

Studium koroze slitin Pb–Sn–Sb v půdním prostředí

The study on corrosion of Pb–Sn–Sb alloys in soil

Rapouch K.^{1,2}, Selucká A.¹, Mazík M.¹, Příhoda J.², Trnková L.², Storme P.³

¹ Metodické centrum konzervace TMB

² Masarykova univerzita, Ústav chemie

³ University of Antwerp, Belgie

E-mail: rapouch@technicalmuseum.cz

Práce se zabývá studiem koroze vybraných slitin Pb–Sn–Sb v půdním prostředí. Návrh a provedení korozních zkoušek vychází z průzkumu mechanismu koroze archeologických předmětů – tiskařských liter. Slitiny olova, které byly podrobeny korozním zkouškám, odpovídají složením fází ve struktuře slitin, z nichž byly originální litery zhotoveny. Jako korozní prostředí byly vybrány tři druhy půd s rozdílným pH a pro sledování vlivu těkavých organických látek (VOC) byla jedna sada vzorků navíc exponována parám kyseliny octové. Výsledky byly porovnány s obdobnými korozními zkouškami prováděnými na Univerzitě v Antverpách. Z výsledků bylo zjištěno, že na korozi slitin Pb–Sn–Sb má vliv především charakter mikrostruktury, kterou jednotlivé slitiny olova vytvářejí. V matici olova se vytváří intermetalická fáze SnSb průměrného složení 55 % Sn a 45 % Sb. Fáze SnSb je velmi tvrdá a odolná, při kontaktu s maticí vzniká korozní mikročlánek, přičemž přednostně koroduje olověná matrice. Obsah antimonu a cínu ve slitině ovlivňuje tvorbu a množství fáze SnSb.

The paper studies corrosion of selected Pb–Sn–Sb alloys in soil. Corrosion tests were proposed and performed based on the survey of the mechanism of corrosion of archaeological objects – letter types. The composition of tested lead alloys corresponds to the phases in structures of alloys the original types were made from. Three types of soil with different pH were selected as the corrosion environment and one of the set of specimens was exposed additionally to acetic acid vapours to monitor the impact of volatile organic compounds. The results were compared with similar corrosion tests performed at the University of Antwerp. The results implied that it was predominantly the character of the microstructure the lead alloys form that affects corrosion of Pb–Sn–Sb alloys. Intermetallic phases SnSb are formed within the lead matrix, the average composition of which corresponds to 55 % of Sn and 45 % of Sb. The SnSb phase is very hard and resistant; a corrosion microcell is formed when in contact with the matrix, with the lead matrix being preferentially susceptible to corrosion. The content of antimony and tin in the alloy affects formation and the quantity of the SnSb phase.

ÚVOD

Studium koroze slitin Pb–Sn–Sb bylo provedeno v rámci průzkumu a konzervátorského zásahu na tiskařských literách z konce 16. století. Litery pochází z tiskárny Jednoty bratrské, která působila v Kralicích nad Oslavou a je známá tiskem unikátní Bible kralické. Během Třicetileté války byla armádou část vybavení tiskárny poničena a vyházena z tvrže. To dokazuje nález velkého souboru typografického materiálu z okolí tvrže, který v rámci archeologického výzkumu v letech 1956–1958 prováděla Dr. Vlasta Fialová [1]. Výsledky průzkumu chemického složení a korozního poškození kralických liter byly porovnávány s literami z muzea Plantin-Moretus v Antverpách, které byly předmětem zkoumání na tamější univerzitě [2].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Průzkum předmětů

Rozsáhlý průzkum materiálového složení předmětů byl proveden pomocí přenosného rentgen-fluorescenčního spektrometru Innov DeltaX (budicí napětí 40 kV, fokusace paprsku na plochu s průměrem 3 mm, načítací čas 5 s). Celkem bylo analyzováno 60 předmětů rozdělených do 2 skupin po 30 ks, a to na předměty velmi dobře zachované (s kompaktní světle hnědou korozní vrstvou, Obr. 1) a více poškozené, s objemnějšími korozními produkty, popraskaným povrchem apod. (Obr. 2).

