

Cín a Olovo

Cín

- měkký bílý kov
- teplota tání 232 °C,
- **dobrá korozní odolnost** na vzduchu i ve vodě, dobrá přilnavost a slévatelnost k jiným kovům
- nízká toxicita
- α -Sn; β -Sn
- zpracování většinou ve slitinách
- Sn patří k nejstarším známým kovům:
 - nářadí, talíře, konve, církevní předměty
 - Oxidační stupně – $\text{Sn}^{\text{II}+}$, $\text{Sn}^{\text{IV}+}$, $\text{Sn}^{\text{IV}-}$

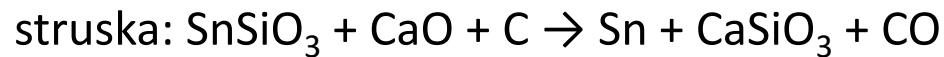
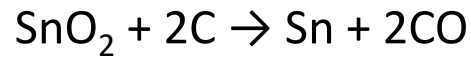


Výroba a využití cínu

- v přírodě se vykytuje v rudách, většinou společně s Au
 - cínovec (kasiterit) SnO_2
 - kyz cínový (stannin) $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$
- V ČR od 13. stol. (Cínovec, Horní Slavkov)
- SVĚT (Indonésii, Malajsii, Bolívii, Brazílii a Rusku)



- žárovou redukcí uhlím v šachtových nebo plamenných pecích



- U nás jeden z nejstarších známých kovů – používán čistý a ve formě slitin
- Výroba náradí, talířů, konví, číší, církevních i uměleckých předmětů
- Výroba varhanních píšťal
- potravinářství – konzervy
- sklářský průmysl – tabulová skla
- cínování na železo, měď, litinu



Slitiny cínu

V antice vždy v kombinaci s Pb, v různém poměru, např. tvrdé cíny pro kuchyňské účely Pb:Sn – 1:10, pájky 1:1

Výrobky byly opatřeny výrobní značkou (určuje místo původu, výrobce a jakost)

Současné slitiny cínu neobsahují Pb ale až 10 % Sb, Cu, Bi
Pb je obsaženo jen v pájkách

Amalgámy cínu – tuhé roztoky Sn a Hg – reflexní vrstva na skle – výroba zrcadel (16.–20. stol.)

Cínová slitina (Sn-Sb-Cu)- dekorativní a užitková – kávové a čajové servisy, svícny,...

Bronzy (Cu-Sn), pájky (Pb-Sn), ložiskové kovy (Sn-Pb-Cu), liteřina (Pb-Sb-Sn), cínová slitina (Sn-Sb-Cu)

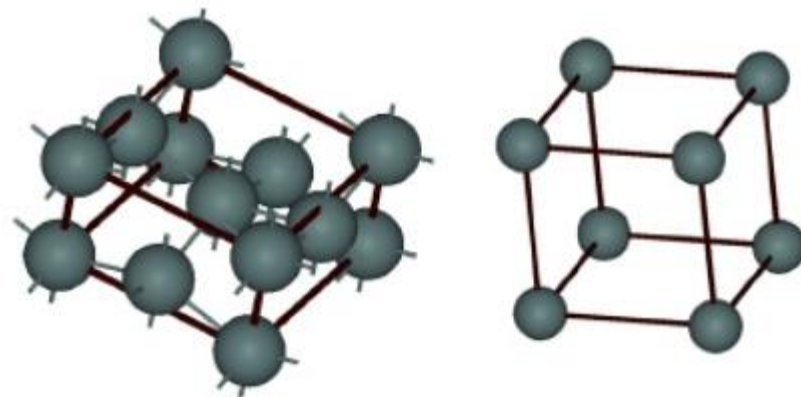
Supravodivé magnety (Nb_3Sn)

Staniol – čistý Sn, dnes nahrazen alobalem



Modifikace cínu

- **$\alpha(\text{Sn})$** – šedý, práškový, při teplotách pod $13\text{ }^{\circ}\text{C}$, kubická soustava (každý atom obklopen 4 sousedy)
 - https://cs.wikipedia.org/wiki/C%C3%ADn#/media/Soubor:Diamond_Cubic-F_lattice_animation.gif
- **$\beta(\text{Sn})$** – bílý cín, obvyklá modifikace stabilní nad $13\text{ }^{\circ}\text{C}$, tetragonální plošně centrovaná soustava
- **$\gamma(\text{Sn})$** – vznik při kolem $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ z formy β , kosočtverečná soustava
- K přeměně **$\beta(\text{Sn}) \rightarrow \alpha(\text{Sn})$** dochází při poklesu teploty prostředí pod $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Tento přechod a vznik **$\alpha(\text{Sn})$** je nežádoucí a označuje se jako „cínový mor“



