. 26
8.2. Katodické inhibitory	str. 27
8.3. Adsorpční inhibitory	str. 27
9. Cíl bakalářské práce	str. 28
III. Experimentální část	str. 29
10. Chemikálie, přístroje a metody	str. 30
10.1. Použité chemikálie	str. 30
10.2. Použité přístroje	str. 30
10.3. Použité metody	str. 33
10.3.1. ICP – MS	str. 33
10.3.2. Mikrofotografie	str. 34
11. Předmět – plátové rukavice	str. 34
11.1. Popis předmětu	str. 34
11.2. Historie předmětu	str. 34
11.3. Stav předmětu před zásahem	str. 35
11.4. Vzorky	str. 37
11.4.1. Vzorky z analýzy ICP – MS	str. 38
11.5. Postup práce	str. 38
11.6. Ukázka vzorků před zásahem	str. 40
IV. Výsledky a diskuze	str. 43

12. Výsledky odrezování	str. 44
12. 1. Odrezování v ultrazvuku – aplikace ponorem	str. 44
12.2. Odrezování bez ultrazvuku – aplikace ponorem	str. 47
12.2.1. Odrezování – aplikace nátěrem	str. 50
12.3. Váha vzorků a úbytek hmotnosti	str. 50
13. Fotodokumentace	str. 52
13.1. Ukázky vzorků před zásahem	str. 52
13.2. Vzorky pily odrezované v ultrazvuku	str. 53
13.3. Vzorky pily odrezované bez ultrazvuku	str. 56
13.4. Vzorky helmy odrezované v ultrazvuku	str. 59
13.5. Vzorky helmy odrezované bez ultrazvuku	str. 62
13.6. Porovnání odrezovačů	str. 65
V. Závěr	str. 67
Literatura	str. 68

I. Úvod

Většina kovových předmětů, podléhá působení kyslíku, agresivním plynům ve vzduchu, vodě i různým chemikáliím. Tyto vnější vlivy působí především na povrch kovu. Mění nejen jeho vzhled, ale mnohdy je předmět tak korodován, že dochází ke změně jeho mechanických vlastností a pro svůj účel je již nevyužitelný. Proto se výrobky podrobují povrchovým úpravám a tím se stávají odolnější. Ne vždy jsou však povrchové úpravy, jako je třeba pokovení nebo nátěr, možné. Pro kovové předměty, se kterými se setkáváme v běžném životě (domácí nářadí, mříže, konstrukce mostů, ozdobné prvky aj.) je forma takovéto úpravy jistě vhodná, ovšem u sbírkových předmětů a předmětů kulturního dědictví je důležité zachovat původní vzhled tak, aby bylo i dalším generacím patrné k čemu předmět sloužil a jak vypadal. Mnohé ochranné nátěry a povlaky vytvoří sice na předmětu film, který chrání proti korozi, ale zcela změní vzhled předmětu. Pro předměty kulturního dědictví je třeba najít takový postup a metodu, aby byla zajištěna jeho stabilita v budoucím prostředí a zároveň zachována jeho výpovědní hodnota.

Černé kovy (železo, ocel), kterým je v této práci věnována větší pozornost, byly a stále jsou využívány v architektuře, umění, průmyslu i v lidových řemeslech. U archeologických nálezů se shledáváme s předměty v různém stavu poškození. Proces konzervování či restaurování spočívá v odstranění korozních produktů, následuje doplnění, pokud je potřeba a konečnou úpravou je ochrana proti budoucí korozi. Tato bakalářská práce se zaměřuje především na první krok při restaurování, a to je odstranění korozních zplodin. Konkrétně pomocí odrezovačů, tedy chemickou cestou.

II. Teoretická část

1. Historie kovů

Kovy jako takové ovlivnily značným způsobem vývoj lidské civilizace. Prvním kovem, se kterým se člověk setkal, bylo s největší pravděpodobností zlato, které na sebe upoutalo pozornost svým leskem a barvou. Lidé je nacházeli a za studena z něj vyráběli různé ozdoby (5. - 6. před Kr.). Teprve později přišli na zpracování zlatého prachu tavením a odlévaly ho do různých tvarů. Dalším významným kovem, který člověk poznal, byla měď. Někteří vědci tvrdí, že měď byla objevena ještě před zlatem a to již 5000 let před Kr. Kolem roku 3000 let před Kr. začal měď nahrazovat bronz. Tato slitina byla mnohem tvrdší než samotná měď a umožnila výrobu lepších a hlavně trvanlivějších nástrojů. Jako další můžeme zařadit olovo, které bylo známé už v Babylonii, starém Egyptě, Řecku a Indii (3000 let před Kr.). Kov se získával především tavením PbS. Cín dováželi Féničané z Británie (16. – 12. stol. před Kr.) ale pravděpodobně byl objeven mnohem dříve a to ve starém Egyptě zhruba 3000 let před Kr. U zinku je prokázáno, že již ve 3. tisíciletí před Kr. Babyloňané tavili slitiny mědi, kde se nacházel i zinek a cín. Stříbro bylo objeveno společně se zlatem, ale člověk se ho naučil zpracovávat až 2500 let před Kr. Staré národy zaujalo velmi záhy i meteorické železo, které se nacházelo v přírodě. Egypťané ho dokonce nazývali nebeským kovem. První, kdo se naučil zpracovávat železo z rud, byly Chetitové, ti ovšem toto tajemství dlouho tajili, teprve rozpadem jejich říše (3200 let před Kr.) začíná doba železná. Výrobě železa se naučila i Čína bohatá na železné rudy. Někteří historikové se domnívají, že právě v Číně předstihla doba železná dobu bronzovou. Jako poslední je třeba ještě zmínit rtuť, kterou nacházeli staré národy v přírodě jako ryzí už 4000 let před Kr. v Řecku, kde jí také říkali vodní stříbro. Všechny tyto kovy byly objeveny ve starověku a provází lidstvo dodnes. Ve středověku byl objeven bismut, který je jako kov znám od roku 1480. V 18. století jsou to kobalt, platina, nikl, hliník, baryum, mangan, molybden, wolfram, uran, zirkon, titan, stroncium, yttrium, chrom. Další kovy byly objeveny až v 19. a 20. století [1].

2. Stavba kovů

2.1. Struktura kovů

Kovová vazba se vyskytuje mezi atomy typických kovů. Část elektronů se volně pohybuje velkou rychlostí kovovou mřížkou a jejich šíření mezi ionizovanými atomy může zprostředkovat elektrostatickou přitažlivost. To způsobuje vznik kationtů, které jsou obklopeny oblakem volných elektronů. Snadná difúze volných elektronů je základ fyzikálních vlastností kovů, hlavně jejich elektrické a tepelné vodivosti. Přičemž soudržnost kovů je výsledkem jejich snahy o maximální využití prostoru [2].

2.2. Krystalická stavba kovů

V ideálním krystalu je nejtypičtějším znakem pravidelné uspořádání elementárních částic, které tak vytvářejí definovatelnou strukturu. Dokonalých tvarů krystaly dosáhnou pouze při růstu ve volném prostředí. Jinak, jak je tomu většinou při růstu krystalů kovů, zaujímají tvar prostoru, který vyplňují. Jejich krystalický stav je patrný jen z vnitřní stavby. Atomy kovů se v důsledku velkých vazebných sil snaží maximálně zaplnit prostor. Proto kovy krystalují v nejhustěji uspořádaných mřížkách [2].

2.3. Skutečná stavba kovů

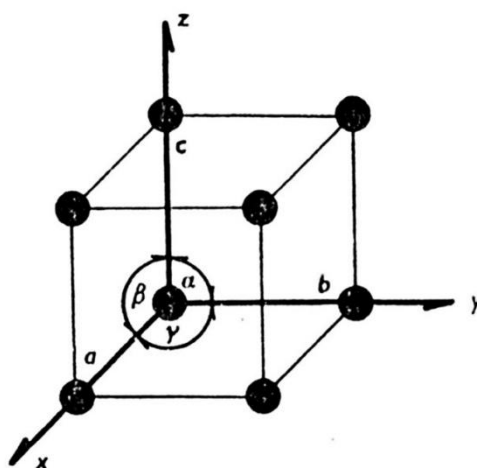
Skutečná stavba kovů se v mnoha směrech liší od ideálního krystalu. Příčina spočívá v tom, že struktura kovů je polykrystalická, a že reálné krystaly obsahují řadu příměsí a nečistot. To spolu se zpracování kovů vyvolává řadu nedokonalostí. Kovy, tak jak se s nimi setkáváme, se skládají ze značného počtu krystalů ve formě shluků. Jejich struktura je tedy polykrystalická. Jednotlivé krystaly kovu jsou v důsledku nedostatku prostoru při jejich růstu vždy nedostatečně vyvinuty, a proto mají nepravidelný tvar. Takovým krystalům se říká krystality – zrna.

Tato zrna se vzájemně liší u slitin chemickým složením, popřípadě krystalografickou strukturou u všech kovů rozdílnou orientací krystalových mřížek. Obecně se dá říci, že orientace zrn je nepravidelná. Vlivem zpracování však mohou být zrna aspoň částečně orientována, takže vzniká textura.

Vlastnosti polykrystalické struktury jsou závislé:

- na vlastnostech jednotlivých krystalů, které závisejí na druhu kovu nebo slitiny, kde velký vliv mají i oblasti zrn, kde je koncentrována převážná část nečistot,
- na velikosti zrn,
- na tvaru zrn.

Kromě struktury ovlivňují vlastnosti kovu také strukturní závady, jsou to zejména sraženiny, dutiny vyplněny plynem a odmíseniny. Sraženiny vznikají při tuhnutí. Chladnoucí kov se smršťuje, uvnitř odlitku může vzniknout dutina. Plynové dutiny vyplněné vodíkem, kyslíkem, oxidem uhelnatým a uhlíčitým, kterými se tavenina nasycuje v peci, mohou vzniknout při krystalizaci v důsledku snižování rozpustnosti plynů s klesající teplotou. Odmísení, ke kterému dochází u slitin v důsledku teplotního spádu při tuhnutí a pomalém pohybu složek slitiny v tavenině, představuje značnou nestejnorodost v chemickém složení zrn. Odstraňuje se mechanickým a tepelným zpracováním kovů a slitin [2].



Obr. 1: Ideální stavba krystalu [2].

x, y, z – krystalografické osy

α, β, γ – krystalografické úhly

a, b, c – parametry krystalografické mříže

3. Kovy

Převážná většina prvků se řadí mezi kovy a jejich typické vlastnosti jsou neprůhlednost, kovový lesk, kujnost, tažnost, dobrá elektrická a tepelná vodivost. Všechny jsou za laboratorních podmínek pevné látky, kromě rtuti, která je v kapalném stavu. Charakteristické vlastnosti kovů podmiňuje jejich vazba a krystalová struktura.

3.1. Železo

Je kov, který nejvíce ovlivnil technický a hospodářský vývoj lidské civilizace. Nálezy nejstarších předmětů vyrobených ze železa pocházejí z doby tři tisíce let před naším letopočtem a byly nalezeny na území Egypta a Mezopotámie. Ve větší míře se ovšem začalo využívat až zhruba v šestém století před naším letopočtem, kdy začíná doba železná.

Železo se vyskytuje převážně ve sloučeninách, jako jsou například oxidy, uhličitany a sulfidy. Jeho nejrozšířenějším minerálem je hematit neboli krevel (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), siderit neboli ocelek (FeCO_3) anebo pyrit (FeS_2).

Železo je neušlechtilý, měkký a kujný kov, který je ferromagnetický. Je to reaktivní prvek, za vyšších teplot reaguje s mnoha kovy i nekovy. Snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách, proti hydroxidům je imunní. Vyrábí se ve vysoké peci redukcí oxidů železa obsažených v železné rudě. Ruda, koks a vápenec jsou vsazovány do vysoké pece a zde za vysokých teplot redukovány a taveny. Železo a struska jsou periodicky odebírány z vysoké pece a buďto odlévány do tzv. housek nebo jsou jako tekutý kov ihned poslány k zpracování. Vážným technickým i ekonomickým problémem je koroze železa, zvláště toho, které je vystaveno vlhkému vzduchu. Vzniká nežádoucí oxid železitý.



Jde v podstatě o rozpuštění železa ve vodě za uvolnění vodíku s následnou oxidací vodíku a železnatého kationtu kyslíkem.



Z hlediska elektrochemie je rezavění železa podmíněno vznikem lokálních galvanických článků. Rezivění urychluje snížení pH a přítomnost oxidu uhličitého. Možnou ochranou proti korozi jsou nátěry, pokovení ušlechtilými

kovy, fosfátování nebo pasivace (vytvoření vrstvičky oxidů na povrchu kovu ponořením do kyseliny dusičné) [3].

3.1.1. Ocel

Je slitina železa, uhlíku a dalších legujících prvků, která ovšem obsahuje méně než 2,14% uhlíku (slitina železa s větším podílem uhlíku 2,14 – 6,7% se nazývá litina) [4]. Výchozím materiálem pro výrobu oceli je zpravidla surové železo. Ocel vzniká odstraňováním příliš velkého množství grafitického uhlíku ze surového železa. Tento proces se v různých dobách prováděl různými způsoby. Mezi nejstarší a již překonané metody patří tzv. pudlování, při kterém se roztavené surové železo promíchávalo s hematitem (Fe_2O_3) a jeho vlivem docházelo ke "spalování" uhlíku i dalších příměsí. Vzniklé tzv. svářkové železo se poté na ocel zpracovávalo náročnými metodami jako je cementace (dlouhodobé zahřívání tyčového železa s dřevěným uhlím) nebo kelímkový proces (tavení železa s přesným množstvím dřevěného uhlí). V dnešní době se nejvíce používá zásaditý kyslíkový konvertorový proces (profoukávání proudem čistého kyslíku skrz surové železo). Ocel se zkvalitňuje legováním, což je přidavek určitého množství jiných kovů za vzniku slitiny. Hlavními legujícími kovy jsou, nikl, chrom, vanad, mangan, kobalt a mnoho dalších. Ocelí je celá řada, v současné době se vyrábí okolo 2500 druhů ocelí. Příkladem mohou být krom nelegovaných, nízkolegovaných a vysoce legovaných i stavební ocel, betonářská ocel, pružinová ocel aj [5].

4. Koroze kovů

4.1. Definice koroze

Korozí rozumíme samovolné a postupné rozrušování kovového či jiného materiálu, způsobené reakcí mezi daným povrchem a okolním prostředím. Tento proces je nežádoucí, znehodnocující a trvalý. Dochází k úbytku kovové hmoty a z kovového materiálu se stává nekovový.

4.2. Význam koroze

Korozi podléhá velké množství materiálů, nejen kovy, ale i jejich slitiny, organické a anorganické materiály (plasty, pryže, sklo, betony aj.). Způsob jakým koroze znehodnocuje materiál je různý, od povrchových změn vzhledu, po úplný rozpad materiálu.

4.3. Vznik koroze

Koroze je znehodnocující děj, který ovlivňuje celá řada faktorů. Při působení vody, kyslíku, agresivních plynů ve vzduchu a volných částic, v případě archeologických nálezů i solí které jsou obsažené v půdě, přecházejí černé kovy (železo, ocel) na chemicky stálé formy svých sloučenin.



Neošetřený povrch černých kovů se pokrývá korozí, tento přirozený proces přechodu kovu na oxidy, hydroxidy a soli (FeO , Fe_3O_4 a Fe_2O_3) začíná právě na povrchu kovu, případně v prasklinách a štěrbinách. Síla korozní vrstvy je závislá na prostředí, ve kterém vzniká a pohybuje se od několika setin do několika milimetrů. V případě archeologických nálezů dochází často k úplnému rozpadu předmětu, kdy je i kovové jádro zcela přeměněno na korozní produkty.[6]

Vznik koroze ovlivňují především tyto faktory:

- samotný materiál, ze kterého je předmět zhotoven (čím méně ušlechtilý kov, tím intenzivnější je korozní napadení),
- prostředí, ve kterém se předmět nachází (předmět je vystaven působení vody, kyslíku, agresivním plynům, solím, kyselinám, zásadám, organickým činitelům apod.),
- úprava materiálu (předmět je nebo není ošetřen látkami, které zabraňují vzniku koroze, nebo jí alespoň zpomalují – protikorozní nátěry, inhibitory kovu, pasivace kovu, pokovení apod.).

4.4. Korozní vrstva

Korozní vrstvu na předmětech ze železa tvoří především tři oxidy železa: FeO, Fe₃O₄ a Fe₂O₃. Ale kromě těchto oxidů může korozní vrstva obsahovat i křemičitany, uhličitany, chloridy a sulfidy železa. V případě archeologických nálezů i různé vápenaté soli.

4.5. Rozdělení koroze

Korozi lze rozdělit do několika skupin podle různých kritérií:

A. Podle mechanismu vzniku:

- a) Chemická
- b) Elektrochemická

B. Podle prostředí, ve kterém vzniká:

- a) Atmosférická koroze
- b) Koroze v kapalinách
- c) Koroze v plynech
- d) Koroze v půdě

C. Podle typu napadení materiálu:

- a) Rovnoměrná
- b) Nerovnoměrná – skvrnitá, důlková, bodová, mezikrystalová, transkrystalová, štěrbinová, selektivní, podpovrchová, extrakční, korozní trhliny a lomy.