Bylo zjištěno, že chemické složení jednotlivých předmětů velmi kolísá. V souboru dobře zachovalých předmětů se složení pohybovalo mezi 2–19 % Sn a 4–19 % Sb, v souboru více korodovaných 1–53 % Sn

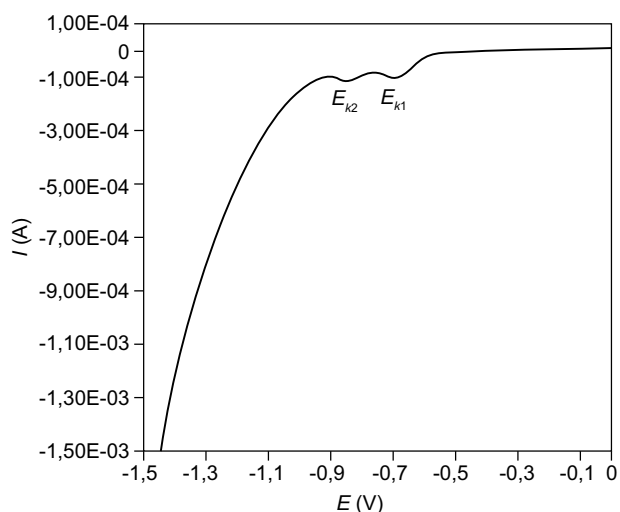
a 0-8 % Sb. Střední složení obou souborů bylo podobné, a sice 79 % Pb, 15 % Sn a 6 % Sb. Přesnost přenosného XRF spektrometru byla porovnána s analýzou několika předmětů pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiově disperzní detekcí (SEM EDS), kdy odchylky ve složení se pohybovaly do 5 % obsahů prvků. Korozní vrstva na předmětech byla analyzována metodou rentgenové difrakce (XRD), kdy byla zjištěna přítomnost PbCO_3 a SiO_2 . Obsah SiO_2 dokazuje dlouhodobé uložení v půdě. Přítomnost PbCO_3 byla potvrzena i pomocí linear-sweep voltametrie (LSV). Redukci PbCO_3 na voltametrické křivce (Obr. 3) přísluší pik při $-0,845$ V, druhý při $-0,682$ V pak redukci PbO [3,4]. Měření bylo



Obr. 1. Litera v dobrém stavu
Fig. 1. Letter in good condition



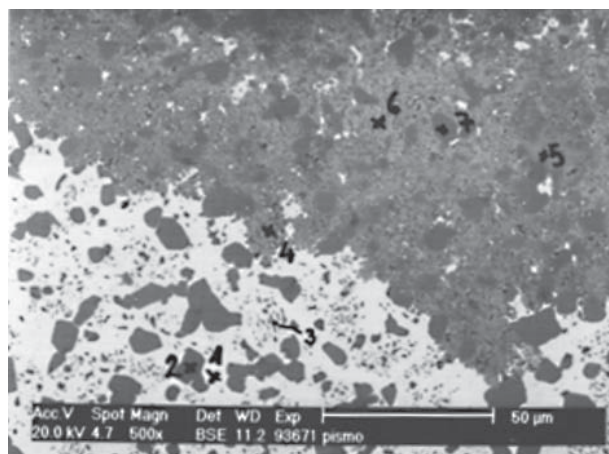
Obr. 2. Litera více poškozená
Fig. 2. Letter in worse condition



