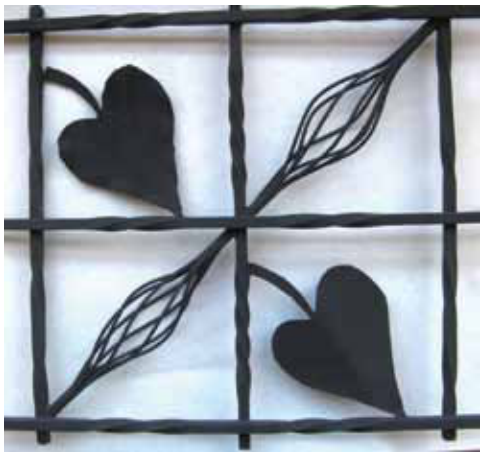
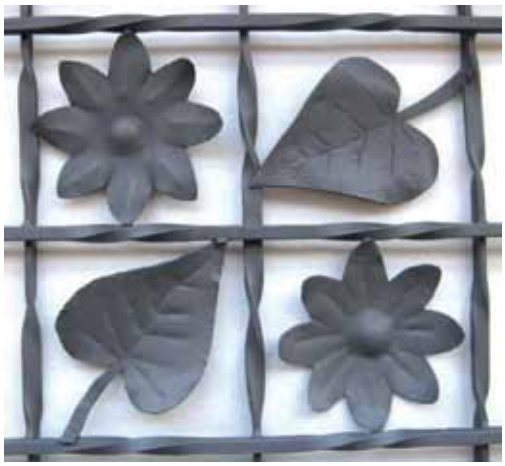


Obr. 1 a 2: Pragokor Metal Antik neleštěný a leštěný



Obr. 3 a 4: Pragokor Metal BS neleštěný a leštěný

PŘÍPRAVA NÁTĚROVÝCH HMOT PRAGOKOR METAL ANTIK A BS K APLIKACI

Před použitím je nejprve nutno celý objem kapalné složky důkladně promíchat a zhomogenizovat protřepáním, protože při delším skladování může docházet k sedimentaci určitých složek.
Nátěrová hmota se připraví důkladným rozmícháním jedné dávky práškové složky s odpovídající dávkou zhomogenizované kapalné složky. Prášková složka se do kapalné *(nikoli obráceně!)* přisypává postupně za stálého míchání, dokud se nerozmíchají veškeré hrudky a nátěrová hmota není zcela homogenní. K přípravě nátěrové hmoty lze použít nádoby např. smaltované, kovové či z plastu nebo přímo obal – plastovou dózu na kapalnou složku.

Předmětem naši práce bylo posouzení korozní odolnosti polysiloxanového povlaku vytvořeného z polysiloxanové nátěrové hmoty PS 01 tuzemské produkce [5] v kombinaci s epoxidovým základním nátěrem obsahujícím zinek [6]. Pro porovnání byl jako standard použit nátěrový systém vytvořený kombinací klasické syntetické nátěrové hmoty základní S 2000 a vrchního emailu S 2013 též z domácí produkce. Pro sledování vlivu zinkových částic v základním nátěru byl testován navíc systém epoxidový základ s obsahem zinku a vrchní syntetický email S 2013. Popis všech typů testovaných nátěrových systémů je uveden v tabulce 1.

Nátěrový systém	Složky systému	Tloušťka (um)
NS 1 (SP+SE)	1x Barva syntetická základní 2x Email syntetický univerzální S 2013	88–96
NS 2 (EP+SE)	1x Barva epoxidová základní 2K (Zn) 1x Email syntetický univerzální S 2013	91–97
NS 3 (EP+PS)	1x Barva epoxidová základní 2K (Zn) 1x Barva polysiloxanová 2K PS 01	114–121