Nerovnoměrné vrstvy koroze jsou nebezpečnější než koroze rovnoměrné, protože ačkoliv kov ubývá v relativně malém množství, postupuje koroze rychleji do hloubky a často způsobí nebezpečné snížení mechanických vlastností.

4.5.1. Chemická koroze

Probíhá v elektricky nevodivém prostředí a hlavní příčinou vzniku korozní vrstvy je reakce mezi předmětem a okolním prostředím, tedy termodynamická nestálost kovů v různých prostředích spojená s přechodem kovu do stálějšího stavu korozních zplodin. Dochází k oxidaci materiálu, narušení povrchu a vzniku korozní vrstvy. Samotný proces bude probíhat, pokud se během reakce bude energie uvolňovat, tedy rozdíl volných entalpií bude záporný. První fází procesu

oxidace kovu, je absorpce molekul kyslíku na povrchu kovu, která je závislá na nerovnostech povrchu. Nejvyšší absorpce je na hranách a vrcholech, nejnižší v dutinách. Dojde k růstu oxidů. Příkladem chemické koroze v oxidačním prostředí jsou okuje, jejichž vznik lze omezit legováním (Si, Al, Cr). Vrstvy okují lze omezit i mořením (chemické odstraňování rzi sírovou nebo chlorovodíkovou kyselinou) [7].

4.5.2. Elektrochemická koroze

U elektrochemické koroze se jedná především o korozi v elektrolytech, tedy ve vodivém prostředí. Jde především o tvorbu lokálních elektrických článků, vzniklých rozdílem elektrochemických potenciálů při styku dvou různých kovů, nebo v důsledku rozdílných koncentrací kovů. Probíhají zde dva druhy reakcí, na anodě a na katodě. Obě reakce na sobě závisejí a nemohou probíhat samostatně. Reakce, probíhající na anodě je oxidace, což je vlastní koroze. Kov ztrácí svůj kovový charakter a stává se kationtem, který se rozpouští v roztoku, anebo se z kovu anodicky vytvoří nerozpustná sloučenina. Reakcí na katodě je odpovídající reakce některé složky roztoku. Existenci katody a anody na povrchu kovu způsobuje nehomogenita kovové nebo kapalně fáze. Na povrchu takto korodujícího kovu probíhá nejčastěji redukce kyslíku, rozpuštěného ve vodě, nebo redukce vodíkových kationtů, při které se z roztoku uvolňuje vodík.

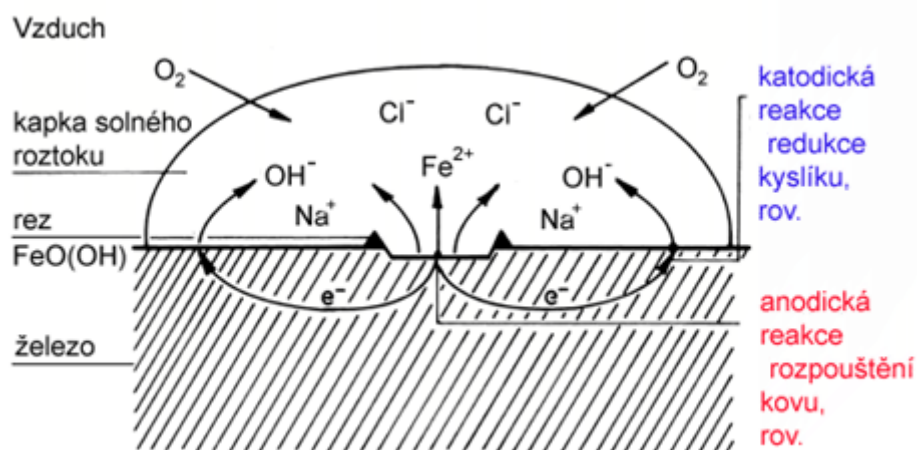


Elektrochemická koroze se projevuje různě, od rovnoměrného napadení po lokální korozi jakou je důlková, bodová, mezikrystalová aj [8].

4.5.3. Atmosférická koroze

Je nejčastější korozí, její rozsah je ovlivněn zejména klimatem, relativní vlhkostí vzduchu, teplotou, mírou znečištění ovzduší (nečistoty obsažené ve vzduchu, agresivní plyny apod.), tím se atmosférická koroze může zařadit mezi korozi s elektrochemickým charakterem. Korozní děj probíhá v podstatě pod velmi tenkou vrstvou vody, která na předmětu vzniká kondenzací vodních par ze vzduchu. V této tenké vrstvě jsou rozpuštěny složky atmosféry, oxid siřičitý, uhelnatý, amoniak, aerosoly apod. Důležitou roli hraje i kyslík, který působí jako

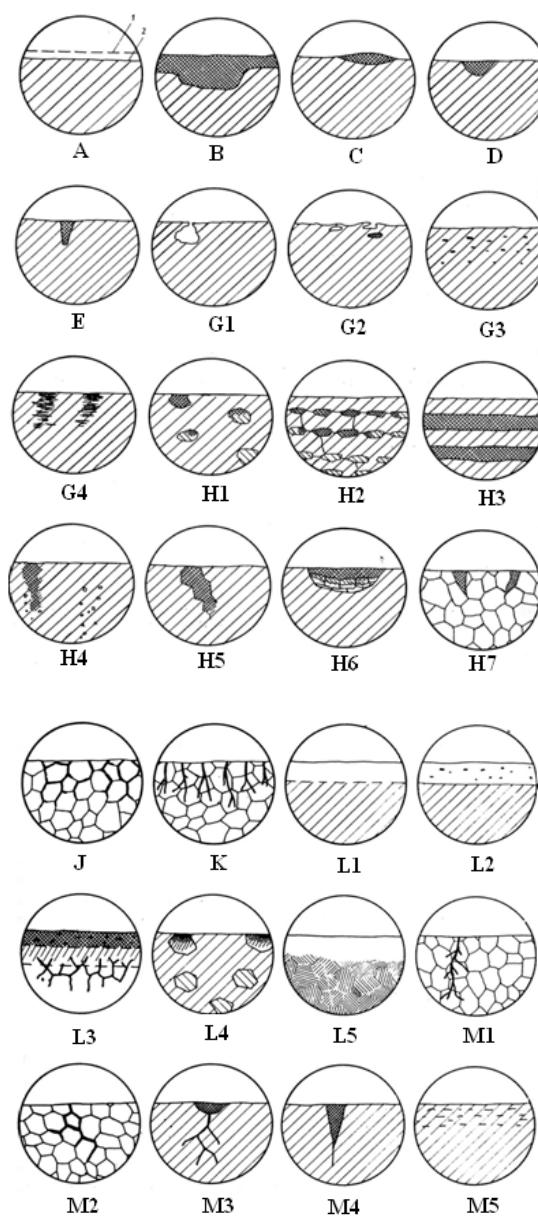
urychlovač katodické reakce a teplota, která při nižších hodnotách zastavuje korozi a naopak při hodnotách vyšších korozi urychluje. Atmosférická koroze je mnohem intenzivnější, pokud probíhá v přítomnosti plynných nebo tuhých nečistot. Stačí velmi malá koncentrace takovýchto látek a dojde k rapidnímu růstu korozní rychlosti. Mezi tyto nečistoty patří oxid siřičitý, sulfan, chlor či chlorovodík. Rychlost atmosférické koroze v jednotlivých částech je v podstatě aktivita vody na povrchu, aktivita stimulujících látek, respektive jejich transport k povrchu, vliv teploty a vlastnosti kovu [9].



Obr. 2: Schematické znázornění dějů probíhajících pod kapkou vody obsahující stopy soli na povrchu železa [10].

Po krátké době dojde ke spotřebování kyslíku rozpuštěného v kapalině a depolarizační reakce (redukce kyslíku) probíhá převážně na okrajích kapky, v blízkosti rozhraní kapalina-vzduch. K rozpouštění kovu dochází nejvíce ve střední části kapky.

4.6. Ukázky korozního napadení



Obr. 3: Ukázka korozního napadení [2].

A- rovnoměrné napadení, B – nerovnoměrné napadení, C – skvrnité napadení,
D – důlkové napadení, E – bodové napadení, G – pod povrchové napadení,
H – selektivní napadení, J – mezikrystalové napadení, K – transkrystalové
napadení, L – extrakční napadení, M – korozní trhliny a lomy

4.7. Korozní rychlost

Koroze vzniká za různých podmínek a právě na těchto podmínkách je závislá korozní rychlost. Tedy doba, za jakou předmět korozi podlehně. Korozní rychlost je definována vztahem [2].

$$V_k = \frac{K_m}{t} \quad (6)$$

V_k - korozní rychlost [$\text{g.m}^2.\text{d}^{-1}$], K_m - korozní úbytek hmotnosti [g.m^{-2}], t – čas [s]

Korozní rychlost lze ovlivnit několika způsoby:

- vhodnou volbou materiálu,
- vytvořením vhodného prostředí,
- ochrannými povlaky a nátěry.

Při volbě materiálu hraje důležitou roli čistota a ušlechtilost kovu. Čím je kov ušlechtilejší, tím méně podléhá korozi. Dále je důležitá struktura kovu, složení kovu, vnitřní pnutí apod.

Jednotlivá prostředí se od sebe liší. Jednak působením na předmět, tedy intenzitou a jednak mechanismem vzniku korozní vrstvy. Pro prostředí, u kterého je pravděpodobnost výskytu látek s vysokou korozní agresivitou (kyseliny, zásady, soli, organické chemikálie, vodní pára, plyny za vysokých tlaků a teplot a další) je zapotřebí určitým způsobem regulovat nebo se o to více zaměřit na ochranu materiálu, jestliže regulace prostředí není možná. U méně agresivních prostředí se doporučuje prevence – kontroly stavu předmětu, čištění a případné povrchové úpravy (nátěry).

Ochranné povlaky a nátěry. Existuje jich celá řada, odrezovače, protikorozními nátěry, mořidla, pasivace či pokovením. Volba vhodného nátěru nebo povlaku záleží na předmětu. Z jakého materiálu je vyroben, v jakém je stavu, zda si má zachovat původní vzhled (mnoho nátěrů změni barvu kovu), jak lze nátěr aplikovat, pro jaký účel má být předmět využíván apod.

5. Elektrochemie

5.1. Termodynamické předpoklady koroze kovů

Ušlechtilost kovu, která vyjadřuje termodynamickou stabilitu kovu, je stanovena standardním potenciálem, tedy potenciálem rovnovážným, kde je kov

v rovnováze se svými ionty. Čím kladnější je potenciál kovu, tím je kov ušlechtlejší. Podle velikosti standardního potenciálu lze kovy zapsat do řady v našem případě tabulky, ze které je patrná jejich ušlechtilost.

Tabulka 1: Standardní potenciál (V) - elektrochemická řada kovů [12].

Kov	Standardní potenciál (V)	Ušlechtilost	Odolnost proti korozi
Mg ²⁺ /Mg	-2,36	ne	velmi málo odolný
Al ³⁺ /Al	-1,68	ne	odolný
Ti ³⁺ /Ti	-1,21	ne	odolný
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	ne	málo odolný
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	ne	odolný
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	ne	odolný
Fe ²⁺ /Fe	-0,45	ne	málo odolné
Ni ²⁺ /Ni	-0,23	ne	odolný
Sn ²⁺ /Sn	-0,13	ne	málo odolné
Pb ²⁺ /Pb	-0,12	ne	odolné
H ⁺ /H ₂ (g)	0,00		
Cu ¹⁺ /Cu	+0,51	ano	méně odolná
Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,79	ano	velmi odolná
Ag ¹⁺ /Ag	+0,80	ano	odolné
Pt ²⁺ /Pt	+1,19	ano	velmi odolná
Au ³⁺ /Au	+1,42	ano	velmi odolné

Za ušlechtilé kovy se pokládají ty, jejichž standardní potenciál je kladnější než smluvený potenciál vodíkové elektrody. Ale v praxi je využití ušlechtilosti kovů, jako ochrany proti korozi, značně omezena, protože také některé neušlechtilé kovy mají schopnost velmi dobře odolávat koroznímu působení.

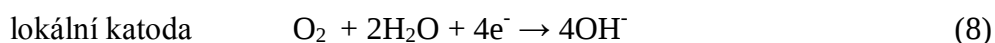
Jak již bylo zmíněno výše, řada ušlechtilosti kovů vychází z toho, že příslušný kov je v roztoku v rovnováze se svými ionty, ale korozní prostředí těchto iontů většinou neobsahuje tolik, aby bylo možno rovnováhy dosáhnout. Dále tato řada nepočítá se vznikem tuhých korozních zplodin a je použitelná pouze pro prostředí bez komplexotvorných látek. Z toho plyne, že se nelze

orientovat pouze ušlechtilostí kovů při posuzování korozní odolnosti daného materiálu, ale je třeba brát v úvahu i vznik tuhých korozních produktů, agresivitu prostředí, určité podmínky pro tvorbu ochranných vrstev příslušných kovů apod.

Například měď, její odolnost proti korozi je závislá na vytvoření vrstvy vlastních oxidů, je to tedy většinou stabilita oxidů mědi, která je zodpovědná za korozní ochranu. Ovšem v kyselém prostředí, zvláště v oxidujících kyselinách už měď korozi neodolává. Opačným příkladem může být chrom, který ač je kovem neušlechtilým s velmi zápornou hodnotou potenciálu, využívá se jeho oxidů a hydroxidů, které jsou v korozním prostředí velmi stabilní a možnosti pasivace. Podobně je na tom i titan, který je velmi neušlechtilým, ale v korozním prostředí velmi odolným kovem [13].

5.2. Vznik tuhých korozních zplodin

V systému kov – prostředí, ve kterém dochází k chemické reakci, vzniká za určitých okolností další tuhá fáze – korozní zplodiny. Ty jsou způsobeny elektrochemickými procesy, kde hlavním činitelem je kyslík, respektive hydroxylová skupina OH^- . Dále korozi podporují anionty vzniklé z kyselin CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , apod. Mechanismus koroze je ale složitější a závisí na podmínkách. Zjednodušeně lze korozi železa popsat následujícími rovnicemi:



Jakmile se v důsledku difúze setkají vzniklé železnaté a hydroxidové ionty, tak vytvoří málo rozpustný hydroxid železnatý. Ten je vzdušným kyslíkem oxidován na červenohnědý oxid-hydroxid železitý (rez). Lze zapsat:



Celkový korozní proces se ještě urychlí přítomností solí, protože soli zvyšují vodivost elektrolytu a mohou působit i katalyticky.

Nejčastější korozi je koroze atmosférická a první z vlivů, který tuto korozi způsobuje je klima. Klimatické podmínky jsou dané vlhkostí vzduchu, teplotou a znečištěním, což zajišťuje elektrochemický charakter této koroze, která probíhá pod velmi tenkou vrstvou vody, nasycené rozpustnými složkami atmosféry. Jsou to především: oxid siřičitý, uhelnatý, amoniak, chlorovodík a aerosoly. Tento vodní film je asi 50-150 mikrometrů silný a vzniká kondenzací vodních par, které

jsou obsažené ve vzduchu. Vznik koroze je ovlivněn především relativní vlhkostí vzduchu. Pokud je povrch kovu nerovný a pokrytý nečistotami a prachem, může se vodní film vytvořit i při nižší vlhkosti, asi 60%. Takováto vlhkost se pak nazývá kritická relativní vlhkost. Velkou roli ale hraje i kyslík, který proniká tenkým filmem a účastní se katodické reakce jako depolarizátor, tedy urychlovač koroze [14].

6. Odstraňování koroze

Odstranění koroze je proces, při kterém je třeba předmět důkladně zhodnotit, zda je vůbec možné rez odstranit. U archeologických nálezů je předmět většinou už tak zkorodován, že původní kovové jádro již vůbec neexistuje a je zcela přeměněno v produkty koroze. V takovýchto případech lze pouze konzervovat a uložit do sbírek, kde je kladen důraz na vhodné prostředí. U předmětů, kde kovové jádro zachováno zůstalo lze přistoupit k mechanickému a následně i chemickému čištění, ale pouze tehdy, pokud byl předmět řádně zhodnocen.

- Stáří materiálu – jeho stav (zachovalost),
- stupeň korozního narušení – předmět se zachovalým kovovým jádrem, předmět s nepatrným kovovým jádrem nebo bez kovového jádra (mohou se vyskytnout i předměty spojené s jiným materiálem),
- tvar a velikost.

Následuje, pokud je to možné, zabavení okují a rzi. To se provádí mechanickým čištěním (pomocí různých ocelových kartáčů, brusek, smirků a jiných dostupných materiálů) pokud není účinné, přistoupí se k chemickému odstranění koroze, jako je moření či odrezování.