Cínový mor

- fázová přeměna $\beta(\text{Sn})$ na $\alpha(\text{Sn})$
- teoreticky při $T = 13,2^\circ\text{C}$; prakticky alespoň po 0°C
- vředovité práškovité útvary - bílý cín se rozpadá na šedý prach
- Náhlý vzrůst objemu až o 26 %
- Nejrychleji probíhá při -48°C , zárodečná centra $\alpha(\text{Sn})$ ho urychlují
- Krystaly šedého $\alpha(\text{Sn})$ mohou „nakazit“ zdravý kov – podezřelé předměty izolovat
- Vyvarovat se krátkodobému podchlazení
- Zárodky lze odstranit a doplnit



<https://www.rouming.cz/roumingVideo.php?id=16900>

https://www.youtube.com/watch?v=ITgfscq6_A

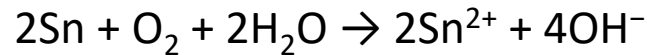
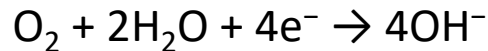
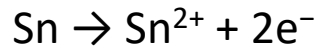
<https://www.youtube.com/watch?v=Hb0VoQ-xQhU>

<https://www.youtube.com/watch?v=33IfVoKx9BM>

Koroze

Čistý Sn vytváří na povrchu (bez vlhkosti a polutantů) stabilní, tenkou vrstvu oxidů, které udržují dlouhodobě stříbrobílý (stříbro chudých) a lesklý povrch

Ve vlhku vznikají silnější vrstvy oxidů a povrch se barví tmavo-šedě



- Sloučeniny Sn^{II} (např. SnO romarchit, černý) – nestálé, snaha oxidovat se na Sn^{IV} až na finální bílý, hydratovaný SnO_2 (kasiterit) – velmi stálý, nerozpustný v H_2O , kyselinách a studených alkáliích
- na povrchu kovu vrstvy tvořené směsí SnO a SnO_2 , barva odpovídá převládajícímu oxidu
- Sulfidy, např. cínatý SnS (herzenbergit, černý) – vznikají v prostředí obsahujícím polutanty (H_2S)

Koroze

- Archeologické předměty – pokryty charakteristickými puchýřky, které překrývají hlubší korozní důlky či krátery
- Laminární odlupování vnějších vrstev, vznik trhlin a kráterů, vyplněných kor. produkty
- Sn koroduje v prostředí silných kyselin a zásad
 - konc. HCl → SnCl₂,
 - konc. H₂SO₄ → SnSO₄,
 - zředěná HNO₃ → Sn(NO₃)₂,
 - konc. HNO₃ → nerozpustná kyselina β-cíničitá H₂Sn(OH)₆,
 - H₃PO₄ → pouze napadení povrchu
- K. citronová a šťavelová – výrazný korozní účinek
- Alkalické roztoky s pH nad 8,4 napadají Sn
- Galvanická koroze – např. porušená vrstva pocínovaného Fe, Sn amalgámy

Konzervace

- Lze snadno poškodit – poškrábání, deformace, silné kyseliny a alkálie, odlupování podkorodovaných vrstev
- 1) složení slitiny
- 2) dokumentace korozního napadení – volba zásahu dle druhu koroze

- Zachování stabilní patiny!
- Očištění otisků prstů (na stabilní lesklé patině) – otřít leštící vatou, oplach v teplé dest. vodě (s neionogenním tenzidem), důkladné vysušení
- Odstranění vosku apod. nečistot – technický benzín

- Lokální koroze (tmavé vrstvy $\text{SnO} + \text{SnO}_2$) – puchýřky důlky, je-li to nezbytné lze odstranit brusnou pastou (cínový prach + mletá pémza + voda)
- Odstranění hrubých nečistot, korozních produktů
 - 3-5% Chelaton III
 - Ultrazvuk, mechanické narušení
 - Elektrolytická redukce v 5% NaOH – pouze u předmětů s dostatečným jádrem
- Pocínované vrstvy na Fe – upřednostnit mechanické odstranění nebo pouze zakonzervování (stabilizace tanátem a následná fixace lakem a voskem)
- Archeo – desalinace v destilované vodě
- Vyvarovat se retuším