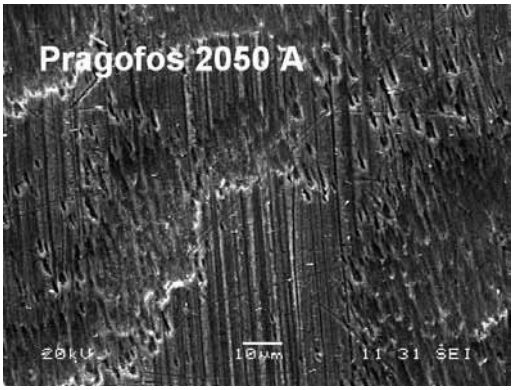
Tab. 1: Přehled testovaných nátěrových systémů
Legenda: SP syntetický primer; SE syntetický email; EP epoxidový primer; PS polysiloxanová barva

Nátěrové systémy byly vytvořeny podle dispozic výrobců na vzorcích oceli tř. 11 370 po jejich moření, pasivaci, sušení a klimatizaci.
Test korozní odolnosti probíhal podle ČSN EN ISO 922 7 v neutrální solné mlze při teplotě 35 °C a pH solného roztoku 6,5 až 7,2 po dobu 240 hodin a 480 hodin.
Stav zkušebních vzorků po expozici je uveden na obrázcích 2 až 4, na obrázku 5 je detail stavu plochy povlaku bez hran polysiloxanového systému po 480 hodinách.
Jak je zřejmé z obrázků 6 a 7, na rozdíl od nátěrových systémů NS 1 a NS 2 s vrchním syntetickým emailem, byla u polysiloxanového systému stanovena vysoká přilnavost i po 480 hodinách expozice. Nízká přilnavost NS 3 je zřejmá s obrázku 8 a detail nízké přilnavosti syntetického nátěrového systému z obrázku 9.

Obr. 2: Stav NS 1 po expozici v solné mlze: vlevo – standard; uprostřed – 240 h; vpravo – 480 h

B/ FOSFATIZACE

Fosfatizace – fosfátování je proces tvorby konverzního povlaku, při kterém dochází k částečnému rozpouštění ošetřovaného kovu (v našem případě železa) při současném vylučování nerozpustných fosforečnanů (především terciálních, případně sekundárních – hydrogenfosforečnanů) z fosfatizačního roztoku na jeho povrchu. Na povrchu železa se nejprve vytváří tenká amorfní vrstvička fosforečnanu železnatého (u železnatého fosfátování), nebo směsného fosforečnanu tvořeného dvojmocnými kationty železa a dalšího kovu obsaženého ve fosfatizační lázni (zinku, manganu nebo vápníku). Následně se vylučuje silnější krystalická vrstva tvořená hlavně fosforečnanem druhého kovu. Dle složení fosfatizační lázně hovoříme o fosfátování železnatém, zinečnatém, zinečnato-vápenatém nebo manganatém [Pokorný 2011]. Vzniklé fosfátové vrstvy se tudíž liší svým chemickým složením, krystalickou strukturou, pórovitostí a navenek pak různou barevností, tvrdostí a schopností přijímat různé organické konzervační (oleje, vosky), respektive nátěrové prostředky.
Vzniklý chemicky vázaný povlak je souvislý, většinou šedý až černý, poměrně tvrdý (měď a mosaz se otírá, nehet zanechá bílou stopu, nelze však seškrábnout), ale křehký (fosfatizovanou součást nelze ohýbat). Jeho tloušťka bývá max. cca 0,02 mm a tepelná odolnost do cca 200 °C. Chemicky je fosfátový povlak narušitelný kyselinami (i slabými) a alkáliemi. Zejména po impregnaci organickými konzervačními prostředky je však poměrně odolný proti atmosférické korozi ve vnitřním prostředí.
Pro své povrchové vlastnosti má fosfatizace velký význam zejména ve strojírenství, neboť ovlivňuje rázové a kluzné vlastnosti součástek (vápenaté a manganaté fosfáty) a dobře přijímá impregnační látky. Železnaté a zinečnaté fosfáty se používají jako předúprava před nanášením nátěrů pro zvýšení jejich protikorozní ochrany a přilnavosti.