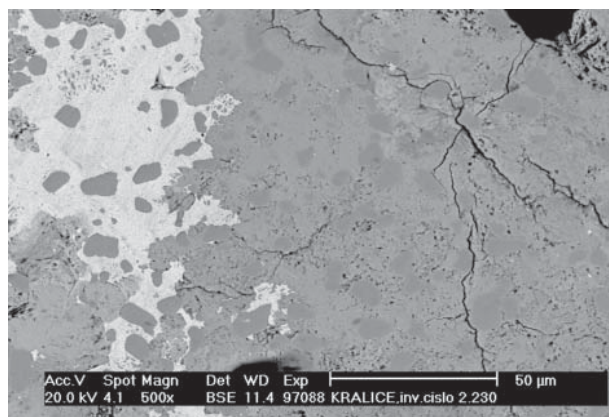
Obr. 3. Voltamogram pro literu 2.240
Fig. 3. Voltammogram of the letter 2.240

provedeno v třielektrodovém zapojení v elektrolytu $0,5$ M Na_2SO_4 na přístroji Autolab PGSTAT 30. Jako referenční elektroda byla použita argenticchloridová elektroda s 3 M KCl , jako měrná pak platinový drátek. Samotná litera byla připojena přes olovený pásek jako pracovní elektroda. Rychlost polarizace byla zvolena 100 mV s^{-1} .

Struktura slitiny u dvou předmětů byla zkoumána pomocí SEM-EDS. Bodovou analýzou v místě 1 na Obr. 4 bylo zjištěno, že slitina se skládá z olovené matrice s obsahem $2,91$ % Sn. V matrici jsou pravidelně rozmístěna zrna intermetalické fáze ve složení $57,31$ % Sn a $45,65$ % Sb (místo 2). Mimo to byla ve slitině přítomna i malá zrna ternární fáze s 15 % Pb, 47 % Sn a 38 % Sb (místo 3). Na základě metalografie bylo zjištěno, že koroduje zejména olovená matrice. Intermetalická fáze SnSb působí vůči matrici katodicky a podporuje tedy vznik galvanické koroze. Právě vyšší obsah cínu a antimonu u více poškozených liter podporuje tvorbu fáze SnSb . Následně, jak bylo pozorováno (Obr. 5) na úlomku litery 2.230, dochází i k interkrytalické korozi podél hranic zrn fáze SnSb a olovenou matricí [5,6].



Obr. 4. Mikrostruktura litery 2.265
Fig. 4. Microstructure of the letter 2.265



Obr. 5. Mikrostruktura litery 2.230
Fig. 5. Microstructure of the letter 2.230

Litery z muzea Plantin-Moretus, jež byly datovány do 19. století, byly poškozeny vlivem par organických kyselin (Obr. 6), které se uvolňovaly z úložného mobiliáře. Metodou XRF bylo stanoveno průměrné složení 88 % Pb, 8 % Sb, 2 % Sn a po 1 % Cu a Fe. Některé litery byly také silně popraskané (Obr. 7).



Obr. 6. Litery korodované vlivem VOC [2]
Fig. 6. Letters corroded by VOC [2]



Obr. 7. Litera s prasklinami [2]
Fig. 7. A letter with cracks [2]

Příprava korozních zkoušek

Pro zjištění korozního chování jednotlivých fází slitiny byly připraveny vzorky, jejichž složení je uvedeno v Tab 1. Čisté olovo bylo zvoleno jako zástupce olověné matrice, slitina se 60 % Pb a 40 % Sn byla připravena zvlášť pro sledování vlivu cínu na celkovou korozní odolnost této slitiny. Vzorky byly odlévány do formy ze silikonového kaučuku Lukopren N1522 ve tvaru novodobé litery.

Pro simulaci půdní koroze byly vybrány následující druhy zemin s rozdílnou hodnotou pH, a to rašelina,

