

Železo, ocel, litina



ŽELEZO (Ferrum Fe)

- nejrozšířenější přechodný kovový prvek, především Fe^{2+} a Fe^{3+} , elementární je nestálé a reaktivní
- druhý nejrozšířenější kov na Zemi, hojně zastoupen i ve vesmíru (meteorické železo)
- je poměrně měkké, světle šedé až bílé, tažné, kujné
- ferromagnetické do teploty $768\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Curieův bod – kdy tuto vlastnost ztrácí)
- nízká odolnost vůči korozi
- v přírodě se minerály železa vyskytují velmi hojně a železo se z nich získává redukcí ve vysoké peci

TERMINOLOGIE

Železo – chemický prvek, chemicky čisté železo

Jeho slitiny se označují jako LITINA nebo OCEL

Z fázového diagramu dle obsahu C a teploty: ferit, austenit, cementit, perlit, ledeburit

LITINA

- Slitina Fe a C, obsah V vyšší než 2,14 %
- Vyrábí se ze surového Fe a litinového a ocelového šrotu s koksem a vápencem
- Vysoká odolnost vůči tlaku a teplotě, nízká pružnost
- Nejobvyklejší
 - Šedá litina – s lupínkovitým grafitem
 - Bílá litina – C se nevytloučí, zůstává vázán ve formě Fe_3C velmi tvrdá a křehká, těžko obrobitelná
- V Číně od 4. stol. př. n. l. , v Evropě od 14. stol.
- 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)



<http://www.muzeum-blanenska.cz/clanky/detail/blanenska-umelecka-litina.htm>

OCEL

- Slitina Fe, C a dalších legujících prvků; obsah C nižší než 2,14 %
- obsah C v surovém Fe je příliš vysoký – snižuje se oxidací kyslíkem na CO₂ nebo přisazováním železné rudy a ocelového odpadu do taveniny
- Nelegovaná neboli **uhlíková ocel** – poměrně měkká, snadno mechanicky zpracovatelná (tažení, kování, ohýbání atd.)
- mechanické vlastnosti upravují tepelným zpracováním – např. **kalením** (zahřátím do červeného žáru a prudkým zchlazením vodou, minerálním olejem) nebo **popouštěním** (zahřátím na 200-300 °C a pomalým chlazením); tepelně-mechanickým a tepelně-chemickým (cementace, nitridace) zpracováním
- další zkvalitnění vyrobené oceli se dosahuje **legováním** - hlavními prvky pro legování jsou nikl, chrom, vanad, mangan, wolfram, kobalt
- **Nízkolegovaná ocel** – vhodné pro tepelné zpracování
- Vysoce legovaná ocel – kombinací legujících prvků se dosahuje požadovaných vlastností
- existuje více než 2 000 různých druhů ocelí (konstrukční, betonářské, korozivzdorné, nástrojové, damascénská, aj.) s přesně definovaným složením a mechanickými vlastnostmi (pevnost, tvrdost, chemická odolnost atd.)

KOROZE ŽELEZA A JEHO SLITIN

Železo koroduje velmi rychle

Působením atmosféry se materiál pokrývá slabou vrstvou oxidů v oxidačním stupni Fe^{2+} , Fe^{3+} .

Ve vodném prostředí

oxidace na anodě: $\text{Fe (s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{e}^-$

redukce na katodě: $\text{O}_2 \text{ (g)} + 4\text{H}^+ \text{ (aq)} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O (l)}$

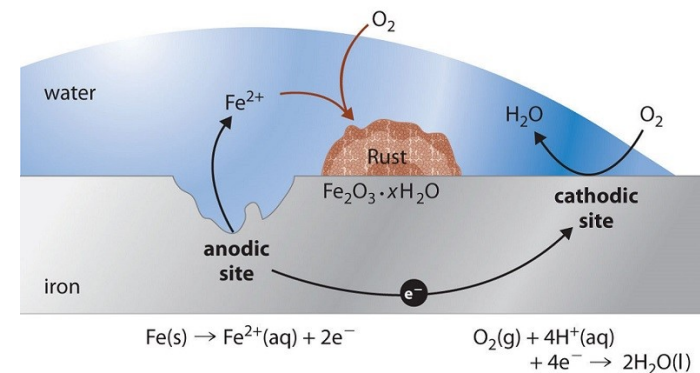
celková reakce: $2\text{Fe (s)} + \text{O}_2 \text{ (g)} + 4\text{H}^+ \text{ (aq)} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)} + 2\text{H}_2\text{O (l)}$