Závěrečná a preventivní konzervace

Závěrečná konzervace

- Nanesení včelího vosku na zahřáté předměty – dokonalé zatečení do všech pórů – bariéra s mimořádnou ochranou schopností
- (ponoření na několik vteřin do alkalického roztoku Na_2CrO_4)

Preventivní konzervace

- Udržovat teplotu nad 13 °C
- Nevystavovat předměty ani krátkodobému podchlazení (nepřevážet v zimě)
- Předměty napadené Sn morem izolovat od ostatních
- Zabalit do jemné, bavlněné látky, expozice ve vitrínách – prevence poškrábání i pouhým prachem
- Veškerá manipulace vždy v čistých, bavlněných rukavicích
- Pravidelná kontrola stavu

Olovo

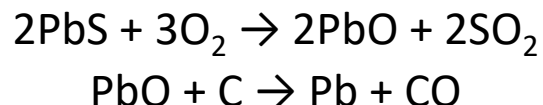
- Těžký ale velice měkký kov
- teplota tání 327,5 °C
- odolné vůči H_2SO_4 , H_3PO_4 , rozpouští se v HNO_3
- vysoká toxicita – nebezpečné jsou prachové částice a páry – kumulativní efekt – používat respirátory a rukavice!!!
- pohlcuje RTG (α , β , i γ)
- Velmi dobrá korozní odolnost na vzduchu, ve vodě
- Ve sloučeninách jako $\text{Pb}^{\text{II}+}$, $\text{Pb}^{\text{IV}+}$
- Patří mezi nejstarší známé kovy



Výroba a využití

- Výskyt většinou v rudách, např. galenit PbS, doprovodné prvky Ag, Bi, Sb, As, Fe, Zn
- Těžba dříve v Krušných horách, dnes USA, Kanada, Čína

- pražením rudy – převod sulfidů olova na oxidy.



- Sloučeniny Pb mají různé barvy – žlutá, bílá, červená, černá – relativně stálé na světle – výroba pigmentů, barev, glazur a emailů
 - olovnatá běloba $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (cerusa) – hydrocerusit
 - Suřík – minium Pb_3O_4 – antikoroziní vlastnosti – ochranné nátěry Fe
 - Od r. 1950 jsou omezovány
- PbO – sklářství - zlepšuje vzhled Si skel, snižuje teplotu tavení

Použití: kuchyňské náčiní, dekorativní předměty, mince, pečetě, závaží, munice, sochy, vitráže, rakve, vodovodní potrubí, střešní krytiny, aj.



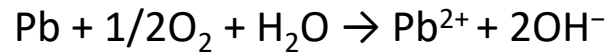
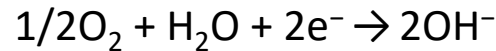
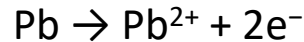
Slitiny olova

- Slitiny s nízkou teplotou tání (pod 450 °C), např. Pb + Sn, Sb, Bi
- Přídavky dalších kovů snižují B_t – např. Woodův kov (50 % Bi, 25 % Pb, 12,5 % Sn a 12,5 % Cd) $B_t = 73$ °C
- Slitiny Pb-Sb – výroba akumulátorů, pláště kabelů, střeliva, ložiskový kov
- Slitiny Pb-Ca – nejčastější slitina pro akumulátory
- Liteřina – slitina Pb-Sn-Sb s proměnným složením – tiskařské litery, stereotypní desky
- Matový bílý plech – Fe nebo ocelový plech potažený slitinou Pb-Sn – střešní krytina

Koroze

- Reaktivnější než Cu
- Méně reaktivní než Fe, Sn
- Rozpustnost korozních produktů je dána pH prostředí a přítomností dalších částic
- Koroze ovlivněna prostředím stejně jako složením slitiny

Mechanismus koroze ve vodném prostředí



- Koroduje v měkké, destilované vodě (rozpuštěné plyny O_2 , CO_2) – není zde dostatek iontů solí pro vznik ochranných vrstev

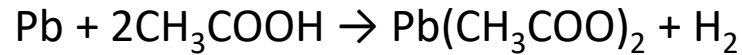
Na povrchu mohou vznikat korozní produkty (málo nebo nerozpustné), které kov chrání