6.1. Moření

Spočívá v odstranění okují i povlaku oxidů (rzi) minerálními kyselinami. Nejčastěji jsou to kyselina sírová, solná, fosforečná případně fluorovodíková. Rez se skládá hlavně ze tří oxidů (FeO , Fe_3O_4 a Fe_2O_3), z čehož se nejlépe rozpouští FeO , zatím co zbylé dva jsou v mořicích kyselinách takřka nerozpustné. Odstranění okují spočívá v podstatě jen v rozpuštění FeO , tím se poruší mechanická soudržnost okují a vrstvy zbylých dvou oxidů z povrchu kovu opadají

a klesnou jako kal ke dnu. Nejpoužívanější kyselinou na moření je kyselina sírová (80%), pak následuje solná, kterou je ovšem potřeba při moření zahřívat a často se též moří v kyselině fosforečné ale její účinek není tak rychlý jako u předchozích kyselin. Po moření kyselinou fosforečnou bývá povrch kovu lehce fosfátován, což sice chrání před dalším vznikem koroze, ale pokud by měl být předmět dále ošetřen například galvanickým pokovením, tak je to spíše na závadu [15].

6.2. Odrezování

Jako zvláštní druh moření lze pokládat odrezování. Je to proces, při kterém se z povrchu kovu na rozdíl od moření odstraňuje pouze rez, vzniklá působením ovzduší, vlhkostí vzduchu, teplotou aj. Tato rez je pórovitá, obsahuje hydratovaný oxid železitý, a proto se rozpouští daleko lépe než okuje. K odrezování by bylo možné použít jak kyselinu sírovou a solnou, které se používají při moření, ale obzvláště dobrých výsledků je dosahováno při použití kyseliny fosforečné. Ve výjimečných případech se k odrezování používá slabých organických kyselin. Značné potíže však činí skutečnost, a to jak u moření tak u odrezování, že vrstva oxidů, pokrývající kov, není všude stejná a nelpí rovnoměrně na povrchu. Z toho plyne, že nelze zcela zabránit tomu, aby některé části na povrchu kovu byly zbaveny rzi, zatímco na jiných místech byly ještě její pozůstatky. Pokud zůstane předmět v mořící nebo odrezovací lázni do té doby, než je zcela zbaven koroze, přechází již na očištěných místech do lázně čistý kov. Z toho plyne nejen větší spotřeba kyseliny, ale i nežádoucí ztráta kovu [15].

6.3. Složení odrezovačů

U většiny komerčně dostupných odrezovačů je hlavní složkou kyselina fosforečná 10 – 30%. Další složkou je ethanol se zastoupením 5 – 10%, inhibitory koroze zhruba do 5% a voda. Jedinou výjimku tvořil Rezol 2000 od slovenské firmy Movychem, který obsahoval vyšší koncentraci kyseliny fosforečné (75%). Koncentrace kyseliny fosforečné u vlastního odrezovače byla podobná koncentraci Rezolu 2000, proto byl tento komerční odrezovač vybrán pro experimenty.

Tabulka 2: Komerční odrezovače

Název	Složení	Charakteristika	Použití
Rezol 2000	Kyselina orthofosforečná 75% (kyselina fosforečná). Přípravek obsahuje kys. fosforečnou a inhibitory koroze, chemicky vázané na kys. fosforečnou a etanolu.	Modrá až fialovo-modrá kapalina, obsahující organické složky k vázání rzi, rozpuštěné ve vodě tak, že chemicky ničí rez a současně vytváří lesklý, tvrdý, ochranný povlak, který silně zesiluje obranyschopnost kovů (železo, litina, ocel) proti korozi. Vydátnost odrezovače je 1 kg na 15 m ² .	Odrezovací bezoplachový prostředek na ocelové a litinové předměty. Aplikuje se nátěrem nebo postřikem ve 2 - 3 vrstvách podle znečištění. Dá se také aplikovat ponorem předmětu do odrezovače. Odstraňuje rez a současně provádí pasivaci.
Odrezovač EX	Kyselina fosforečná (obsah v % 10 - 20) etanol (obsah v % 5 - 10).	Nažloutlá kapalina, vhodná na kov, vydátnost 10-40 m ² na 500 g při jednom nátěru.	Bezoplachový odrezovač se stabilizátorem účinku. Nanáší se nástřikem nebo ponorem, při silnější korozi je třeba nátěr 2 - 3x zopakovat, při ponoru aplikovat 5 minut. Působení se projeví modročerným zbarvením povrchu.
Odrezovač standard	Kyselina fosforečná (obsah v % 10 - 20) etanol (obsah v % 5 - 10).	Žlutozelená kapalina vhodná na kov, vydátnost 10-40 m ² na 500 g při jednom nátěru	Bezoplachový odrezovač se stabilizátorem účinku. Nanáší se nástřikem nebo ponorem, při silnější korozi je třeba nátěr 2 - 3x zopakovat, při ponoru aplikovat 10 minut. Působení se projeví modročerným zbarvením povrchu.
Odrezovač FORTE	Kyselina fosforečná (obsah v % 10 - 20) etanol (obsah v % 5 - 10).	Tmavě hnědá kapalina vhodná na kov, vydátnost 10-40 m ² na 500 g při jednom nátěru.	Bezoplachový odrezovač se stabilizátorem účinku a obsahem taninu. Nanáší se nátěrem nebo ponorem, při silnější korozi je třeba nátěr 2 - 3x zopakovat, při ponoru aplikovat 4 minut. Působení se projeví modročerným zbarvením povrchu.

7. Povrchové úpravy kovů

Povrchových úprav je celá řada, každá úprava však vyžaduje přípravu materiálu, na kterém má být provedena. Přípravy jsou:

- mechanické čištění,
- odmaštění,
- moření, odrezování,
- fosfátování.

Takovéto úpravy jsou pouze dočasné a je třeba, aby byl předmět ještě dále ošetřen [16].

7.1. Fosfátování

Je chemický proces, při němž na čistém kovovém podkladu (obvykle ocel) vzniká vrstva fosforečnanu zinečnatého, manganatého, vápenato - zinečnatého nebo železnatého. Základem lázně je vodný roztok hydrogenfosforečnanu příslušného kovu (Zn, Mn, Ca, Fe - v podstatě jde o primární fosfosforečnany - zinečnaté, manganaté, vápenato-zinečnaté) s přídavkem kyseliny fosforečné H_3PO_4 a dalších přísad (oxidační látky, např. dusičnany, dusitany, chlorečnany), které proces urychlují. Vznik fosfátové vrstvy je tedy podmíněn reakcí kovového povrchu s fosfatizačním roztokem. Při fosfátování probíhá děj podle rovnice:



Proces se samovolně zastaví poté, co je povrch kovu pokryt vrstvou fosforečnanu, která již zabrání průběhu reakce. Tato úprava však nesmí zůstat jako poslední, konečná vrstva. Musí následovat další ošetření, protože v opačném případě by kov následkem kyseliny opět začal korodovat [16].

7.2. Kovové povlaky

Mezi dlouhodobou ochranu proti korozi patří právě povlaky, které se na povrch kovu nanáší chemicky nebo elektrochemicky. Povlaky mohou být oxidující, to je především pasivace, chemická oxidace (oxidace hliníku) či eloxování (elektrochemická oxidace), nebo kovové, které se nanáší chemicky (ochrana probíhá pouhou výměnou iontů mezi kovovým předmětem a roztokem) nebo elektrochemicky (vyloučení kovu pomocí stejnosměrného proudu). Kovové povlaky se mohou na předmět nanášet i ponořením do roztaveného kovu. Daný kov musí ale mít nižší tavicí teplotu. Příklady kovových povlaků – zinkové (galvanické, žárové zinkování), měď (galvanické poměďování), nikl (niklování) aj. [16].

7.3. Nátěry

Poslední úprava, která se provádí při ochraně proti korozi, je většinou nátěr. Nátěrové hmoty chrání hned několika způsoby. Bariérově (oddělí kov od okolního prostředí), prostřednictvím inhibitorů (antikorozi pigmenty), nebo katodicky, zpomalí korozi (kovové prášky v nátěrové hmotě). Nátěr se rozlišuje podle toho, kolik vrstev se musí na povrch nanést (jednovrstvý, dvouvrstvý), podle funkce vrstvy (základní, podkladová, vrchní), podle obsahu rozpouštědel (rozpouštědlová, bezrozpouštědlová) aj. Přílnavost nátěru se zjišťuje tzv. mřížkovou metodou, kdy se do vrstvy laku vyryje několik čtverců a podle toho kolik se jich sloupne, se stanoví přílnavost (např. 100 čtverců, 20 nepřilne, 80% přílnavost). Po finálním ošetření nátěrem už následuje jen uložení předmětu do vhodných podmínek (pokud se jedná o sbírkový předmět - stabilní klima, relativní vlhkost 40 - 55% a teplota 15 - 20°C [17]).

8. Inhibitory koroze kovů

Korozní rychlost kovových materiálů lze ovlivnit úpravou prostředí, ve kterém korozní děj probíhá. Mezi tyto úpravy patří i použití inhibitorů koroze kovů. Inhibitor je látka, která přidána v malé koncentraci do prostředí snižuje korozní rychlost. Účinná koncentrace těchto látek se obvykle pohybuje v mezích od 0,1 do 10 g.l⁻¹. Mechanismus inhibice je založen buď na blokování dílčího anodického či katodického děje, nebo spočívá v současném ovlivnění obou. Existuje velké množství látek, které mají inhibiční účinky a je možno je rozdělit do následujících skupin [11].

8.1. Anodické inhibitory

Jsou to látky, které brzdí anodickou (korozní) reakci. Tyto látky se používají hlavně v neutrálních roztocích a obvykle působí vznik nerozpustných produktů, které chrání povrch před další korozi (např. pasivní vrstva). Tyto látky musí být přítomny v dostatečném množství, neboť při poklesu koncentrace pod určitou hodnotu korozi naopak podporují a způsobují nerovnoměrné napadení povrchu. Mezi tyto inhibitory patří dusitany, benzoany, chromany, fosforečnany, křemičitany [11].

8.2. Katodické inhibitory

Zpomalují průběh katodické (depolarizační) reakce. V neoxidačních kyselinách takto působí při korozi sloučeniny antimonu a arzenu, které brzdí vylučování vodíku. V neutrálních roztocích vytvářejí vápenaté a zinečnaté ionty, spolu s produkty koroze vrstvy, které brzdí kyslíkovou depolarizaci. Takto působí i polyfosforečnany [11].

8.3. Adsorpční inhibitory

Brzdí korozní reakce (anodickou i katodickou) adsorpcí na povrchu kovu. Jedná se obvykle o organické látky, které obsahují skupiny s dusíkem a sírou např. aminy, merkaptany. Jejich hlavní uplatnění je při moření kovů. Někdy jsou mezi inhibitory řazeny také látky k odstranění nežádoucích příměsí z roztoku (tzv. destimulátory), nejčastěji kyslíku z vody. Látky k odstranění kyslíku jsou účinné jen tam, kde je redukce kyslíku řídicí reakcí korozního děje. Obvykle se používá směs inhibitorů zvláště v systémech, kde je více kovů, případně aby se účinek různých druhů inhibitorů doplňoval a zesiloval. Působení inhibitoru je často vázáno na určitý korozní systém (kov - prostředí) a ovlivněno je jak koncentrací prostředí, tak i teplotou.

K hodnocení účinku inhibitoru koroze se nejčastěji používá metoda hodnocení koroze podle hmotnostních a rozměrových změn po expozici kovu v korozním prostředí [11].

Tabulka 3: Příklady inhibitorů [11].

Prostředí	Příklady inhibitorů
Pitná voda	CaCO ₃ , křemičitany, polyfosforečnany, zinkové soli
Kyselina sírová	Fenylthiomočovina, tolylthioly, sulfidy
Kyselina chlorovodíková	Pyridin, chinolin, aminy, decylamin dibenzylsulfoxidy

9. Cíl bakalářské práce

Bakalářská práce je zaměřena na korozní ochranu pozdně gotické zbroje (plátové rukavice). Kromě vypracování rešerše v oblasti konzervace a korozní ochrany kovových materiálů, bude proveden průzkum komerčně dostupných odrezovacích roztoků. Úkolem bude nejen zhodnocení stavu předmětu (historie, materiál, dokumentace), ale i aplikace vhodného komerčního odrezovače nátěrem nebo ponorem. V práci se počítá také s návrhem vlastního odrezovače a jeho aplikace na studovaný předmět. Aplikací proces obou odrezovačů bude studován v závislosti na vnějších experimentálních podmínkách. Výsledky bakalářské práce budou sloužit jako základní poznatky v restaurátorské praxi v oblasti chemické ochrany historické zbroje.

III. Experimentální část

10. Chemikálie, přístroje a metody

10.1. Použité chemikálie

Pro provedení experimentu byly použity následující chemikálie:

kyselina fosforečná: 85% rozpuštěno ve vodě, A.C.S. – reaktivní. Výrobce – SIGMA ALDRICH. Vzorec: H_3PO_4

ethanol: P.A. 1000 ml = 810 g. Výrobce – LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice. Vzorec: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

n-buthanol: P.A. 1000 ml. Výrobce - LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice. Vzorec: $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

hydrochinon: čistý. Výrobce - LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice. Vzorec: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$

Rezol 2000: komerční odrezovač, jehož přesné složení není známé, ale na výrobní etiketě je uvedeno v takovémto znění: kyselina fosforečná, etanol, inhibitory koroze. Výrobce: Movychem (www.movychem.sk).

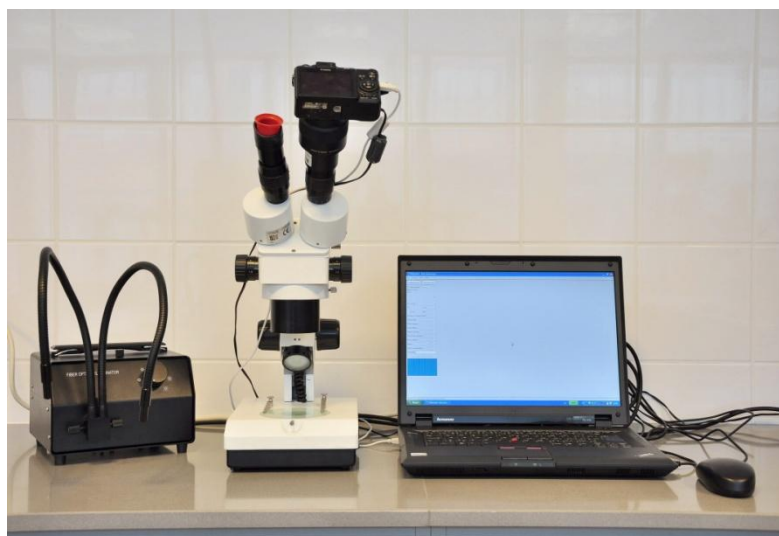
10.2. Použité přístroje

Pro experimenty bylo využito ultrazvukové lázně – lázeň DT 31H ultrazvuková od firmy BANDELIN sonorex digitec. Lázeň této řady sestává z nerezové pochromované vany, pod jejímž dnem jsou připevněny ultrazvukové generátory. Nerezový plášť kryje dostatečně kontakty vodičů i další součástky před proniknutím vody. Lázně, které nesou označení H, mají zabudovanou topnou spirálu po obvodu, regulovat teplotu lze od 20 do 80°C, bez možnosti zpětné kontroly. Spínač, kterým se spouští chod ultrazvukových generátorů, lze nastavit do polohy trvalého chodu, nebo lze volit vypnutí v intervalu 1 až 30 minut [18].



Obr. 4: ultrazvuková lázeň DT 31H [18].

Pro studium morfologie povrchů byl použit stereomikroskop Intraco Micro STM 723 3223. Pro lepší nasvícení sledovaného povrchu sloužil při pozorování v odraženém světle i zdroj KL3 se dvěma světlovody [19].



Obr. 5: Stereomikroskop s odraženým světlem a zdrojem studeného světla KL3 a fotoaparátem Canon G9 [19].



Obr. 6: Stereomikroskop s odraženým světlem Intraco Micro STM 723 3223 [20].

Veškeré vzorky byly váženy na laboratorní váze Scaltec SAC 72, s citlivostí 0,01 g – 4 100 g [21].

Fotoaparát Canon G9 společně s ovládacím softwarem PSRemote byl použit pro mikrofotografii a Nikon Coolpix pro makroskopickou dokumentaci.

Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) sloužil pro analýzu opracovávaného materiálu (Typ přístroje kvadrupólový ICP-MS spektrometr Agilent 7500CE). Jde o hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmovým zdrojem pro stanovení stopových koncentrací prvků, vybavený kolizně-reakční celou pro eliminaci polyatomických spektrálních interferencí [22].



Obr. 7: ICP – MS [22].

10.3. Použité metody

10.3.1. ICP – MS

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je ultrastopová analytická metoda, kterou se dá stanovit obsah stopových množství různých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje stanovit téměř všechny prvky s velkou citlivostí. Princip této metody spočívá v tom, že se roztok, který má být analyzován zmlží, vzniklá mlha je vedena proudem argonu do hořáku, ve kterém je pomocí vysokofrekvenčního magnetického pole udržováno argonové plazma o teplotě 6 000 – 10 000 K. V těchto podmínkách se rozpouštědlo ihned odpaří. Zaniknou chemické vazby v přítomných sloučeninách. Jednotlivé volné atomy vytvoří většinou kladně nabitě ionty, které jsou dále unášeny do přechodové komory, kde je snížen tlak plynu na přibližně 0,01 Torru. Následuje průchod k detektoru, kde klesá tlak na řádově 10^{-5} Torru a ionty se systémem elektromagnetických čoček dostávají do kvadrupólového detektoru. Zde jsou vedeny takovým způsobem, aby na povrch zesilovače dopadaly v určitém časovém okamžiku jen ionty dané hmotnosti. Dopadem na povrch zesilovače vzniká slabý elektrický proud, který je následně zesílen a jeho intenzita je změněna. Pomocí výpočetního programu jsou naměřené signály převedeny na koncentrační data a výsledkem jsou údaje o koncentraci naměřených prvků v analyzovaném roztoku [23].

