Vývoj patinovaných rezistometrických čidel

Ondřej Görtler

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Klíčová slova:

Atmosférická koroze, patinování mědi, rezistometrická čidla, ochrana kulturního dědictví

Keywords:

Atmospheric corrosion, copper patination, resistometric sensors, cultural heritage protection

Příspěvek se zaměřuje na vývoj nových typů rezistometrických čidel na bázi mědi opatřených uměle vytvořenou patinou pro účely monitoringu atmosférické koroze, zejména v kontextu preventivní ochrany kulturního dědictví. Motivací pro tuto práci je fakt, že měď a její slitiny jsou běžně zastoupeny v historických a uměleckých artefaktech, přičemž korozní procesy v atmosférických podmínkách mohou vést k postupnému a nevratnému poškození těchto objektů. Přirozeně vznikající patiny hrají klíčovou roli při stabilizaci korozních procesů, avšak jejich vývoj trvá desítky let – na rozdíl od patin uměle připravených. Cílem výzkumu bylo připravit vhodné modelové vrstvy umělých patin na měděných rezistometrických čidlech a kuponových vzorcích a následně analyzovat jejich fázové složení a charakterizovat jejich korozní chování při expozici v simulovaných atmosférických podmínkách.

Pro experimentální práce byly připraveny měděné vzorky (korozní kupony), které byly podrobeny procesu řízené umělé patinace. V rámci této přípravy bylo testováno několik metod: patinace v parách kyseliny chlorovodíkové (HCl), patinace roztokem síranu měďnatého ($CuSO_4$), patinace potíráním povrchu roztokem dusičnanu měďnatého ($Cu(NO_3)_2$), patinace potíráním povrchu pastou o složení CuSO4, CuCl a CuCl2, jakož i patinace probíhající za zvýšených teplot v roztoku CuSO4, Cu(CH3COO)2, NaCl a KNO3 pro simulaci zrychleného stárnutí vrstev. U každé metody byly optimalizovány tyto parametry: koncentrace činidel, teplota prostředí, doba expozice a režim sušení. Následně byly jednotlivé vybrané metody aplikovány i na povrchy speciálních měděných rezistometrických čidel. Tato čidla dokážou velmi přesně měřit korozní rychlost v atmosférických podmínkách, a to na základě zvyšování elektrického odporu kovové stopy při postupné tvorbě nevodivých korozních produktů na jejím povrchu.

Po přípravě patin byla čidla a doprovodné měděné kupony vystaveny cyklické korozní zkoušce v klimatické komoře. Experimentální cyklus simuloval reálné atmosférické podmínky střídáním teploty a relativní vlhkosti, včetně periodických kondenzačních fází. Korozní chování čidel bylo kontinuálně monitorováno pomocí rezistometrických měření, kdy byl zaznamenáván vývoj změny elektrického odporu čidel v čase. Po skončení expozice byly také provedeny gravimetrické analýzy kuponů pro sledování hmotnostních úbytků způsobených korozí.

K ověření chemického složení patin a identifikaci přítomných korozních produktů byla využita rentgenová difrakční analýza (XRD). Souběžně byly prováděny makroskopické a mikroskopické vizuální inspekce povrchů za účelem posouzení homogenity a integrity vytvořených vrstev. Dále byla využita optická mikroskopie pro sledování morfologie vrstev a pro identifikaci případných defektů v patinách.

Příprava patin vedla k tvorbě vrstev výrazně odlišného charakteru, v závislosti na použité metodě. Patiny připravené v kyselých parách HCl vykazovaly vysokou nehomogenitu povrchu jednotlivých vzorků, z tohoto důvodu s tímto postupem již dále nebylo pokračováno. Podobné, avšak lepší výsledky byly dosaženy v případě použití patinace pomocí pasty, kdy vytvořená vrstva taktéž nebyla příliš homogenní a celkově neodpovídala požadovanému určení. Naproti tomu vrstvy vzniklé pomocí síranu měďnatého byly jemnější, kompaktnější a tvořené především bazickými sírany mědi, jako je brochantit ($Cu_4SO_4(OH)_6$). Avšak tato patina byla poměrně obtížně reprodukovatelná, což dokazovaly opakované pokusy s její přípravou, kdy mnohdy nedošlo k jejímu vytvoření, a to ze zcela neznámých důvodů. Umělá patina připravená pomocí roztoku dusičnanu měďnatého poskytovala taktéž homogenní strukturu s převážným výskytem rouaitu (Cu2(NO3)(OH)3). Za zvýšené teploty připravená patina vykazovala vysokou homogenitu a byla tvořena převážně kupritem (Cu2O) a nantokitem (CuCl). Poslední tři zmíněné způsoby přípravy umělých patin byly posléze použity i na měděná rezistometrická čidla.