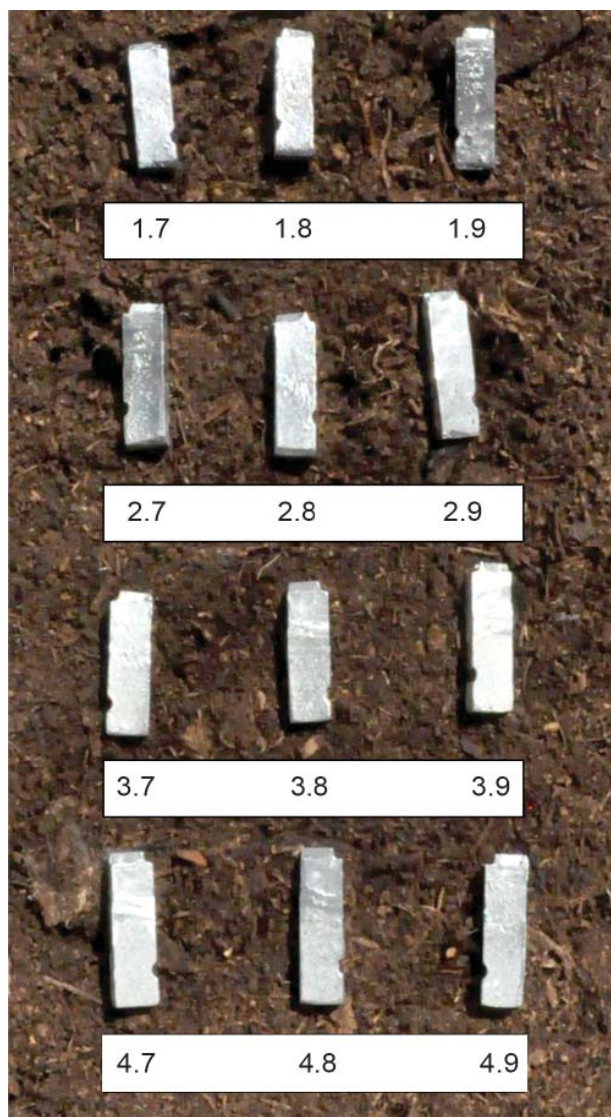
Tab. 1. Složení vybraných slitin / The composition of chosen alloys

Slitina	Obsah Pb (%)	Obsah Sn (%)	Obsah Sb (%)
1	100	0	0
2	67	33	0
3	0	62	38
4	15	49	36

písčítá a sprašová půda. Jelikož spraš měla hodnotu pH 7, byla provedena alkalizace loužením půdy v 0,6 M Na₂CO₃ po dobu 24 hodin a následným vysušením. Do těchto prostředí byla vložena vždy jedna sada vzorků, která obsahovala od každé slitiny 3 kusy. Jedna sada vzorků byla použita na sledování vlivu VOC (konkrétně kyseliny octové). U zemin byl stanoven organický podíl žiháním v peci a také výměnné pH. To bylo měřeno z výluhu za studena po 24 hodinách v 1 M KCl. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v Tab. 2.

Tab. 2. Charakterizace zemin / Characterization of soils

Druh zeminy	Výměnné pH zeminy	Organický podíl zeminy (%)
rašelina	3,44	90,0
písčítá	7,01	2,4
sprašová	9,22	2,8



Obr. 8. Vzorky uložené do rašeliny
Fig. 8. Samples imposed in peat

Provedení korozních zkoušek

Jednotlivé sady vzorků byly vkládány do vzduchotěsných boxů z polypropylenu se zeminou, do hloubky cca 2 cm (Obr. 8). Pro zajištění vysoké relativní vlhkosti v prostředí byla do každého boxu vložena kádinka s 10 ml vody. Sada vzorků na testování vlivu VOC byla exponována parám kyseliny octové po dobu 15 minut a následně byly vloženy do boxu jen s kádinkou s 10 ml vody. Stejně tak byly uloženy i referenční vzorky vystavené pouze vysoké relativní vlhkosti.

Připravené boxy byly následně vloženy do sušárny při teplotě 60 °C po dobu 8 měsíců. Vyhodnocení korozních zkoušek bylo provedeno sledováním vzhledu povrchu, metalografií s využitím SEM-EDS a také analýzou korozních produktů metodou XRD.

Vyhodnocení korozních zkoušek

Po 9 měsících byly vzorky vyjmuty z korozních prostředí, opláchnuty demineralizovanou vodou a vysušeny v exsikátoru.