10.3.2. Mikrofotografie

Tímto termínem rozumíme pořizování snímků za použití mikroskopu, tedy snímání obrazu při velkém zvětšení a zaznamenávání tohoto zvětšeného obrazu. Pro získání zvětšeného obrazu lze použít buď mikroskop s procházejícím světlem, nebo mikroskop s odraženým světlem (stereomikroskop). Samotné focení probíhá u binokulárního mikroskopu připojením fotoaparátu do jednoho z okulárů, nebo připojením do třetího (pomocného) okuláru v případě binokulárních mikroskopů. Pro toto připojení se používají speciální nástavce. Mikroskop, jaký byl použit pro experimenty, je trinokulární verze stereoskopického mikroskopu, která umožňuje připojení digitálních fotoaparátů či kamer. ZOOM 0,7x - 4,5x společně s okuláry WF 10x a WF 20x v základní výbavě umožní plynulé zvětšení 7x - 90x. Konstrukční řešení procházejícího osvětlení umožní i při použití halogenových žárovek, že stolek zůstává trvale studený. Dopadající i procházející světlo má plynulou regulaci intenzity [19].

11. Předmět – plátové rukavice

11.1. Popis předmětu

Restaurovaným předmětem byla replika plátových rukavic z období středověku (pozdní gotika). Předmět před zásahem vážil 762 g, měřil na délku 33,5 cm na šířku 12,5 cm (bez části krycí palec), průměr vrchní části, krycí zápěstí, byl 13,4 cm (více nákres). Materiál, ze kterého je replika vyrobena je ocel s obsahem uhlíku 0,43% (zjištěno ICP analýzou). Ozdobný proužek na vrchní části rukavic je měď. Předmět byl v dobrém stavu, nevykazoval známky většího poškození, pouze na povrchu rukavice byla patrná nerovnoměrná vrstva koroze. Ze spodní strany byla rukavice natřena hnědou základovou barvou, na plátech prstů byly přinýtovány proužky kůže, které pokrývala slabá vrstva lepidla (Chemopren). Na prvním plátu od ochrany zápěstí byl navíc přinýtován ještě pásek kůže na uchycení k ruce.

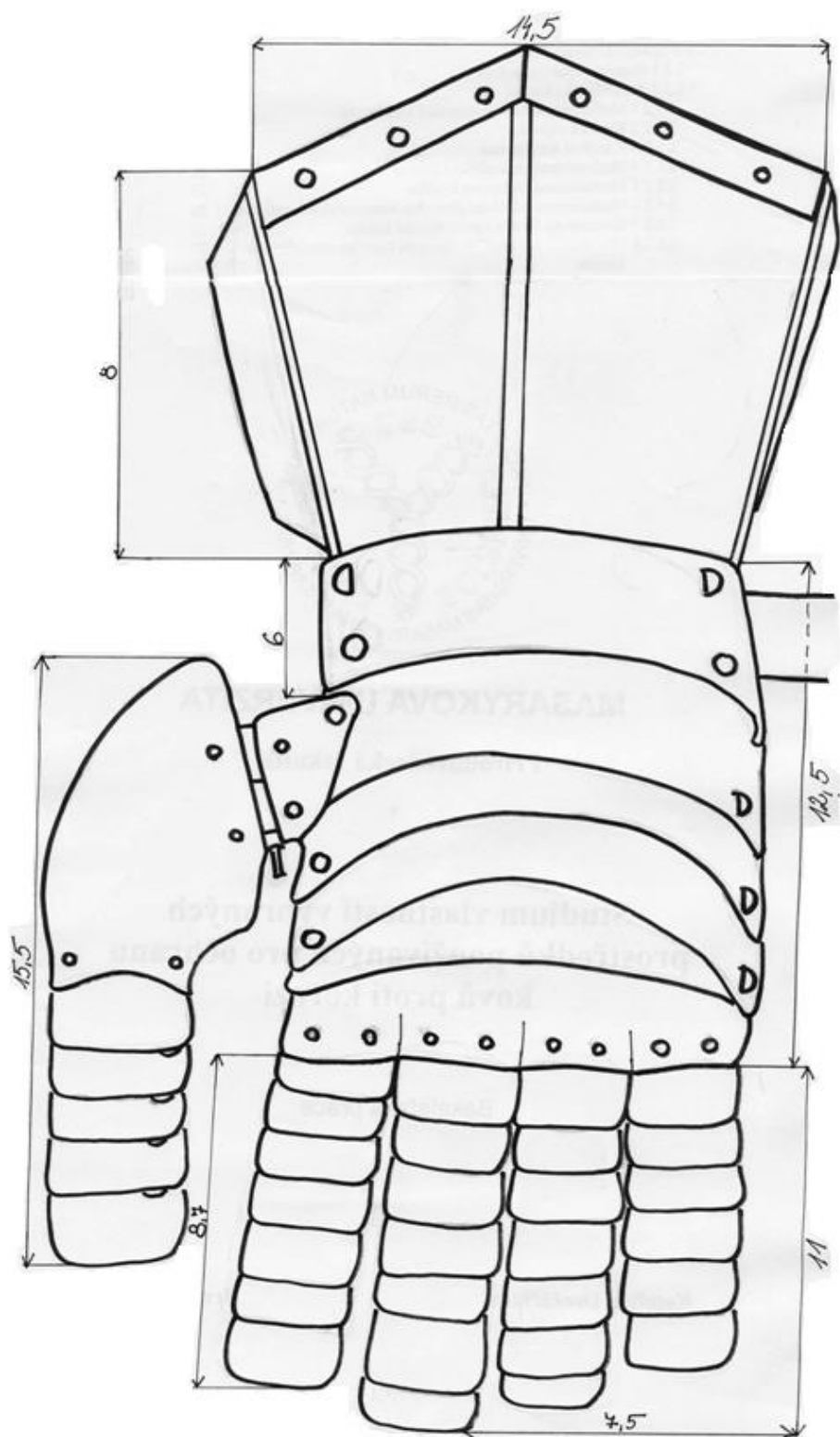
11.2. Historie předmětu

Plátová zbroj se používala již ve starém Řecku a Římě a od těch dob prošla řadou změn a vylepšení. Restaurovaný předmět je součástí zbroje středověké, přesněji z doby pozdní gotiky, kdy bylo běžné, že se bojovníci odívali

do celoplátových zbrojí, doslova od hlavy až k patě. Předmět je replika, tudíž je po bližším prozkoumání patrné moderní zpracování. Předmět byl vyroben v červnu 2003 a od té doby byl využíván jako součást zbroje při rekonstrukcích historických bitev. V době, kdy neplnil svůj účel, ležel na dřevěné polici při pokojové teplotě. Vlastníkem předmětu je Robert Komínek, který jej ochotně zapůjčil z vlastní sbírky.

11.3. Stav předmětu před zásahem

Stav předmětu před zásahem byl velmi dobrý, nebylo patrné žádné větší poškození. První viditelnou závadou byla vrstva nerovnoměrné koroze, kterou se někdo snažil odstranit broušením. A druhou závadou byly právě stopy po tomto mechanickém broušení.



Obr. 8: Náskres - plátová rukavice (levá), náskres je v cm.

11.4. Vzorky

Vzorky na testování odrezovačů byly odebrány z uší helmy (typ helmy - morion), která byla ze stejného materiálu jako plátové rukavice a ze staré pily. Vzorků na pokusy bylo dohromady 14, z toho 6 z helmy a 6 z pily pro pokusy s odrezovači, jeden vzorek z pily i helmy byl poslán na ICP analýzu na Přírodovědeckou fakultu MU. Plátové rukavice byly určeny pro aplikaci nátěrem (pouze se spodní strany). Vzorky pily 1b, 1c – byly testovány v odrezovačích za působení ultrazvuku při teplotě 25°C. Vzorek 1a byl testován pouze v destilované vodě, ale za stejných podmínek jako u odrezovačů. Všechny vzorky byly postupně testovány po dobu 15, následně 30 a nakonec 45 minut. Vzorky pily 2b, 2c byly testovány odrezovači při teplotě 25°C bez ultrazvuku. Vzorek 2a byl ponořen v destilované vodě, ale za stejných podmínek jako vzorky 2b, 2c. Všechny vzorky byly v lázni ponechány po dobu 15, pak 30 a 45 minut. Vzorky helmy A, B byly také testovány v odrezovačích za působení ultrazvuku v teplotě 25°C a po doby 15, 30 a 45 minut. Vzorek F byl testován jen v destilované vodě, ale za stejných podmínek jako u odrezovačů. Vzorky helmy C, D byly testované bez ultrazvuku pouze při teplotě 25°C. Vzorek E byl ponořen v destilované vodě, ale za stejných podmínek jako vzorky C, D.

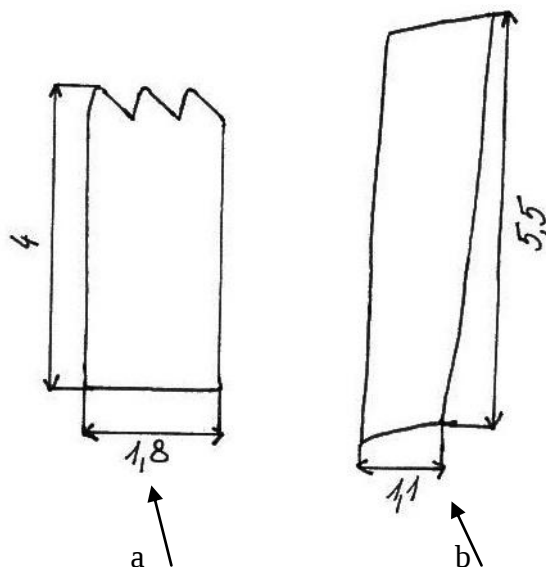
Vzorky A, B, C, D, E, F byly nastříhány hydraulickými nůžkami, ze vzorku ucha helmy morionu V5. Vzorků z uší bylo celkem 6, ale využity byly jen dva (V5 – byl rozstříhán na menší vzorky, V6 – byl poskytnut na rozbor materiálu ICP analýzou). Z V5 vzorku bylo zhotoveno 7 vzorků. 6 bylo použito na pokus s odrezovači, jeden zůstal rezervní a nebyl využit. Vzorek V5 je zobrazen v ukázkách vzorků před zásahem společně s druhým vzorkem ucha helmy V6, který byl poskytnut pro analýzu ICP.

11.4.1 Vzorky z analýzy ICP - MS

Tabulka 4: Výsledky ICP analýzy

Prvek	Vzorek pila (%)	Vzorek helma (%)
C	0,62	0,43
Al	0,03	0,01
Si	0,21	0,02
P	0,01	0,00
S	0,30	0,01
Cr	0,05	0,02
Mn	1,1	0,31
Fe	97,1	99,1
Co	0,01	0,00
Ni	0,02	0,01
Cu	0,07	0,05
Zn	0,19	0,01
Sn	0,03	0,04
Pb	0,30	0,02

U obou vzorků bylo prokázáno, že obsahují především železo. Dalším stanoveným prvkem této analýzy byl uhlík, jehož přítomností bylo dokázáno, že jde o ocel. Větší přítomnost byla zaznamenána i u manganu, olova a zinku (především u vzorku pily).



Obr. 9: Vzorky pila a helma, nákres – v centimetrech. Pila a, Helma b.

11.5. Postup práce

Prvním krokem při pokusech s odrezovači byl výběr vzorků. Pro experimenty bylo odebráno 6 vzorků ze staré zkorodované pily a 6 vzorků z helmy morion (též zkorodované), která je ze stejného materiálu, jako plátové

rukavice. Každý vzorek byl před zásahem zvážen, změřen a vyfocen aby bylo patrné, jakých výsledků se dosáhlo. Poté byly vzorky rozděleny do skupin podle prostředí, ve kterém budou testovány a podle odběru.

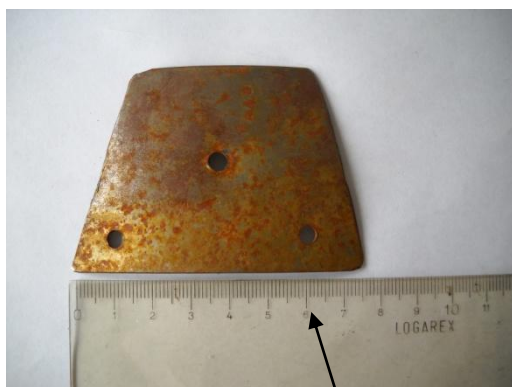
- Vzorky pily testované v ultrazvuku a bez ultrazvuku,
- vzorky helmy testované v ultrazvuku a bez ultrazvuku.

Všechny vzorky byly nafoceny na stereomikroskopu a poté bylo přistoupeno k odrezování. Do baňky o obsahu jeden litr byl namíchán vlastní odrezovač tohoto složení: 176 ml kyseliny fosforečné (85%), 180 ml ethanolu, 40 ml n-buthanolu, 3 g hydrochinonu, zbytek doplněn destilovanou vodou.

Druhým testovaným odrezovačem by komerčně dostupný Rezol 2000 od firmy Movychem. Jakmile byly oba odrezovače nachystány, nalilo se po 75 ml do dvou kádinek od každého. Ve třetí kádince bylo 75 ml destilované vody. Připravila se ultrazvuková lázeň a byla na něm nastavena teplota 25°C, která zůstala v průběhu experimentů konstantní. První vzorky (pila) byly vloženy do roztoků (1a-destilovaná voda, 1b-Rezol, 1c-vlastní odrezovač), dány do lázně o teplotě 25°C a čas byl nastaven na 15 minut. Začalo odrezování v ultrazvukové lázni. Po uplynutí doby byly vzorky z roztoků vyjmuty, nechaly se oschnout a opět se nafotily na stereomikroskopu. Poté byly znovu dány do ultrazvukové lázně tentokrát na 30 minut. Posledním krokem bylo ponechání v této lázni na 45 minut. Vzorky byly opět nafoceny a přistoupeno se k druhé skupině vzorků pily. Postup zůstal stejný jako u předešlé skupiny, jediný rozdíl spočíval v tom, že odrezování nebylo podpořeno ultrazvukem. Teplota 25°C, doba odrezování 15minut, následně 30 a 45 minut. Průběžně foceno na stereomikroskopu. Stejným způsobem byly otestovány i skupiny ze vzorků helmy.

Takto byla otestována aplikace odrezovačů ponorem. Další test spočíval v aplikaci odrezovačů nátěrem. Kdy byl jeden vzorek helmy a plátová rukavice rozdělen na dvě části, jedna byla natřena vlastním odrezovačem, druhá Rezolem 2000. Tento test probíhal v laboratoři při teplotě 23,1°C. na obou vzorcích se nechal odrezovač působit 2 hodiny a poté byla nanесena druhá vrstva (podle doporučení výrobce). Vše bylo opět nafoceno. Nakonec byly vzorky zváženy.

11.6. Ukázka vzorků před zásahem:



Obr. 10: Vzorky helmy V5



V6



Obr. 11: Vzorek helmy z V5



Obr. 12: V5 rozdělený na části



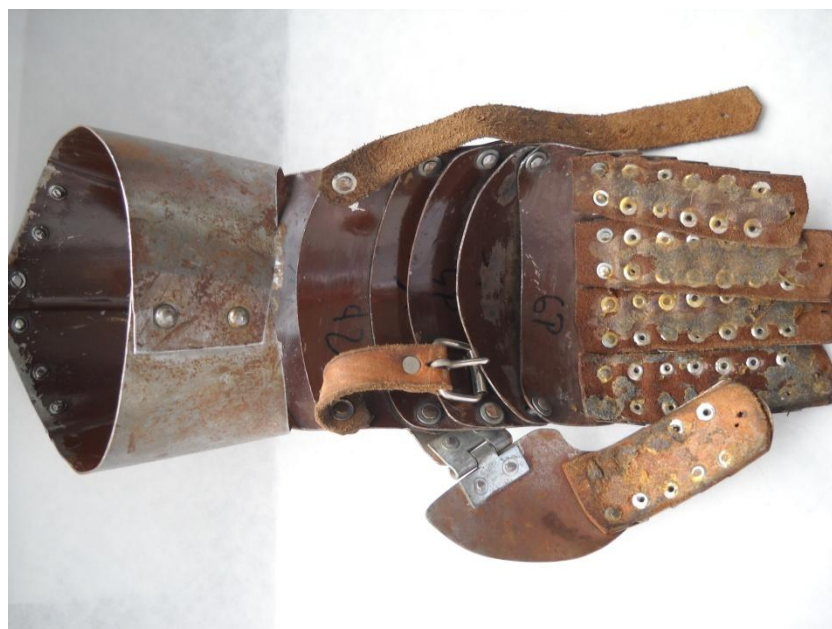
Obr. 13: vzorky pily 1a



1b



Obr. 14: Plátová rukavice celá



Obr. 15: Plátová rukavice ze spodní strany



Obr. 16: Detail spodní strany.