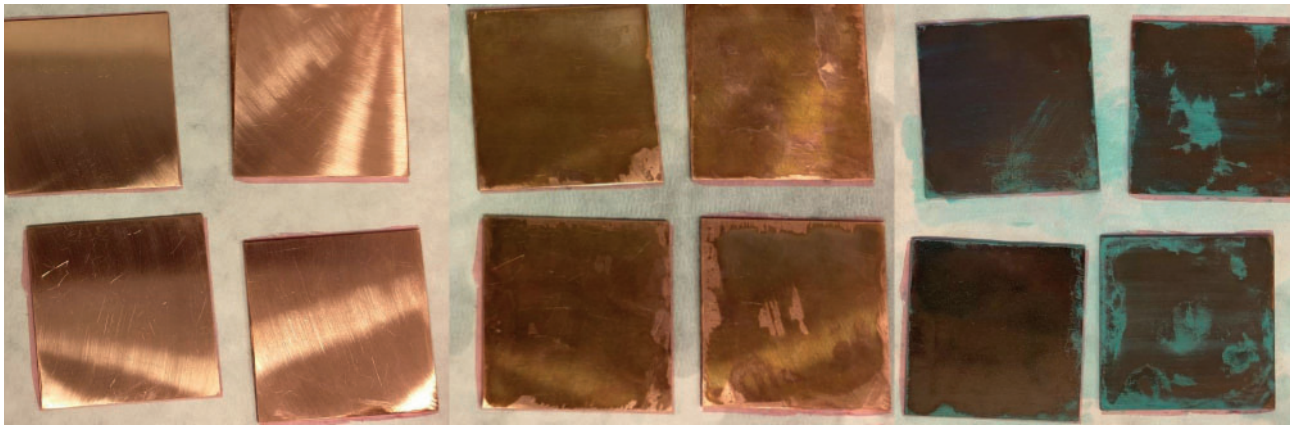
ISSN 1805-1944 (Online), 2695-1622 (Print), article DOI 10.46585/em.2024.1-2.2772

Rezistometrická měření prokázala, že čidla s dusičnanovými patinami vykazovala velmi vysokou rychlost koroze a nestabilnější průběh změny odporu při vystavení zvýšené relativní vlhkosti atmosféry při expozici v klimatické komoře. Naopak čidla opatřená síranovými a kupritovými patinami vykazovala podstatně nižší míru nárůstu odporu v čase (víceméně podobnou jako korozní rychlost čisté mědi), což svědčí o lepší ochraně podkladového měděného substrátu. Gravimetrické analýzy kuponů poskytly obdobné výsledky.

Výsledky ukázaly, že volba složení a metody přípravy patiny hrají zásadní roli při tvorbě umělé patiny na povrchu mědi. Dusičnanové patiny, i když mohou vizuálně působit podobně jako některé přírodní vrstvy, vedou k urychlené degradaci měděného substrátu, což je z hlediska dlouhodobého monitoringu nežádoucí. Naproti tomu síranové a kupritové patiny poskytují čidlům vyšší ochranu díky své kompaktní mikrostruktuře a stabilnějším chemickým vlastnostem.