Z Obr. 9 lze sledovat změny vzhledu povrchu vzorků. K největším změnám docházelo u čistého olova (první řádek). Naopak k žádné viditelné korozi nedošlo u slitiny s 60 % Sn a 40 % Sb (třetí řádek). Korozní aktivita se projevila v kyselé rašelině u všech slitin s obsahem olova.

Jelikož ze vzorků korodovalo nejvíce čisté olovo a jako nejagresivnější prostředí se projevila rašelina, byla koroze u těchto vzorků nadále sledována na nábrusech pod elektronovým mikroskopem s detektorem zpětně odražených elektronů. Přitom byla stanovena tloušťka korozních vrstev, metodou XRD bylo určeno jejich složení. Přehled výsledků shrnuje Tab. 3.

Podle fotografií nábrusů ze skenovacího elektronového mikroskopu, dochází ke korozi především u fází s vyšším obsahem olova. U vzorku 100 % olova uloženého v rašelině vznikla nehomogenní korozní vrstva s deskovitými krystalky korozních produktů (Obr. 10). Korozní vrstva na slitině 2 (Obr. 11), tedy 60 % Pb a 40 % Sn, obsahuje mimo korozní produkty olova také amorfní korozní produkty cínu, jelikož analýza v bodě 1 a 2 prokázala vysoký obsah Sn a O. U ternární slitiny 4 docházelo v rašelině ke korozi zrn s obsahem olova, přičemž docházelo k depozici iontů olova na povrch, kde vznikla slabá korozní vrstva. V místech původní olověné fáze tak vznikly prázdné dutiny (Obr. 12). Na olově ve spraši (Obr. 13) se vytvořila relativně silná kompaktní vrstva $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$.

Výsledky korozních zkoušek byly porovnávány se zkouškami provedenými dr. P. Storme na Univerzitě v Antverpách. Při studiu v parách organických kyselin bylo zjištěno, že Sb velkou měrou přispívá k rozvoji koroze slitin Pb–Sn–Sb (Obr. 14). Vlivem tvorby galvanického mikročlánku dochází k rychlé korozi fáze bohaté na olovo.

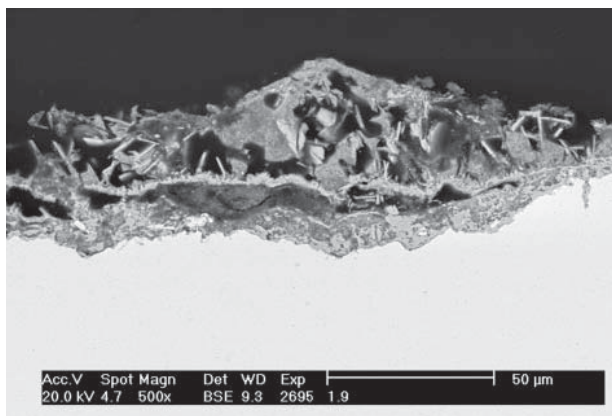


Obr. 9. Vzhled vzorků po korozní zkoušce

Fig. 9. Appearance of samples after the corrosion test

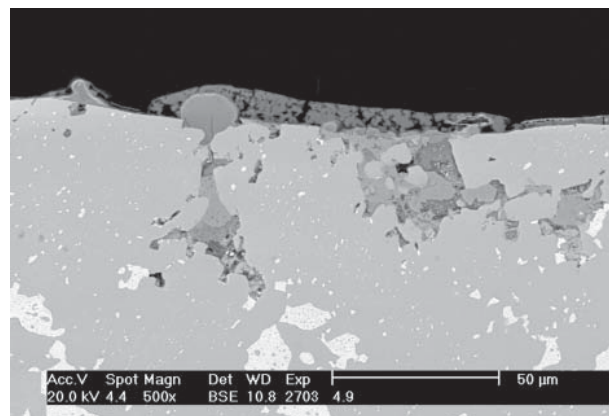
Tab. 3. Složení a tloušťka korozních vrstev na vzorcích / The composition and thickness of corrosion layers on samples