Obr. 17: Detail ochrany zápěstí.



Obr. 18: Detail plátů prstů.



Obr. 19: Detail plátu krycí palec.



Obr. 20: Detail ochrany zápěstí s ozdobou.



Obr. 21: Detail ochrany zápěstí z boku.

IV. Výsledky a diskuze

12. Výsledky

Odebrané vzorky z pily a helmy byly postupně odrezovány v roztocích Rezol 2000, vlastní odrezovač a destilovaná voda (viz tabulky). Každý vzorek byl ponechán v roztoku nejdříve 15, následně 30 a nakonec 45 minut. Teplota zůstala u všech vzorků a časů konstantní, a to 25°C. Šest vzorků bylo testováno při působení ultrazvuku (3 vzorky z pily a 3 vzorky z helmy) a dalších 6 bylo otestováno bez použití ultrazvuku, pouze při teplotě 25°C. Po každém vyjmutí z roztoků byly vzorky nafoceny na stereomikroskopu, pod zvětšením 0,7x (viz fotodokumentace). Pro každý pokus byla sestavena zvláštní tabulka, kde je uvedeno číslo vzorku, roztok, ve kterém byl odrezován, objem roztoku, čas, po jaký byl v roztoku, prostředí, teplota a stručný výsledek. Podrobnější popis výsledku je uveden vždy pod tabulkou. Hlavním cílem těchto experimentů bylo zjistit působení odrezovačů na kovový předmět, jejich schopnost celkově odstranit korozi, bez nutnosti dalšího zásahu. V neposlední řadě zjistit agresivitu odrezovače vůči kovovému předmětu (pro použití u sbírkových předmětů).

12.1. Odrezování v ultrazvuku – aplikace ponorem

Tabulka 5: Pokus s odrezovači v ultrazvuku

Číslo vzorku	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Vzorek 1a	Destilovaná voda	75 ml	15 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Beze změny
Vzorek 1b	Rezol 2000	75 ml	15 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Velmi dobrý
Vzorek 1c	Vlastní odrezovač	75 ml	15 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Dobrý

Vzorek 1a – po vyjmutí z ultrazvukové lázně nebyly patrné žádné větší změny, v kádince, ve které vzorek byl ponořen, bylo ovšem malé množství rozpuštěných korozních zplodin.

Vzorek 1b – po vyjmutí z ultrazvukové lázně bylo dobře patrné odstranění korozní vrstvy. Na některých místech byla koroze odstraněna úplně, jinde zůstaly ještě malé zbytky (nejspíš proto, že v těchto místech byla korozní vrstva silnější).

Vzorek 1c – po vyjmutí z ultrazvukové lázně bylo patrné, že odrezovač účinkoval. Neodstranil ovšem korozní vrstvu tak dobře jako Rezol. Na vzorku

zůstaly malé korozní zplodiny (tečky). Ale bylo patrné, že odrezovač narušil strukturu koroze.

U každého vzorku pily došlo důsledkem položení v kádince k většímu odstranění koroze na straně, která nebyla ve styku se dnem kádinky. Odrezovací roztoky se ke spodní straně hůře dostávaly, proto na nich zůstávalo větší množství korozních zplodin.

Tabulka 6: Pokus s odrezovači v ultrazvuku

Číslo vzorku	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Vzorek 1a	Destilovaná voda	75 ml	30 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Beze změny
Vzorek 1b	Rezol 2000	75 ml	30 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný
Vzorek 1c	Vlastní odrezovač	75 ml	30 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Dobrý

Vzorek 1a – vzorek zůstal beze změny, destilovaná voda v kádince byla čistá.

Vzorek 1b – koroze, která nebyla odstraněna v předchozím pokusu, se úplně rozpustila a vzorek nejevil známky koroze. Pouze strana ve styku se dnem kádinky zůstala mírně zkorodovaná.

Vzorek 1c – koroze byla z větší části odstraněna, ale stále na vzorku ulpívaly malé zbytky korozních zplodin. A to z jedné i druhé strany.

Tabulka 7: Pokus s odrezovači v ultrazvuku

Číslo vzorku	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Vzorek 1a	Destilovaná voda	75 ml	45 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Beze změny
Vzorek 1b	Rezol 2000	75 ml	45 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný
Vzorek 1c	Vlastní odrezovač	75 ml	45 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Dobrý

Vzorek 1a – koroze nebyla odstraněna, pouze se zarovnal nerovnosti na povrchu. Na dně kádinky bylo malé množství korozních zplodin.

Vzorek 1b – vzorek byl kompletně vyčištěn, koroze nebyla patrná ani z jedné strany.

Vzorek 1c – vzorek byl také vyčištěn a zbaven koroze ze strany, která neležela na dně úplně, z druhé strany zůstalo nepatrné množství koroze.

Tabulka 8: Pokus s odrezovači v ultrazvuku

Vzorek	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
<i>Helma V5 - F</i>	Destilovaná voda	75 ml	15 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Malý účinek
<i>Helma V5 - A</i>	Rezol 2000	75 ml	15 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný
<i>Helma V5 - B</i>	Vlastní odrezovač	75 ml	15 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný

Vzorek F – koroze byla sice lehce odstraněna, ale stále bylo patrné, že z větší části na povrchu ulpívá

Vzorek A – vzorek byl kompletně vyčištěn z obou stran. Vzhledem k tomu, že plátky nařezané z velkého vzorku V5 byly jemně zkroucené, nedošlo k jiným výsledkům jedné a druhé strany a vzorek byl vyčištěn z obou stran stejně.

Vzorek B – u tohoto vzorku dopadl výsledek stejně jako u vzorku A.

Tabulka 9: Pokus s odrezovači v ultrazvuku

Vzorek	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
<i>Helma V5 - F</i>	Destilovaná voda	75 ml	30 minut	Ultrazvuková lázeň	25°C	Malý účinek
<i>Helma V5 - A</i>	Rezol 2000	75 ml	30 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný
<i>Helma V5 - B</i>	Vlastní odrezovač	75 ml	30 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný

Vzorek F – korozní zplodiny byly v malé míře odstraněny, ale stále byla na povrchu patrná koroze.

Vzorek A – již z předešlého kroku byl vzorek vyčištěn, proto nebyly patrné žádné změny ve stavu povrchu vzorku.

Vzorek B – dosáhlo se stejného výsledku jako u vzorku A.

Tabulka 10: Pokus s odrezovači v ultrazvuku

Vzorek	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Helma V5 - F	Destilovaná voda	75 ml	45 minut	Ultrazvuková lázeň	25°C	Dobry
Helma V5 - A	Rezol 2000	75 ml	45 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný
Helma V5 - B	Vlastní odrezovač	75 ml	45 minut	Ultrazvuková lázeň	25 °C	Výborný

Vzorek F – koroze na vzorku stále patrná, ovšem v mnohem menším množství a jen nerovnoměrně na některých místech.

Vzorek A – vzorek zcela bez koroze.

Vzorek B – stejný výsledek jako A.

12.2. Odrezování bez ultrazvuku – aplikace ponorem

Tabulka 11: Pokus s odrezovači bez ultrazvuku

Číslo vzorku	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Vzorek 2a	Destilovaná voda	75 ml	15 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Beze změny
Vzorek 2b	Rezol 2000	75 ml	15 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Malý účinek
Vzorek 2c	Vlastní odrezovač	75 ml	15 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Malý účinek

Vzorek 2a – po vyjmutí vzorku z destilované vody, která byla jen zahřátá na 25°C bylo patrné, že vzorek nebyl zbaven koroze. Ani v destilované vodě se nerozpustilo příliš zplodin.

Vzorek 2b – po vyjmutí z lázně, bylo zřejmé, že Rezol odstraňuje korozi i bez ultrazvuku, sice v menší míře, ale také celkem dobře. Na okrajích byl vzorek téměř čistý, bez koroze, ve středu ovšem koroze zůstala.

Vzorek 2c – u tohoto vzorku byl výsledek nejlepší, sice nebyla koroze zcela odstraněna, na celém povrchu zůstaly „ostrůvky“ koroze, ale jinak byl vzorek čistý.

Tabulka číslo 12: Pokus s odrezovači bez ultrazvuku

Číslo vzorku	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Vzorek 2a	Destilovaná voda	75 ml	30 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Beze změny
Vzorek 2b	Rezol 2000	75 ml	30 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Malý účinek
Vzorek 2c	Vlastní odrezovač	75 ml	30 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Dobrý

Vzorek 2a – tento vzorek zůstal opět beze změny.

Vzorek 2b – koroze z předešlého pokusu stále přetrvávala, nepatrně se sice zmenšila, opět od krajů ke středu, ale na povrchu ulpívala stále.

Vzorek 2c – koroze byla z jedné strany úplně odstraněna, ze strany položená na dně koroze stále v malém množství zůstávala.

Tabulka 13: Pokus s odrezovači bez ultrazvuku

Číslo vzorku	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Vzorek 2a	Destilovaná voda	75 ml	45 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Beze změny
Vzorek 2b	Rezol 2000	75 ml	45 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Beze změny
Vzorek 2c	Vlastní odrezovač	75 ml	45 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Výborný

Vzorek 2a – koroze zůstávala stále na povrchu

Vzorek 2b – vzorek zůstal beze změny, koroze stále ulpívala na obou stranách vzorku. Opět ze strany na dně kádinky více, zůstala dokonce charakteristicky zbarvená, na rozdíl od strany druhé, kde koroze ztratila svou charakteristickou barvu a ztmavla (pravděpodobně důsledkem složená odrezovače, který má modrou barvu).

Vzorek 2c – vzorek byl kompletně vyčištěn, koroze nebyla patrná ani z jedné strany.

Tabulka 14: Pokus s odrezovači bez ultrazvuku

Vzorek	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Helma V5 - E	Destilovaná voda	75 ml	15 minut	Bez ultrazvuku	25°C	Beze změny
Helma V5 - C	Rezol 2000	75 ml	15 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Dobrý
Helma V5 - D	Vlastní odrezovač	75 ml	15 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Výborný

Vzorek E – nebyla patrná žádná větší změna. Koroze stále ulpívala na povrchu

Vzorek C – vzorek byl až na malá místa, kde zůstala slabá vrstva koroze, vyčištěn.

Vzorek D – vzorek byl vyčištěn a žádné korozní zplodiny nebyly patrné.

Tabulka 15: Pokus s odrezovači bez ultrazvuku

Vzorek	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Helma V5 - E	Destilovaná voda	75 ml	30 minut	Bez ultrazvuku	25°C	Malý účinek
Helma V5 - C	Rezol 2000	75 ml	30 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Výborný
Helma V5 - D	Vlastní odrezovač	75 ml	30 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Výborný

Vzorek E – vzorek byl stále pokryt vrstvou koroze, na okrajích však došlo k mírnému zlepšení a odstranění malého množství korozních zplodin

Vzorek C – vzorek byl zcela vyčištěn.

Vzorek D – vzorek byl zcela vyčištěn.

Tabulka 16: Pokus s odrezovači bez ultrazvuku

Vzorek	Roztok	Objem roztoku	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Helma V5 - E	Destilovaná voda	75 ml	45 minut	Bez ultrazvuku	25°C	Beze změny
Helma V5 - C	Rezol 2000	75 ml	45 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Výborný
Helma V5 - D	Vlastní odrezovač	75 ml	45 minut	Bez ultrazvuku	25 °C	Výborný

Vzorek E – vzorek nejevil větších změn od předchozího pokusu

Vzorek C – vzorek zcela bez koroze, na povrchu, ale ulpívaly malé bílé skvrny.

Vzorek D – vzorek takéž bez koroze, bílá skvrna jen jedna, ve spodní části vzorku.

12.2.1. Odrezování – aplikace nátěrem

Tabulka 17: Pokus s odrezovači – nátěr

Vzorek	Roztok	Nanesení	Čas	Prostředí	Teplota	Výsledek
Plátová rukavice	Rezol 2000	Nátěr	hodina	Laboratoř	23,1 °C	Dobrý
Plátová rukavice	Vlastní odrezovač	Nátěr	hodina	Laboratoř	23,1 °C	Dobrý

Oba odrezovače dosáhly při aplikaci nátěrem stejných výsledků. Korozi odstranili ve větší míře hned při prvním nátěru, ale povrch předmětu byl po druhém nátěru pokryt drobnými bílými skvrnami. Navíc oba odrezovače změnily vzhled předmětu, povrch zmatněl a zešedl. Nátěr byl aplikován při pokojové teplotě, dvakrát po sobě v rozmezí dvou hodin.

12.3. Váha vzorků a úbytek hmotnosti

Každý kovový předmět napadený korozi se skládá z kovu a korozních zplodin, které se na povrchu usazují. Jestliže zplodiny z kovu odstraníme, dojde k úbytku hmotnosti předmětu. Záleží ovšem na síle korozní vrstvy. Pokud je vrstva slabá, může být úbytek hmotnosti nepatrný. Naopak je-li vrstva silná, hmotností předmětu jsou především korozní zplodiny a jejich odstranění by mělo být dostatečně zváženo (mohlo by dojít k rozpadu předmětu).

Tabulka 18: Váha vzorků pily

Vzorky pily	Váha před zásahem	Váha po zásahu	Úbytek hmotnosti
1a	5,23 g	5,21 g	0,02 g
1b	5,31 g	4,96 g	0,35 g
1c	5,35 g	4,46 g	0,89 g
2a	5,40 g	5,39 g	0,01 g
2b	5,42 g	4,72 g	0,70 g
2c	5,43 g	5,10 g	0,33 g

Největší úbytek byl zaznamenán u vzorku 1c (vlastní odrezovač v ultrazvuku) a 2b (Rezol 2000 bez ultrazvuku).

Tabulka 19: Váha vzorků helmy

Vzorky helmy	Váha před zásahem	Váha po zásahu	Úbytek hmotnosti
A	5,98 g	5,83 g	0,15 g
B	5,89 g	5,81 g	0,08 g
C	5,73 g	5,51 g	0,22 g
D	5,82 g	5,64 g	0,18 g
E	5,05 g	5,02 g	0,03 g
F	6,14 g	6,12	0,02 g

Největší úbytek hmotnosti byl zaznamenán u vzorků C (vlastní odrezovač bez ultrazvuku) a D (Rezol 2000 bez ultrazvuku).

13. Fotodokumentace

Veškeré fotografie, uvedené v této kapitole, byly foceny na stereomikroskopu se zvětšením 14x.

13.1. Ukázka vzorků před zásahem

Mikroskopický snímek koroze na vzorcích pily před zásahem



Obr. 22: Vzorek 1a.

Obr. 23: Vzorek 1b.

Obr. 24: Vzorek 1c.



Obr. 25: Vzorek 2a.

Obr. 26: Vzorek 2b.

Obr. 27: Vzorek 2c.

Mikroskopické snímky koroze na vzorcích helmy před zásahem. Všechny níže uvedené fotky je ze vzorku V5 před nastříháním na menší části.



Obr. 28: V5

Obr. 29: V5

Obr. 30: V5 s otvorem po nýtu



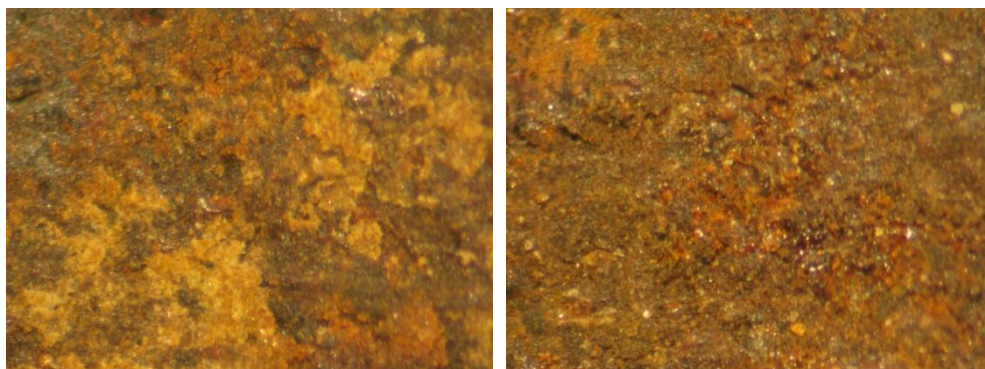
Obr. 31: V5 s otvorem po nýtu

Obr. 32: V5

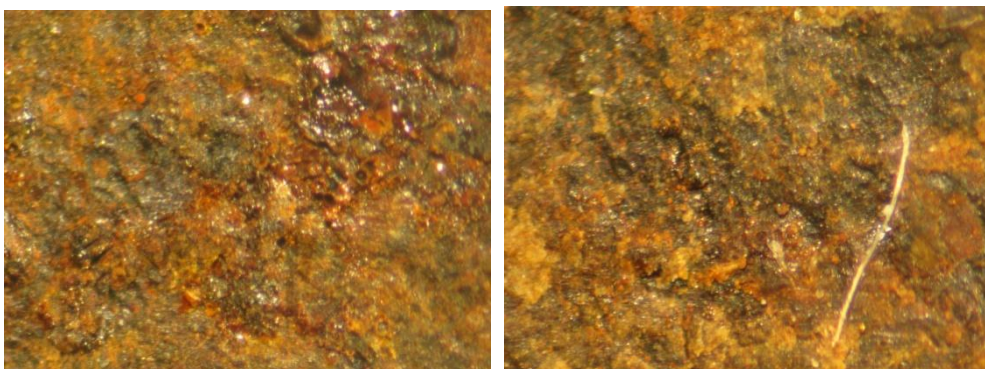
Obr. 33: V5

13.2. Vzorky pily odrezované v ultrazvuku

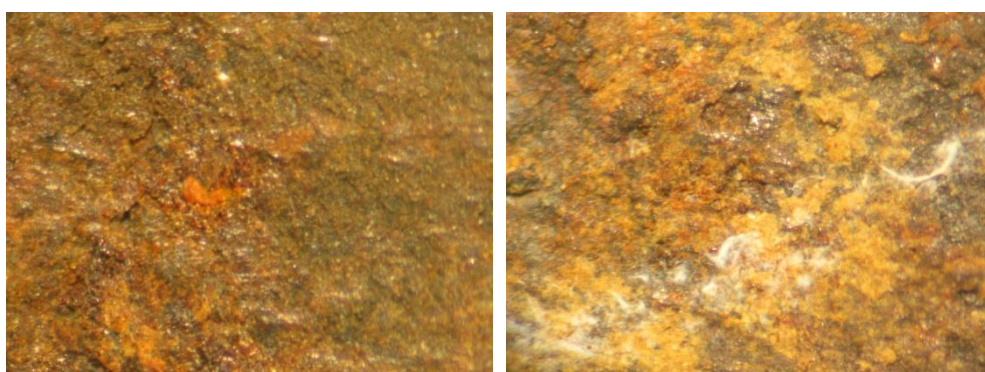
Vzorky jsou zobrazované ve dvojících, vlevo je vždy strana vzorku, která byla orientována vzhůru od dna kádinky, vpravo je strana položená na dně kádinky.