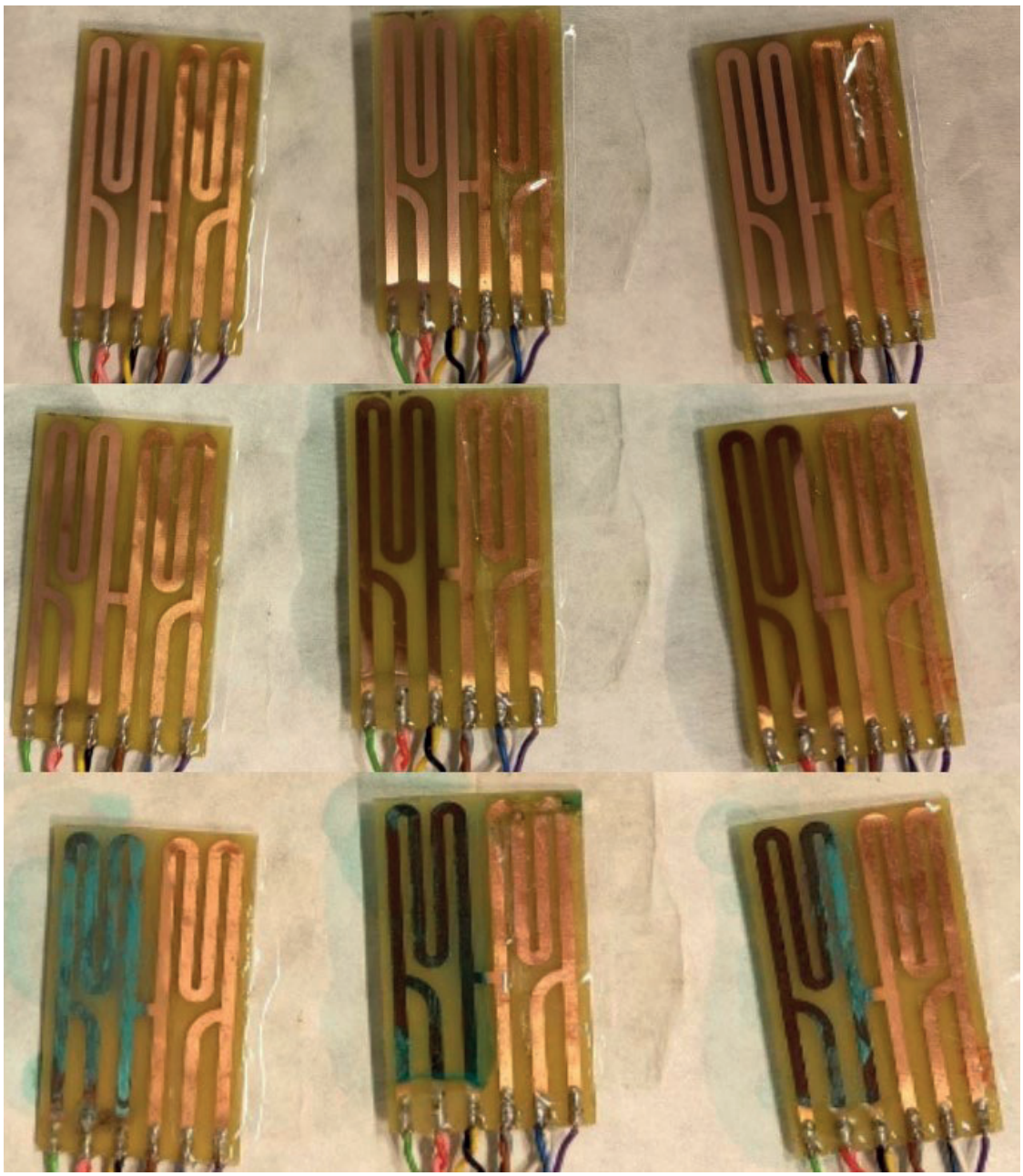
Stabilita čidel s brochantitovou patinou dokládá potenciál této metody přípravy pro praktické využití při monitorování korozních procesů v prostředí vystaveném kolísání teploty a vlhkosti. Vhodně připravená umělá patina tedy umožňuje zkrátit jinak velmi dlouhou dobu potřebnou k vývoji přirozené ochranné vrstvy a zároveň zachovat dostatečně realistickou reakci na změny v atmosférickém prostředí.

Z hlediska dalšího vývoje je doporučeno zaměřit se na jemné ladění parametrů přípravy síranových vrstev a na dlouhodobé ověřování jejich stability v reálných podmínkách expozice. Rovněž je žádoucí rozšířit testování na jiné slitiny mědi a vyhodnotit vliv přítomnosti stopových prvků na celkové korozní chování čidel. Výsledky této práce přispívají k rozšíření znalostí o umělých patinách mědi a použití rezistometrických metod v ochraně kovových památek a otevírají cestu k jejich širšímu uplatnění v praxi.

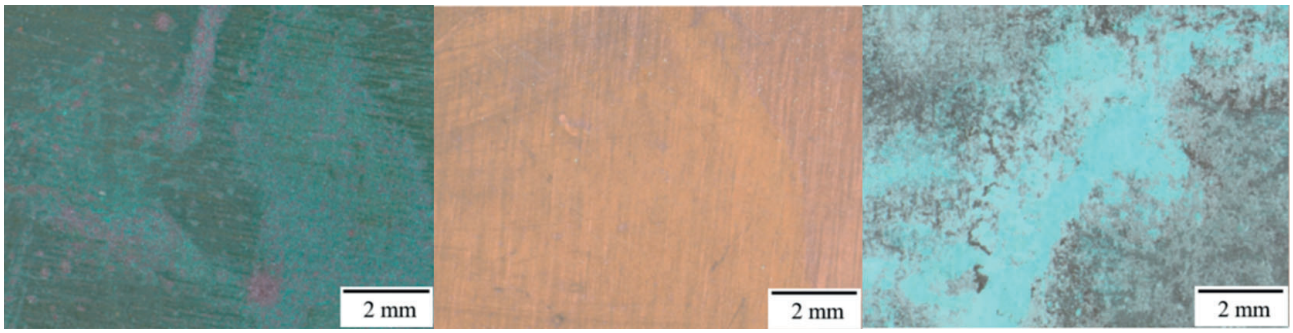


Obr. 1 *Proces přípravy dusičnanové patiny na korozních kuponech*

ISSN 1805-1944 (Online), 2695-1622 (Print), article DOI 10.46585/em.2024.1-2.2772



Obr. 2 *Proces přípravy dusičnanové patiny na rezistometrických čidlech*



Obr. 3 *Připravené umělé patiny, zleva doprava: patina síranového typu, patina kupritová, patina dusičnanová*

ISSN 1805-1944 (Online), 2695-1622 (Print), article DOI 10.46585/em.2024.1-2.2772