Složení slitiny	Korozní prostředí	Tloušťka korozní vrstvy (μm)	Korozní produkty
100 % Pb	expozice parám CH ₃ COOH	5	Pb ₃ (CO ₃) ₃ O(OH) ₂ , (HCOO) ₂ Pb
100 % Pb	rašelina	30	(HCOO) ₂ Pb, Pb ₃ (CO ₃) ₃ O(OH) ₂
60 % Pb, 40 % Sn	rašelina	10	(HCOO) ₂ Pb
18 % Pb, 45 % Sn, 37 % Sb	rašelina	2	–
100 % Pb	písek	–	Pb ₃ (CO ₃) ₃ O(OH) ₂ , (HCOO) ₂ Pb
100 % Pb	spraš	90	NaPb ₂ (CO ₃) ₂ (OH)



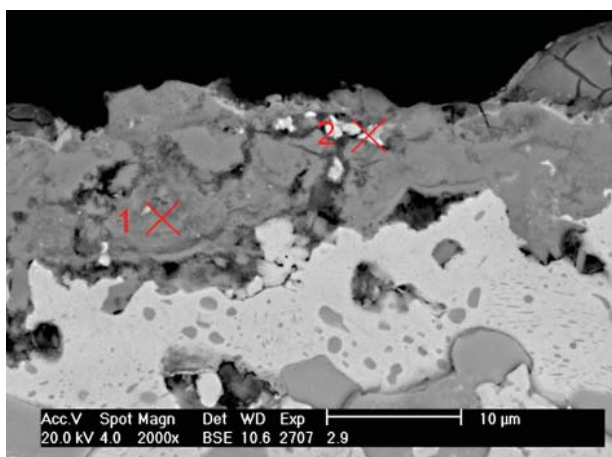
Obr. 10. Detail korozní vrstvy na vzorku 1.9 exponovaného rašeliniě

Fig. 10. The detail of a corrosion layer on sample 1.9 exposed to peat



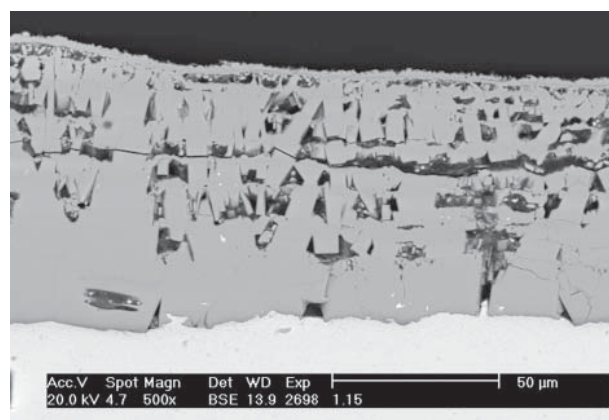
Obr. 12. Korozní vrstva na vzorku 4.9 exponovaného rašeliniě

Fig. 12. A corrosion layer on sample 4.9 exposed to peat



Obr. 11. Detail korozní vrstvy vzorku 2.9 exponovaného rašeliniě

Fig. 11. The detail of a corrosion layer on sample 2.9 exposed to peat



Obr. 13. Detail korozní vrstvy na vzorku 1.15 exponovaného spraši

Fig. 13. The detail of a corrosion layer on sample 1.15 exposed to loess

Výsledky experimentu

V rámci korozních zkoušek byla zjištěna rozsáhlejší koroze zejména u fází s obsahem olova. Rychlost tvorby korozních produktů však neodpovídala vysokým hodnotám, jejich tloušťka dosahovala do 100 mikrometrů po dobu 9 měsíců. Zároveň byla potvrzena



Obr. 14. Korozní rozvoj vzorku o složení 70Pb–25Sb–5Sn po 3 týdenní expozici v parách o složení 75 % HCOOH a 25 % CH₃COOH při teplotě 60 °C [2]