Obr. 34: Vzorek 1a po 15 minutách v ultrazvuku.

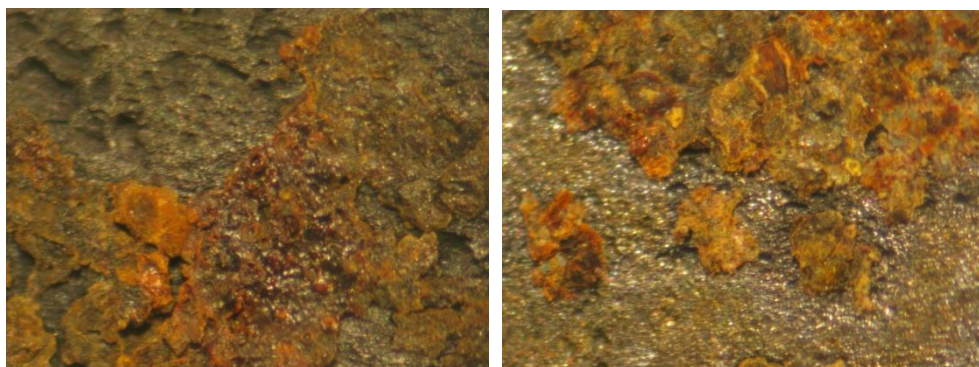


Obr. 35: Vzorek 1a po 30 minutách v ultrazvuku.

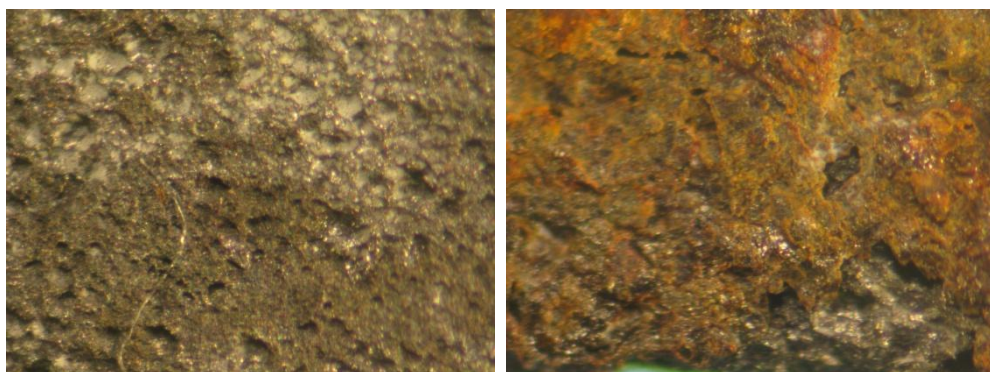


Obr. 36: Vzorek 1a po 45 minutách v ultrazvuku.

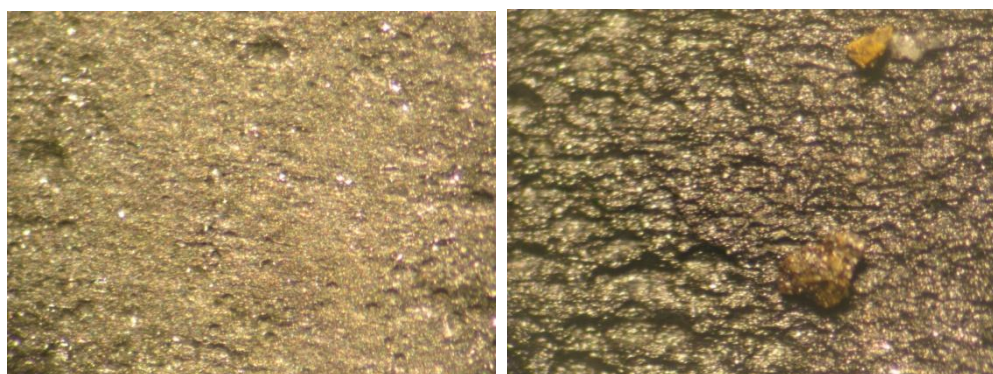
Vzorek 1a byl ponořen v destilované vodě a bylo na něj působeno ultrazvukem. Nebyl zaznamenán téměř žádný účinek na odstranění koroze ze vzorku.



Obr. 37: Vzorek 1b po 15 minutách v ultrazvuku.

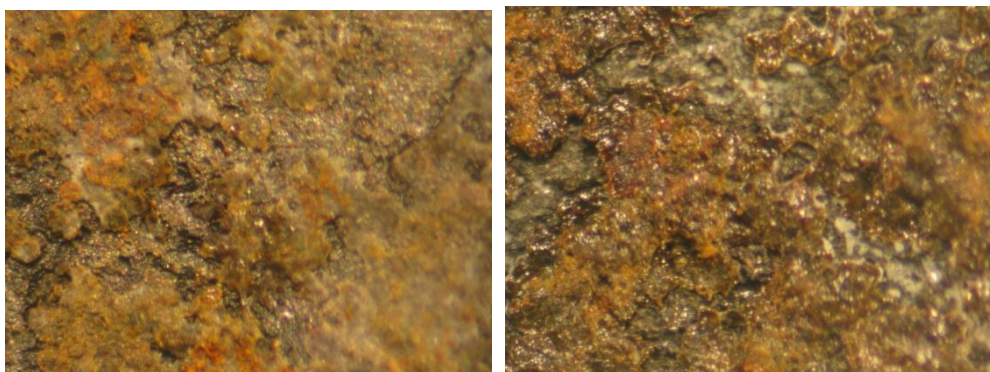


Obr. 38: Vzorek 1b po 30 minutách v ultrazvuku.

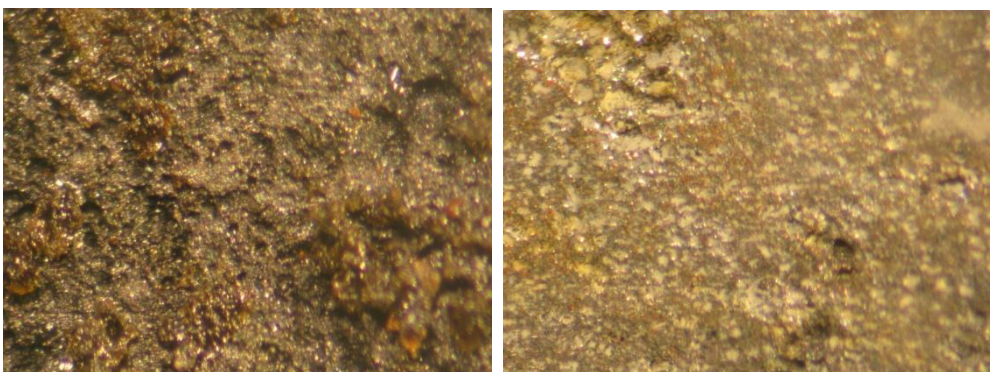


Obr. 39: Vzorek 1b po 45 minutách v ultrazvuku.

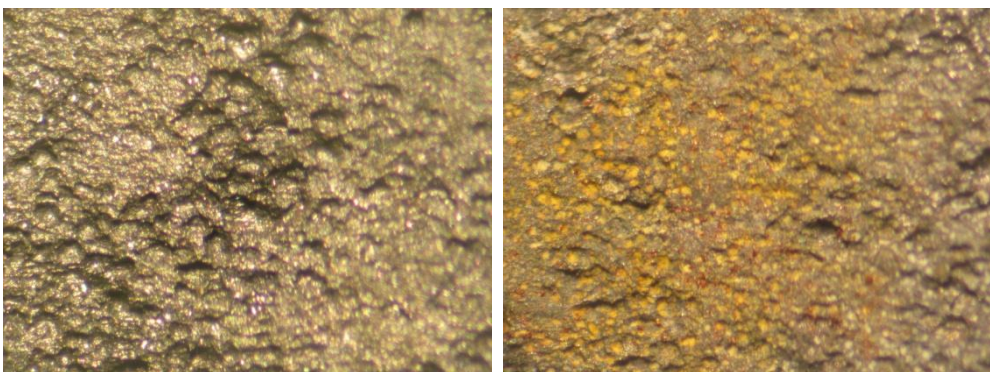
Vzorek 1b byl ponořen v odrezovači Rezol 2000 při působení ultrazvuku a výsledek po 45 minutách odrezování byl výborný. Kov byl zcela čistý.



Obr. 40: Vzorek 1c po 15 minutách v ultrazvuku.



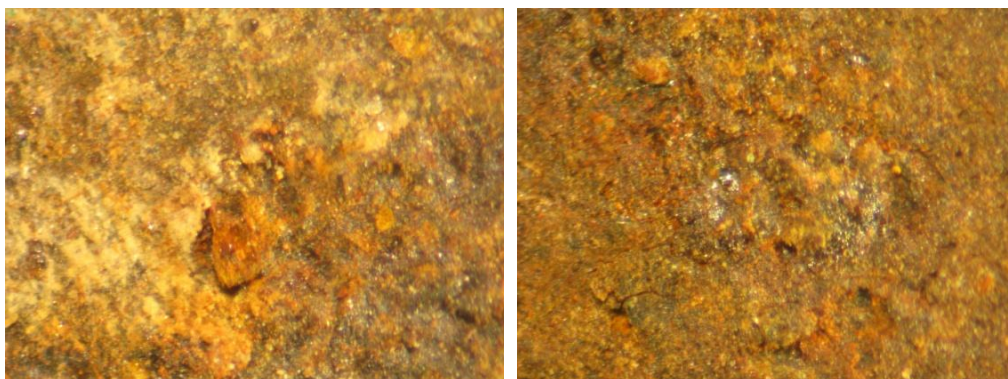
Obr. 41: Vzorek 1c po 30 minutách v ultrazvuku.



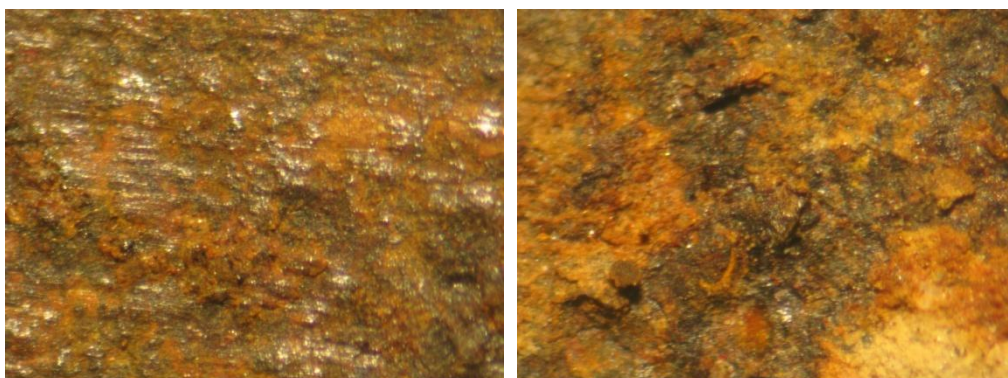
Obr. 42: Vzorek 1c po 45 minutách v ultrazvuku.

Vzorek 1c testovaný ve vlastním odrezovači dosáhl velmi dobrých výsledků, ale Rezol 2000 byl při působení ultrazvuku účinnější.

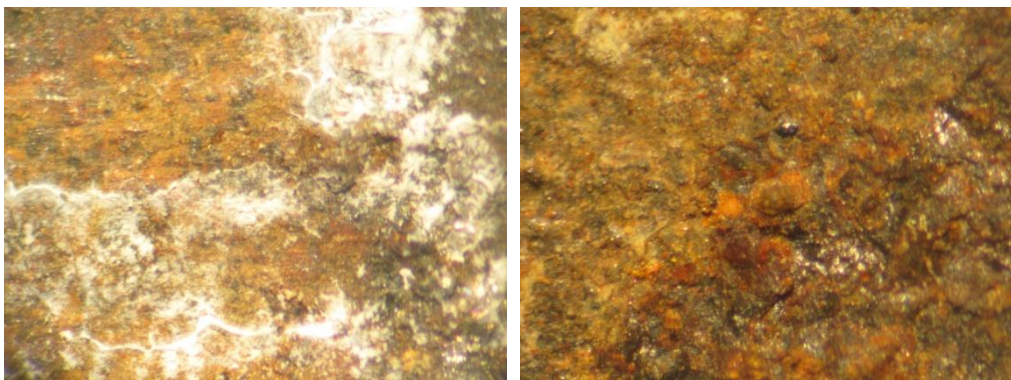
13.3. Vzorky pily odrezované bez ultrazvuku



Obr. 43: Vzorek 2a po 15 minutách v lázni.

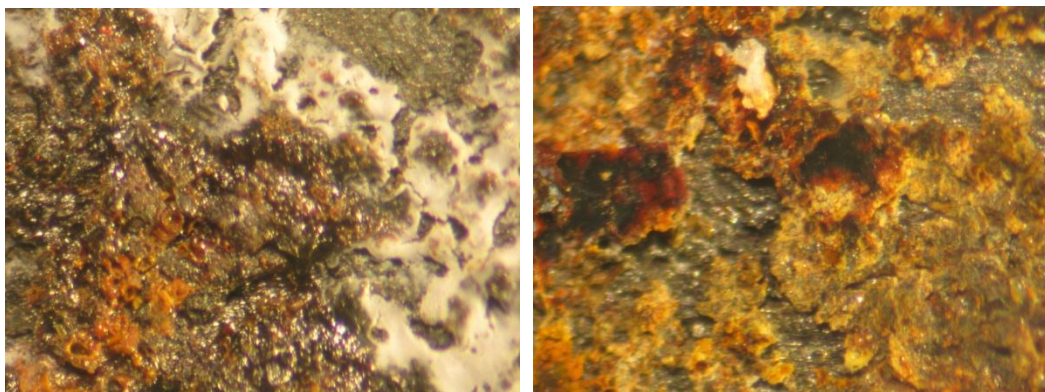


Obr. 44: Vzorek 2a po 30 minutách v lázni.

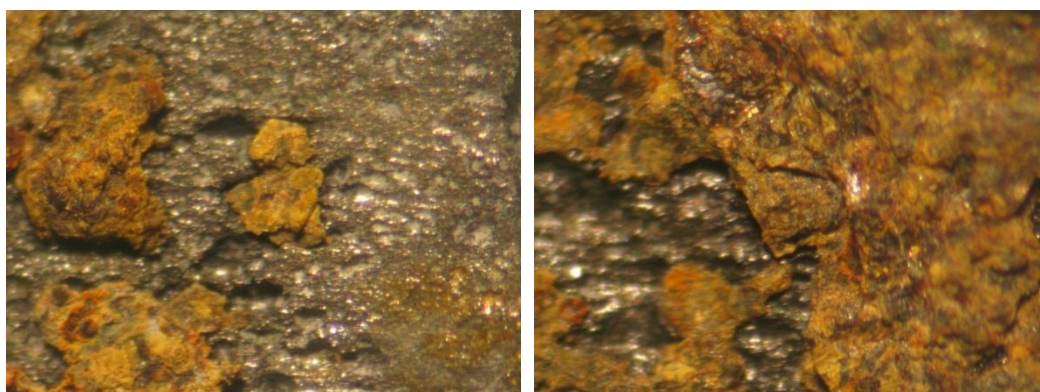


Obr. 45: Vzorec 2a po 45 minutách v lázni.