Vznik rzi: $4\text{Fe}^{2+} \text{ (aq)} + \text{O}_2 \text{ (g)} + (2 + 4x)\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ \text{ (aq)}$

Rez – goethit $\alpha\text{-FeO(OH)}$, lepidocrocit $\gamma\text{-FeO(OH)}$

Korozní produkty

Ovlivněny prostředím, kde se předmět nacházel



PROCES KOROZE PŘEDMĚTŮ Z ČERNÝCH KOVŮ

- působením vody, kyslíku, 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 → neočištěný povrch černých kovů vždy pokryt produkty koroze
- tloušťka vrstvy závisí na podmínkách vzniku (prostředí) a kolísá od setin do několika milimetrů
- v případě archeologických předmětů často dochází k úplné přeměně kovu v produkty koroze → neobsahuje jádro

KOROZNÍ VRSTVA

- směsi oxidů, křemičitanů, uhličitanů, chloridů a sulfidů železa
- v případě archeologických předmětů i různé vápenaté soli
- přítomnost produktů koroze ztěžuje nebo dokonce znemožňuje předmět prostudovat a mění často jeho vnější vzhled
- proces koroze se rozvíjí s postupujícím časem dokonce i při příznivých podmínkách uložení
- mnohé korozi vzniklé soli jsou hygroskopické
- pórovité oxidové a hydroxidové vrstvy sorbují vodu ze vzduchu → další koroze
- přítomnost pórovitých vrstev solí a produktů koroze je nepřijatelná při konzervování muzejních sbírkových předmětů a barvení architektonických prvků z litiny a oceli → **odstranění rzi a jiných korozních produktů** nezbytným krokem konzervování a restaurování výrobků z železného kovu

SLITINY ŽELEZA A PŘEDMĚTY KULTURNÍHO DĚDICTVÍ

- V umění, architektuře, průmyslu i v lidových řemeslech
- Při archeologických vykopávkách nalézány předměty z černých kovů v různém stupni dochování ⇒ **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 korozních produktů (rzi)** a nahromaděných vrstev barvy
- pokračuje **doplněním chybějících částí** (restaurování) a
- končí **ochranou proti budoucí korozi**



PRŮZKUM PŘEDMĚTU

- Před samotným zásahem je nezbytný materiálový průzkum!!!
- Až následně lze přistoupit ke konzervaci či restaurování
- V rámci průzkumu a příprav je potřeba:
 - Materiálové složení
 - Druh poškození
 - Rozsah poškození
 - Návrh postupu a volba použitých materiálů
- Materiálový průzkum – pokud možno nedestruktivní radiografie, RTG difrakce, metalografické nábrusy, stanovení mikrotvrdomosti, stratigrafie povrchových vrstev, FTIR spektroskopie, CT, XRF



PROBLÉMY PŘI KONZERVOVÁNÍ PŘEDMĚTŮ Z ČERNÝCH KOVŮ

- mnohé předměty ze železa (oceli, litiny) bývají doplňovány inkrustacemi (zlato, stříbro) nebo jsou v **kombinaci s jinými materiály** (textil, useň, keramika)



- ocel nese stopy **speciálních úprav** (brynýrování = černění železa) nebo výrobních postupů (kování, ražby nebo rytí)

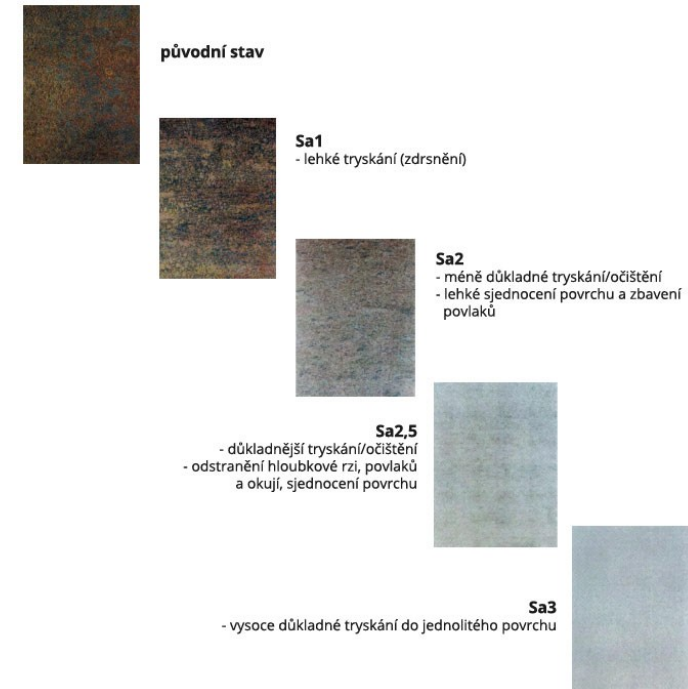


- přítomnost podobných ozdob nedovoluje používat mnohé běžné způsoby ošetření kovu (a to ani v případech lokálního čištění), přestože jejich působení lze kontrolovat