Fig. 14. Corrosion expansion of samples 70Pb–25Sb–5Sn after 3 weeks exposition in vapour containing 75 % HCOOH and 25 % CH₃COOH at temperature 60 °C [2]

korozní odolnost fáze SnSb, jelikož nedocházelo k její degradaci v žádných prostředích. Nejčastějšími korozními produkty v rašelině byl mravenčan olovnatý $(\text{HCOO})_2\text{Pb}$, což dokazuje přítomnost určitého množství VOC v prostředí, dále se vyskytoval plumbonakrit $\text{Pb}_5(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$ a zřejmě i amorfní korozní produkty obsahující Sn. Na základě laboratorních korozních zkoušek a průzkumu originální litéřiny bylo zjištěno, že zásadní vliv na korozní rychlost a její průběh má mikrostruktura slitiny. Zejména přítomnost a podíl intermetalické fáze SnSb, která tvoří s olovenou maticí galvanický mikročlánek. V případě že slitina obsahuje větší množství Sb a Sn, vzniká i větší množství fáze SnSb.

DISKUZE A ZÁVĚR

Ve studii byla sledována závislost koroze na složení slitiny. Při sledování tohoto fenoménu u historických předmětů, tiskařských liter, bylo zjištěno, že předměty více poškozené obsahují sice podobné množství antimonu jako předměty v dobrém stavu, ale obsahují více cínu. Větší množství cínu může podporovat vznik fáze SnSb a zvyšovat tak její koncentraci ve slitině. Koroze probíhá přednostně podél hranic zrn fáze SnSb a olovené matrice, což má za důsledek i zeslabování mechanických vlastností a vznik prasklin. Samozřejmě je nutné, v případě originálních liter, vzít v úvahu i jejich předchozí cyklické zatěžování a vytváření dalších mikrotrhlin.

Při korozních zkouškách byla potvrzena vysoká korozní stabilita fáze SnSb v půdním prostředí. Ve slitinách dochází ke korozi méně ušlechtilé fáze s obsahem Pb tvorbou galvanických mikročláneků. V případě koroz-

ních zkoušek v půdě nedocházelo k velkému koroznímu rozvoji a tloušťka korozních vrstev po 9 měsících byla maximálně 100 μm . Největší korozní poškození bylo sledováno u vzorků uložených do kyselé rašeliny. Rašelina navíc obsahovala velkou část podílu organických složek půdy, mohla tedy uvolňovat např. aldehydy a kyseliny, které podporují korozi olova. V alkalizované spraši korodovalo pouze čisté olovo, které bylo pokryté relativně silnou kompaktní korozní vrstvou, obsahující v zásadě pouze $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$.

V případě koroze v prostředí organických kyselin bylo sledováno, že slitina bohatá na antimon vykazuje vysoký korozní rozvoj za vzniku práškovitých korozních produktů. Závěrem lze konstatovat, že antimon díky svému standardnímu elektrochemickému potenciálu sám o sobě způsobuje korozi méně ušlechtilého olova, stejně tak pokud tvoří s cínem fázi SnSb.

LITERATURA

1. Fialová, V. *Kralice*; Krajské středisko státní památkové péče a ochrany přírody: Brno, 1972.
2. Storme, P.; Jacobs, M.; Lieten, E. Research on corrosion of lead printing letters from the museum Plantin-Moretus. *Procedia Chemistry* **2013**, *8*, 307–316.
3. Degriigny, Ch.; Le Gall, R. Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation. *Studies in conservation* **1999**, *44*, 157–169.
4. Costa, V.; Urban, F. Electrochemistry as a conservation tool: an overview. *Reviews in Conservation* **2005**, *6*, 48–62.
5. Jareš, V. *Metalografie neželezných kovů*; Česká matice technická: Praha, 1950.
6. Dorazil, E. *Nauka o materiálu II*; Rektorát Vysokého učení technického: Brno, 1979.