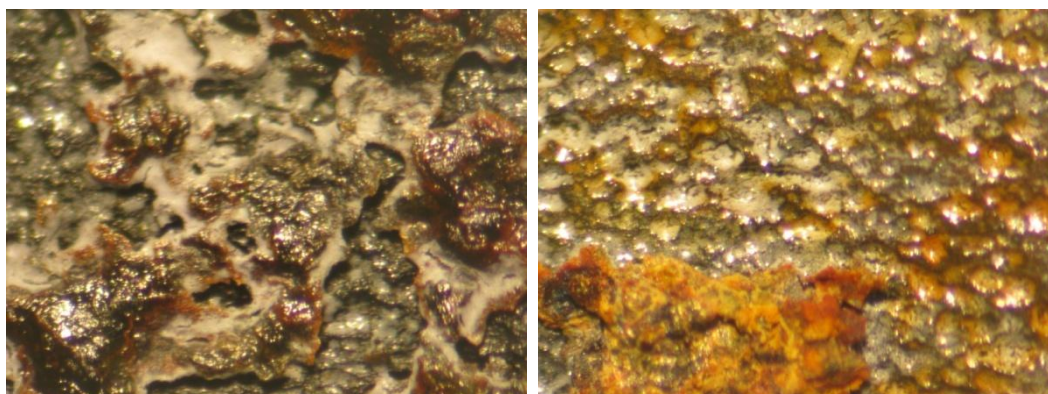
Vzorek 2a, který byl testován v destilované vodě, nedosáhl žádného výsledku ani při tomto pokusu.



Obr. 46: Vzorek 2b po 15 minutách v lázni.

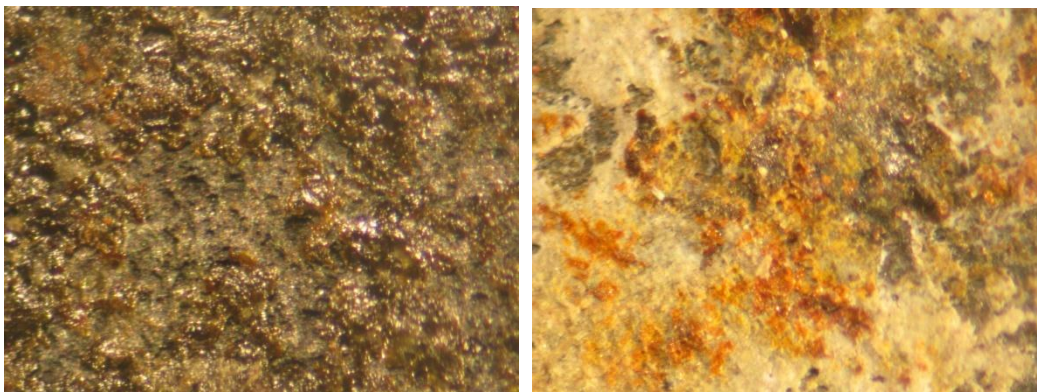


Obr. 47: Vzorek 2b po 30 minutách v lázni.

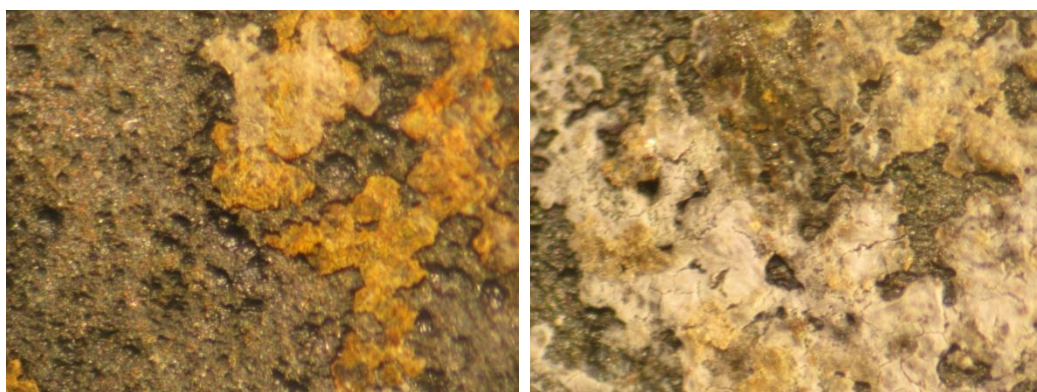


Obr. 48: Vzorek 2b po 45 minutách v lázni.

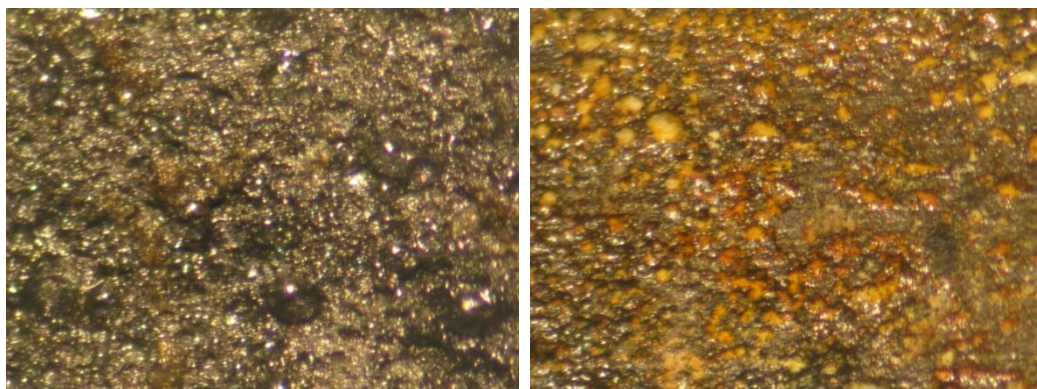
Vzorek 2b, odrezovaný Rezolem 2000, nedosáhl tak dobrého výsledku bez působení ultrazvuku, jako v lázni s ultrazvukem, koroze byla stále patrná.



Obr. 49: Vzorek 2c po 15 minutách v lázni.



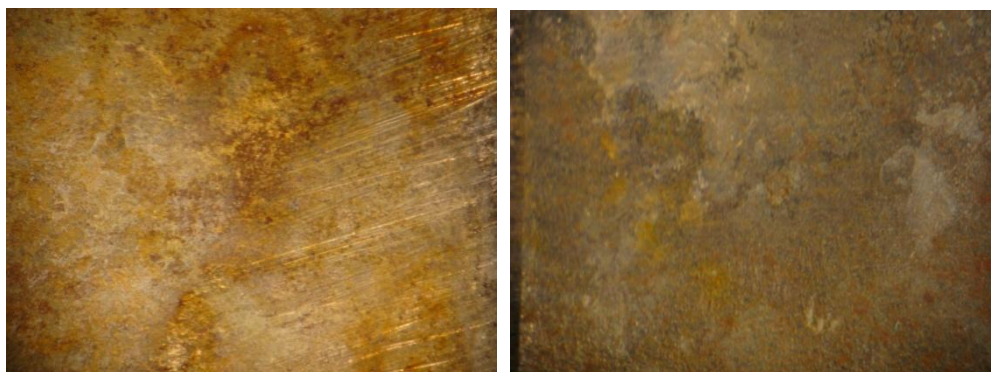
Obr. 50: Vzorek 2c po 30 minutách v lázni.



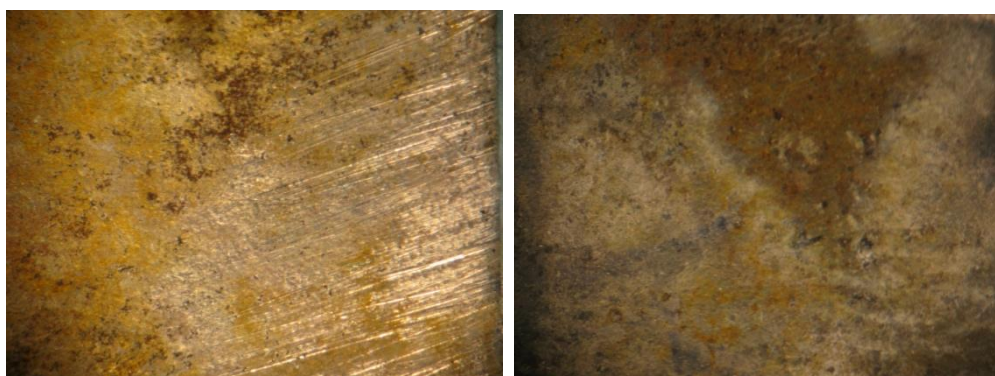
Obr. 51: Vzorek 2c po 45 minutách v lázni.

Vzorek 2c testovaný ve vlastním odrezovači dosáhl bez působení ultrazvuku velmi dobrých výsledků. Koroze ze strany ke dnu kádinky byla patrná až pod mikroskopem.

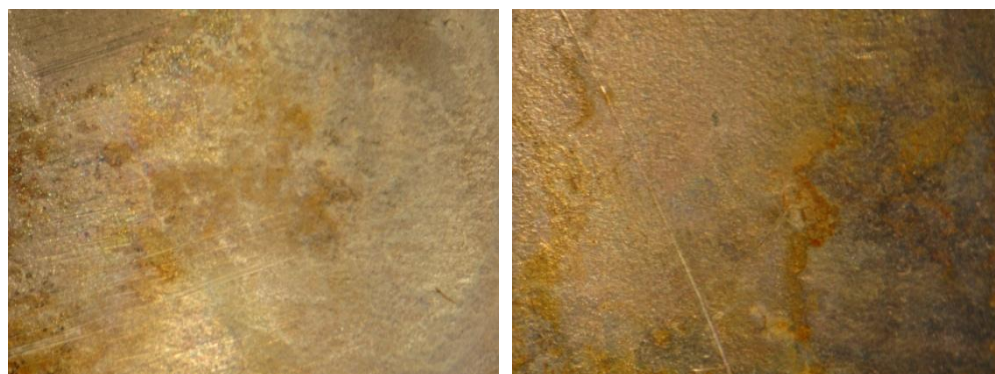
13.4. Vzorky helmy odrezované v ultrazvuku



Obr. 52: Vzorek F po 15 minutách v ultrazvuku.



Obr. 53: Vzorek F po 30 minutách v ultrazvuku.

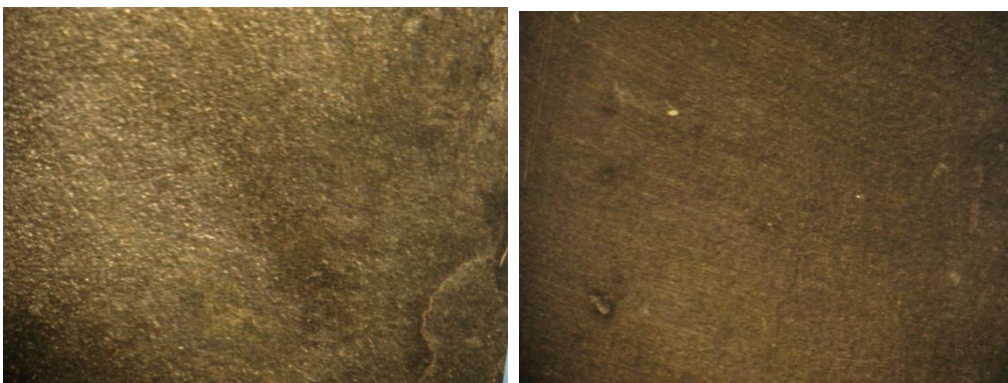


Obr. 54: Vzorek F po 45 minutách v ultrazvuku.

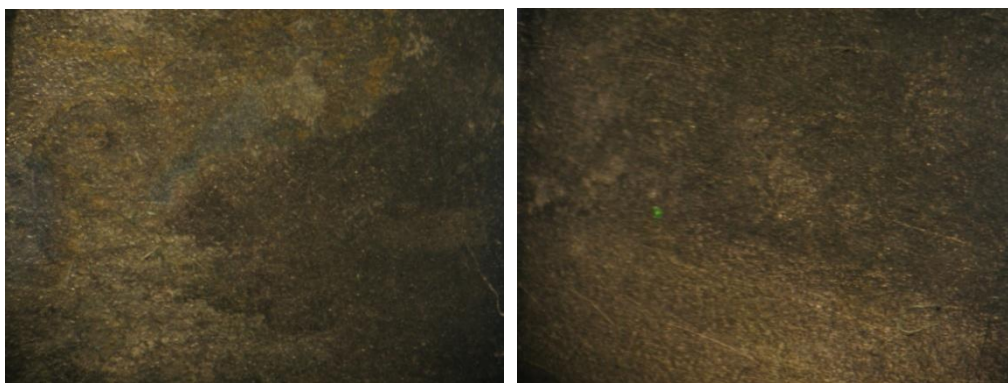
U vzorku F, ponořeného v destilované vodě, mělo odrezování jen malý účinek. Koroze byla stále na povrchu patrná.



Obr. 55: Vzorek A po 15 minutách v ultrazvuku.

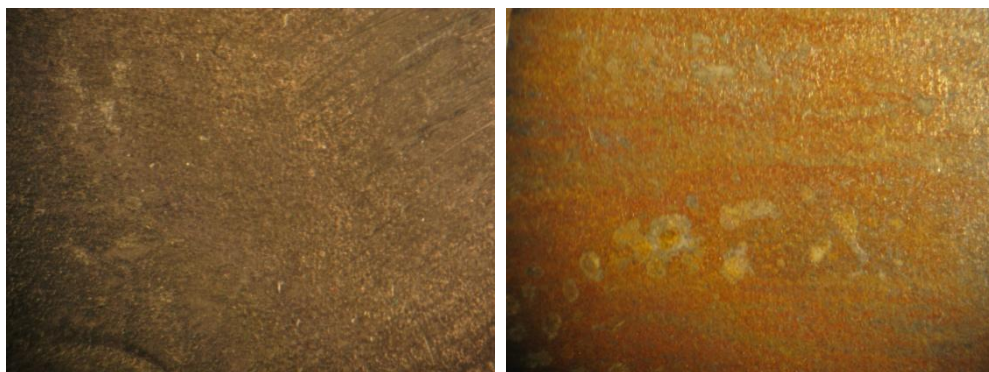


Obr. 56: Vzorek A po 30 minutách v ultrazvuku.

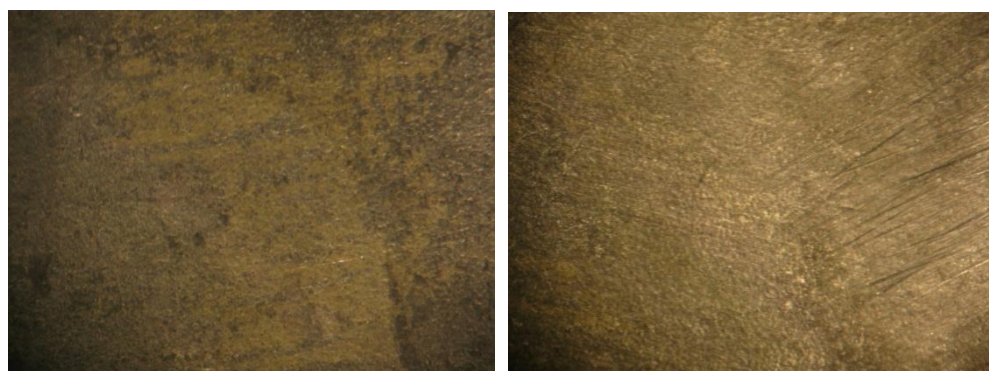


Obr. 57: Vzorek A po 45 minutách v ultrazvuku.

Vzorek A byl odrezován v Rezolu 2000. Výsledek byl výborný již po prvním ponoru (15 minut).



Obr. 58: Vzorek B po 15 minutách v ultrazvuku.



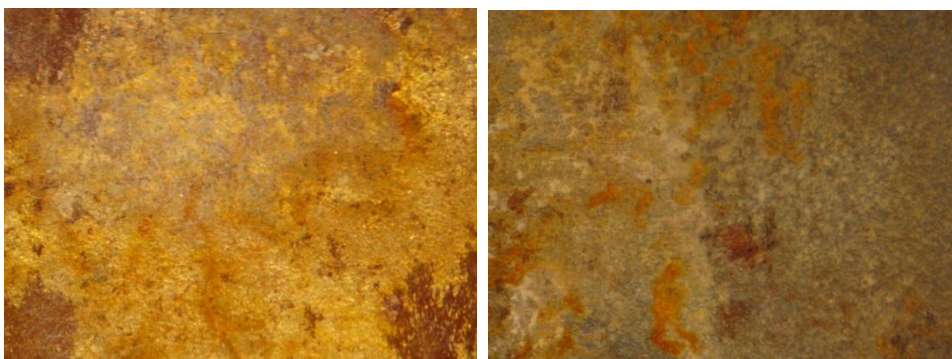
Obr. 59: Vzorek B po 30 minutách v ultrazvuku.