MECHANICKÉ ODSTRANĚNÍ KOROZE

- Většinou jako první krok
 - Pomocí ocelových kartáčů, vaty, skalpelů apod.
 - Pískování
 - Lze vybrat druh abraziva v závislosti na požadovaném výsledku
 - Druhy abraziv – různé hrubosti písku, balotina, korund, ořechové skořápky
 - Mikrospískování
- + Lze odstranit kompletní vrstvu koroze
- Snadné poškození, kombinované materiály



ODSTRANĚNÍ NEČISTOT ORGANICKÉHO PŮVODU

Organická rozpouštědla pro odmaštění

- tetrachlorethylen, nebo trichlorethylen
- **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

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

Elektrochemický způsob odstranění organických nečistot a korozních produktů)

- 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

ODSTRAŇOVÁNÍ SOLÍ A PRODUKTŮ KOROZE Z POVRCHU ČERNÝCH KOVŮ

ODSTRANĚNÍ CHLORIDŮ (desalinace) je nezbytné

- Louhováním předmětu **v destilované vodě** nebo vyvařením v destilované vodě – zdlouhavé a povrch kovu se v přítomnosti kyslíku ze vzduchu dodatečně oxiduje

+ kompletní odstranění chloridů

- Nasycený roztok **uhličitanu amonného** nebo vodný roztok amoniaku

Nahrazuje se 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

- **Roztok hydroxidu lithného** v ethanolu

V alkalickém prostředí přecházejí chloridy železa na hydroxid. Vznikající chlorid lithný se dobře rozpouští v ethanolu a dá se odstranit dvoj- nebo trojnásobným promytím vodou. Povrch předmětu se zbaví vody pomocí methanolu nebo *isopropanolu*

ELEKTROCHEMICKÉ ZPŮSOBY ODSTRANĚNÍ KOROZNÍCH PRODUKTŮ

- při elektrochemickém odstraňování chloridového aniontu ve 2-3% roztocích NaOH nebo KOH se železný předmět připojí k zápornému pólu zdroje napětí
- **anoda** = olověná nebo železná deska,
- proces se provádí při nízkém napětí (2-12 V) a proudové hustotě 2-10 A/dm²
- během 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 KOROZNÍCH PRODUKTŮ

- **roztoky** minerálních nebo organických **kyselin** s přídavkem 1-2% inhibitoru kyslíkové koroze (urotropin, tannin, pyrokatechin, hydrochinon, menthol)
- 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**
- k zabránění naleptání se přidávají se do roztoků kyselin **inhibitory koroze**
- např. do 1M roztoku kyseliny sírové je účelné přidat thiosemikarbazid, thiomocovinu, hexamin, trifenylfosfan, 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 - STABILIZACE

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

Přeměna rzi na kov

Tanátování

K přeměně rzi se používá 20% vodně-alkoholický roztok taninu s přídavkem kyseliny fosforečné

- 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

Použití nízkoteplotního plazmatu

- očištění povrchů černých kovů (event. i drahých kovů a jejich slitin) od produktů koroze v nízkoteplotním plynovém plazmatu pomocí různých zařízení, např. plazmové tužky
- plazma obsahuje značné množství chemicky aktivních iontů, radikálů, atomů a molekul ve vzbuzeném stavu
- Nejčastější je redukce ve vodíkovém plazmatu (plazma se budí ve vakuu pomocí vysokofrekvenčního výboje, pracovní teplota se pohybuje obvykle v rozmezí 200-400 °C)
- 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

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 nevadí dalším úpravám předmětu (brynýrování = černění (zbraně), mědění, zlacení), neboť se při tomto způsobu úpravy povrchu zachovává
- 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 korozí
- proces se provádí při laboratorní teplotě, pH roztoku 5,6

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

PROSTŘEDKY PRO OCHRANU POVRCHŮ ČERNÝCH KOVŮ PŘED KOROZÍ

- 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, thiomočovina**
- Podle ochranného působení je možné inhibitory seřadit do následující řady:
- *benzotriazol > dusitan dicyklohexylamonný > chroman cyklohexylamonný > benzoan sodný > thiomočovina*