- **Prostředí SO_4^{2-}** (mořská voda) – vzniká PbSO_4 – ochranná vrstva
- **Čisté vnitřní prostředí** – tenká vrstva PbO – z něj vzniká PbCO_3 nebo $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ – způsobuje tmavou patinu
- **Vnější atmosféra s obsahem SO_2** – vznik PbSO_4 a $\text{Pb}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2$

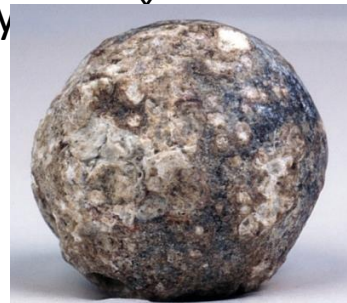
Koroze

Aktivní koroze

- Organické kyseliny (octová, mravenčí), formaldehyd, alkalické látky
- Vznik rozpustných solí, bez ochranné funkce, Pb podléhá silné korozi



- Kondenzace kyselin přednostně v místech trhlin a defektů, následně rychlé rozpouštění původních CO_3 produktů, následně vznikají nové CO_3 sloučeniny - nabývají na objemu a vytlačují původní korozní vrstvy (odpadají z povrchu)
- Zdrojem – dřevo (buk, dub), lepidla, olejové barvy
- Projev – bílé, práškovité, odpadávající produkty na povrchu – celá plocha nebo jen lokální
- Pb s více než 1 % Sn je vůči této korozi odolnější
- V zásaditém prostředí nemohou vznikat dostatečně silné nerozpustné vrstvy $\text{Ca}(\text{OH})_2$



Konzervace olova

Průzkum

- Určení rozsahu koroze, topografické detaily, materiálové složení a korozní produkty – prvková anl. (XRF, SEM), korozní produkty (XRD), technologie (výbrus a SEM), izotopy Pb (MS)

Konzervace

- Pasivační vrstvy neodstraňovat
- Aktivní koroze – do jaké míry odstranit, aby nedošlo k poškození, případně stabilizovat korozní produkty

Čištění

- Mechanicky hrozí poškrábání, deformace + toxicita
- Chemické čištění – většina receptů obsahuje velmi korozivní složky (HNO_3 , HCl , NaOH , EDTA) – vždy zvážit a provádět velmi opatrně – následně důkladně vymýt

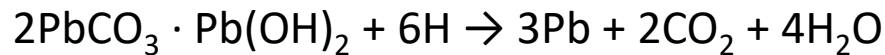
Stabilizace

- **Redukce korozních produktů** Pb při současné oxidaci Zn, probíhá nekontrolovatelně a v prostředí HNO_3



- **Redukce elektrickým proudem** (konsolidační redukce) – Pb předmět je katodou, relativně účinný a bezpečný elektrolyt Na_2SO_4 , několik hodin, zachování jemných reliéfů
- **Elektrolytická redukce s použitím potenciostatu** a tří elektrod – udržuje konstantní potenciál eldy (= předmět) – redukce PbO na kovové Pb, reakce považována za ukončenou při dlouhodobém poklesu intenzity proudu
- následná neutralizace v ředěné H_2SO_4 (pH 3–3,5) a vznik ochranné vrstvy PbSO_4 , zbytky kyseliny musí být vymyty v dest. vodě (pH 6)

- **Redukce ve vodíkovém plazmatu**



Vhodná jen na předměty s tenkou korozní vrstvou (0,1 až 0,2 mm)



Závěrečná a preventivní konzervace

Pasivace

- Thiomočovina – vůči CH_3COOH
- Karboxylové kyseliny a jejich soli – vůči atmosférické korozi
 - Dekanoát sodný $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$
- Kyselina sírová (pH 3 – 3,5) – vzniká konverzní vrstva PbSO_4
- Aplikace ponorem za pokojové teploty

Závěrečná konzervace – bariéra proti další korozi, zpevnění. V prostředí organických kyselin jsou povlaky pouze málo účinné

- lakem (např. Paraloid)
- voskem (např. včelí vosk, mikroskrystalický vosk)

Preventivní konzervace

- Rizika – vysoká teplota, poškrábání (i prach), deformace, kontaminace prostředí org. kyselinami např. octová a mravenčí (dřevo, PVAc lepidla, těsnící hmoty, acetáty celulózy)
- Uchovávat v suchém prostředí, bez dřevěných úložných systémů, zamezit kontaktu s rizikovými zdroji
- Předměty s aktivní korozi – prostředí s velmi nízkou RH
- Uložení v PP uzavíratelných boxech
- Používat ochranné rukavice!!