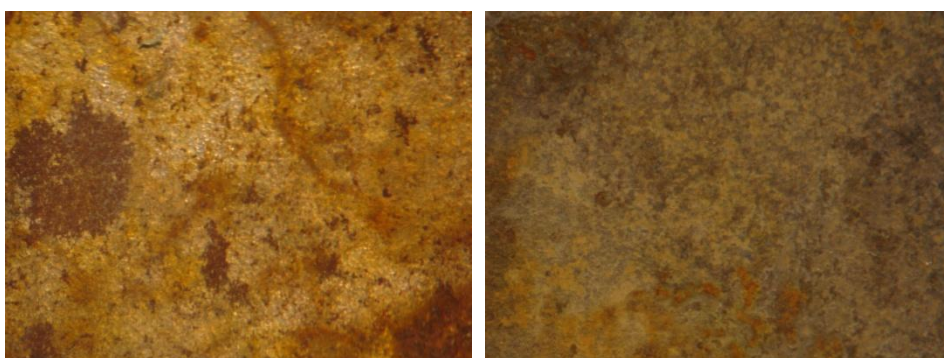
Obr. 60: Vzorek B po 45 minutách v ultrazvuku.

Vzorek B, testovaný ve vlastním odrezovači dosáhl také výborných výsledků již při prvním pokusu, zbývající koroze byla odstraněna následujícím odrezováním.

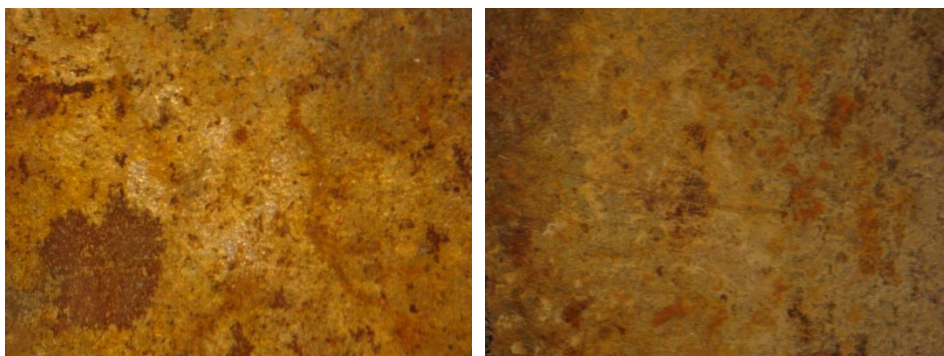
13.5. Vzorky helmy odrezované bez ultrazvuku



Obr. 61: Vzorek E po 15 minutách v lázni.

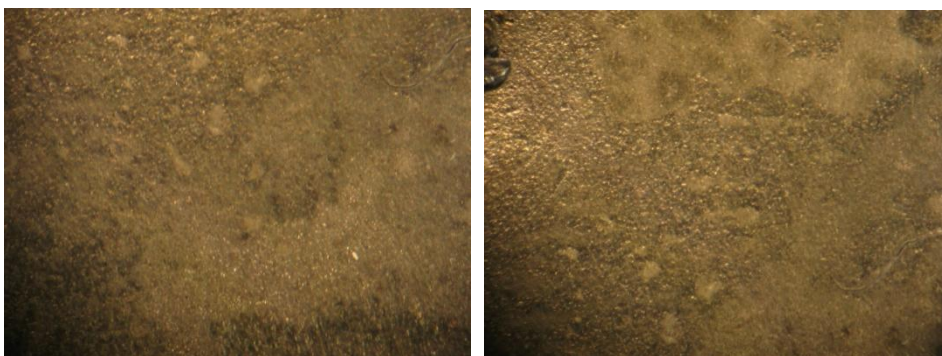


Obr. 62: Vzorek E po 30 minutách v lázni.

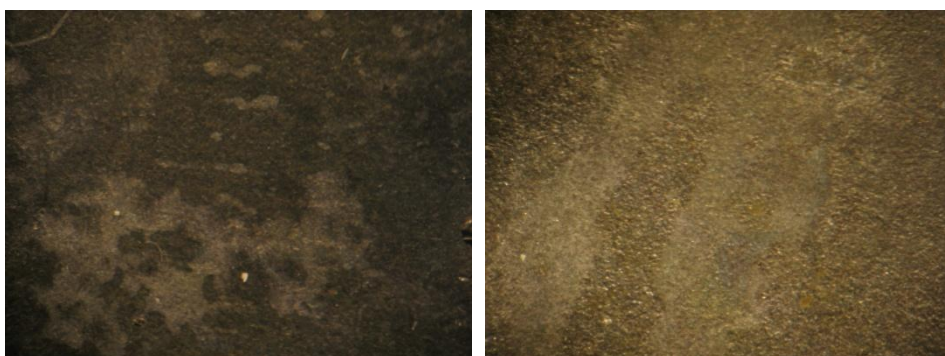


Obr. 63: Vzorek E po 45 minutách v lázni.

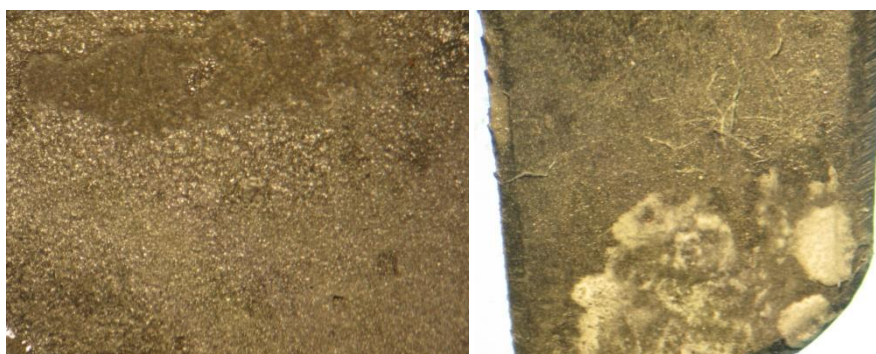
Vzorek E ponořený v destilované vodě nevykazoval žádné změny ani po 45 minutách v lázni.



Obr. 64: Vzorek C po 15 minutách v lázni.

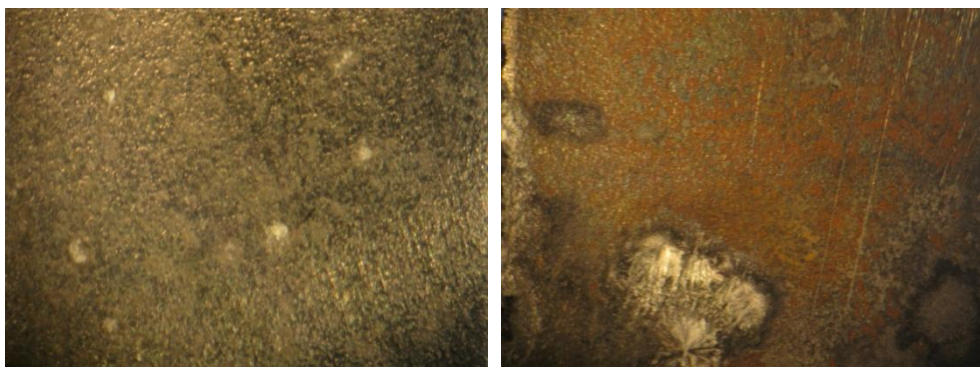


Obr. 65: Vzorek C po 30 minutách v lázni.

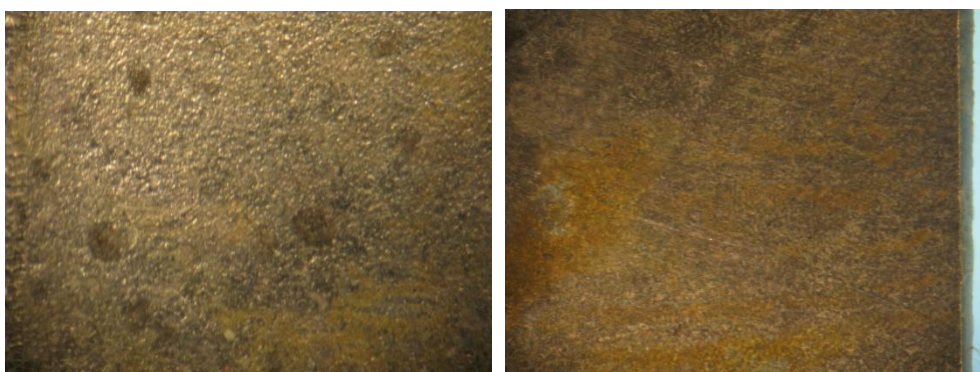


Obr. 66: Vzorek C po 45 minutách v lázni.

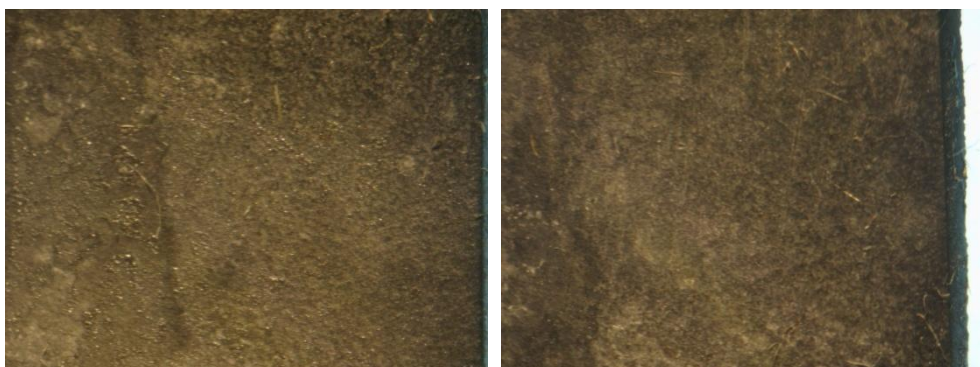
Vzorek C, který byl testován v Rezolu 2000, dosáhl výborných výsledků již po prvních 15 minutách. Dalším odrezováním se odstranily nepatrné zbytky koroze



Obr. 67: Vzorek D po 15 minutách v lázni.



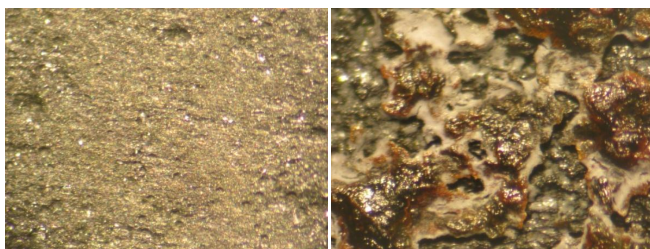
Obr. 68: Vzorek D po 30 minutách v lázni.



Obr. 69: Vzorek D po 45 minutách v lázni.

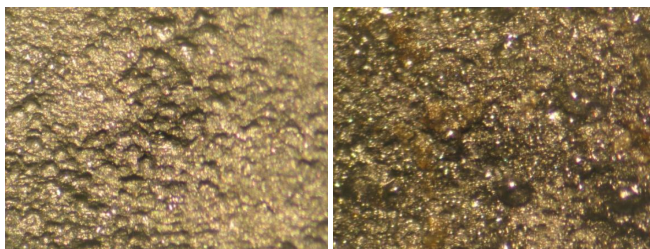
U vzorku D, který byl ponořen ve vlastním odrezovači, byl výsledek po 45 minutách výborný. Kov byl zcela čistý.

13.6. Porovnání odrezovačů



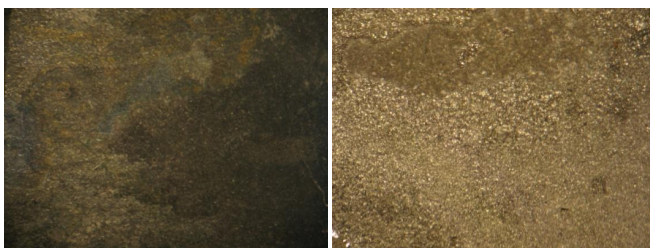
Obr. 70: Vzorek 1b

Obr. 71: Vzorek 2b



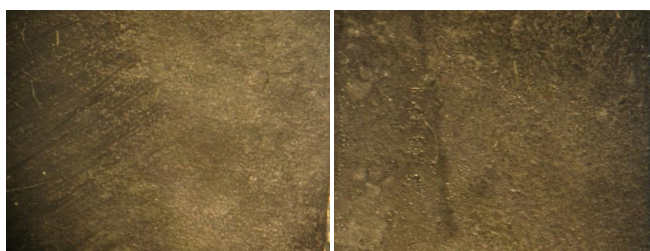
Obr. 72: Vzorek 1c

Obr. 73: Vzorek 2c



Obr. 74: Vzorek A

Obr. 75: Vzorek C



Obr. 76: Vzorek B

Obr. 77: Vzorek D

Vzorek pila 1b – Rezol 2000 s působením ultrazvuku, vzorek pila 2b – Rezol 2000 bez ultrazvuku, vzorek pila 1c – vlastní odrezovač s působením ultrazvuku, vzorek pila 2c – vlastní odrezovač bez ultrazvuku, vzorek helma A – Rezol 2000 s ultrazvukem, vzorek helma C – Rezol 2000 bez ultrazvuku, vzorek helma B – vlastní odrezovač s ultrazvukem, vzorek helma D – vlastní odrezovač bez ultrazvuku.

Oba odrezovače odstranily korozi velmi dobře, Rezol 2000 dosáhl lepších výsledků při působení ultrazvuku, naopak vlastní odrezovač vykazoval lepší odrezovací vlastnosti bez působení ultrazvuku.

V. Závěr

Bylo provedeno 12 testů na vzorcích pily a helmy ve dvou odrezovačích a destilované vodě při teplotě 25°C s ultrazvukem a bez ultrazvuku. Těmito testy měl být prokázán vliv odrezovačů na kovový povrch, jejich agresivita a vhodnost použití pro sbírkové předměty.

Oba odrezovače odstranily korozi a to jak v případě ponoru, tak nátěru. U vzorků pily byly korozní zplodiny odstraněny až po 45 minutách, u vzorků helmy již po 15 minutách. Nutno podotknout, že korozní vrstva pily byla mnohem silnější než u helmy a to je pravděpodobně důvod delšího procesu odrezování. Destilovaná voda neměla i s použitím ultrazvuku většinou žádný účinek na vzorky pily, u vzorků helmy koroze sice stále patrná byla, ovšem v menší míře. Působení odrezovačů na vzorky se lišilo nejen dobou, která byla potřebná k odstranění koroze, ale i prostředím. U aplikace ponorem dosáhl Rezol 2000 lepších výsledků s použitím ultrazvuku, vlastní odrezovač naopak vykazoval lepší výsledek bez působení ultrazvuku. Při aplikaci nátěrem byly výsledky u obou odrezovačů shodné, oba odstranily korozi při prvním nátěru, ale zanechaly bílé skvrny po celém povrchu i barva předmětu se změnila více než při ponoru.

Z fotodokumentace je patrné, zvláště u vzorků helmy, že odrezovače ve větší míře neporušují strukturu kovu. Povrch vzorků pouze lehce ztmavl. Tento jev byl lépe patrný při aplikaci odrezovačů nátěrem na větší plochu plátových rukavic, kde se zásah projevil zmatněním a zešednutím povrchu. Ani jeden z odrezovačů nezpůsobil větší poškození, které by bylo patrné při makroskopickém či mikroskopickém pozorování.

Závěrem lze tedy říci, že odrezovače jsou moderní komplexní prostředky pro odstranění slabé korozní vrstvy, nejsou však intenzivně abrazivní proti silnějším korozním vrstvám.

Pro využití v konzervování a restaurování se tyto odrezovače příliš nehodí, mění vzhled ošetřovaného předmětu, navíc aplikace nátěrem nebyla tak efektivní jako aplikace ponorem. Jen málo sbírkových předmětů lze ošetřit ponorem, např. z důvodu výskytu zdobných prvků jiného materiálu, nebo velkých rozměrů.

Literatura:

- 1 – Musil Jan, Historie kovů ve výuce chemie.(2008), Diplomová práce.
- 2 - Bartoniček, Robert. Koroze a protikorozní ochrana kovů. 1. vyd. Praha : Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 1966. 720.
- 3 – Toužín Jiří, Stručný přehled chemie prvků. Brno 2008, Tribun EU.
4. - <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/svms/Strukturni%20popis.htm>
- 5 - <http://cs.wikipedia.org/wiki/Ocel>
- 6 – Nikitin M. K., Melnikova E. P. Chemie v konzervátorské a restaurátorské praxi. Brno 2003.
- 7 – <http://mzlu.ic.cz/KOROZE.doc>
- 8 - <http://jhamernik.sweb.cz/Koroze.htm>
- 9 - <http://cs.wikipedia.org/wiki/Koroze>
- 10-
http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/koroze_objemova_metoda/index.htm
- 11 – propagační prospekt od Movychem
- 12 - <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/elektro/beketov/potence.html>
- 13 – <http://stefanmichna.com/download...korozni-uslechtilost-kovu.pdf>
- 14 - www.fch.vutbr.cz/~klucakova/web11.doc
- 15 – Cibulka Bedřich, Moření a odrezování kovů za použití inhibitorů. Brno 1950 (rukopis).
- 16 - <http://konstrukce.webz.cz/sups/3too1.html>
- 17 - <http://www.icc-net.org>
- 18 - <http://www.maneko.cz/ultrazvukova-laze%C5%88-dt-31-h/>

- 19 - Fotografická dokumentace doc. (učební materiál is. muni.cz)
- 20 - <http://www.mikroskopy-optika.cz/product/163-model-stm-723-3223>
- 21 – http://vct.tul.cz/prac_fyz_vl2.php
- 22 - <http://www.chemi.muni.cz/~lpca/las.htm>
- 23 - <http://cs.wikipedia.org/wiki/ICP-MS>