Obr. 3: Mikroskopický (SEM) snímek amorfní vrstvičky železnatého fosfátu, vytvořeného fosfatizačním prostředkem Pragofos 2050A, který kopíruje povrchovou strukturu oceli (dostupné z: http://www.pragochema.cz)

Obr. 4: Mikroskopický (SEM) snímek krystalového povlaku fosforečnanu zinečnatého, vytvořeného fosfatizačním prostředkem Pragofos 1380 (dostupné z: http://www.pragochema.cz)

REAKCE TANINŮ S KOROZNÍ VRSTVOU ŽELEZA

Obr. 3: Komerčně vyráběný tanin (na bázi kyseliny taninové – taninum) ve formě netoxického žlutého prášku.

Jestliže zjednodušeně uvažujeme korozní produkty železa složené zejména ze dvou hlavních vrstev – relativně kompaktní vnitřní vrstvy magnetitu (Fe_3O_4) a druhé méně přilnavé vnější vrstvy, tvořené převážně lepidokrocitem (γ-FeOOH), lze předpokládat, že reakce taninu s ionty železa probíhá převážně v horní vrstvě rzi a spodní část obsahující magnetit zůstává taninem méně ovlivněna. Mechanismus tvorby tanátu železa lze vysvětlit následujícími reakcemi.
Nejprve dochází k vytváření komplexů taninů s ionty Fe^{2+} za vytváření tanátů železnatých, které jsou za přístupu kyslíku následně oxidovány na tanáty železité. Dalším typem reakce, která může probíhat, je přímá reakce taninů s Fe^{3+} za vzniku tanátů železitých. Navíc, vlivem redukční schopnosti taninů, ionty trojmocného železa mohou být redukovány na $Fe^{2+,}$, které jsou komplexovány na tanáty železnaté a dále oxidovány na železité tanáty. Přeměna rzi se posuzuje podle změny barvy z červenohnědé na temně modrou až černou [Kreislová 2011]. Výsledkem reakce taninů se rzí je tedy vznik nerozpustného produktu – taninu železitého, mající ochrannou protikorozní funkci [Selucká – Mazík 2011].

POUŽITÍ TANINŮ V KONZERVÁTORSKÉ PRAXI

Povrchová úprava tanátováním je primárně používána pro stabilizaci rzi předmětů vyrobených ze svářkového železa případně z litiny. Černá vrstva tanátů železa může působit rušivě v případě předmětů s původně lesklým ocelovým nebo barveným povrchem. Výjimkou mohou být archeologické nálezy, u kterých je míra přeměny kovu v rez značná a je nutné upřednostnit dostatečnou stabilizaci korozních produktů (obr. 4). Někteří konzervátoři používají ale tanátování také jako imitaci patinovaného/černěného povrchu historických zbraní. V českém prostředí se v případě ochrany sbírkových předmětů pracuje v zásadě s neměnnou recepturou J. B. Pelikána [Pelikán 1966], který doporučuje pro ošetření slabě zkorodovaných železných předmětů 20% roztok taninu v destilované vodě s přídavkem 150 ml ethylalkoholu[1]. Pro předměty se silnější korozní vrstvou rzi uvádí autor tu samou recepturu s přidáním 100 ml 80 až 85% kyseliny fosforečné[2]. Upozorňuje též na nutnost přípravy povrchu ošetřovaného předmětu – povrchové nečistoty (hlína, prach) odstranit kartáčováním, předchozí konzervační prostředky organickými rozpouštědly. Povrch předmětu následně odmastit a opláchnou v teplé vodě (okolo 60 °C) po dobu 5 až 10 minut. Na takto připravený mokrý předmět je potom aplikováno tanátování. Oplach vodou[3] je při tomto postupu doporučován zřejmě z důvodu dalšího zlepšení smáčivosti povrchu, případně k odstranění vodou rozpustných solí. Toto zvlhčení povrchu však není doporučováno jinými autory. Například Perlík uvádí aplikovat teplý roztok taninu po desalinaci a vysušení ještě na horké předměty [Perlík 2012].

Obr. 4: Podkova z archeologického nálezu konzervovaná roztokem taninu

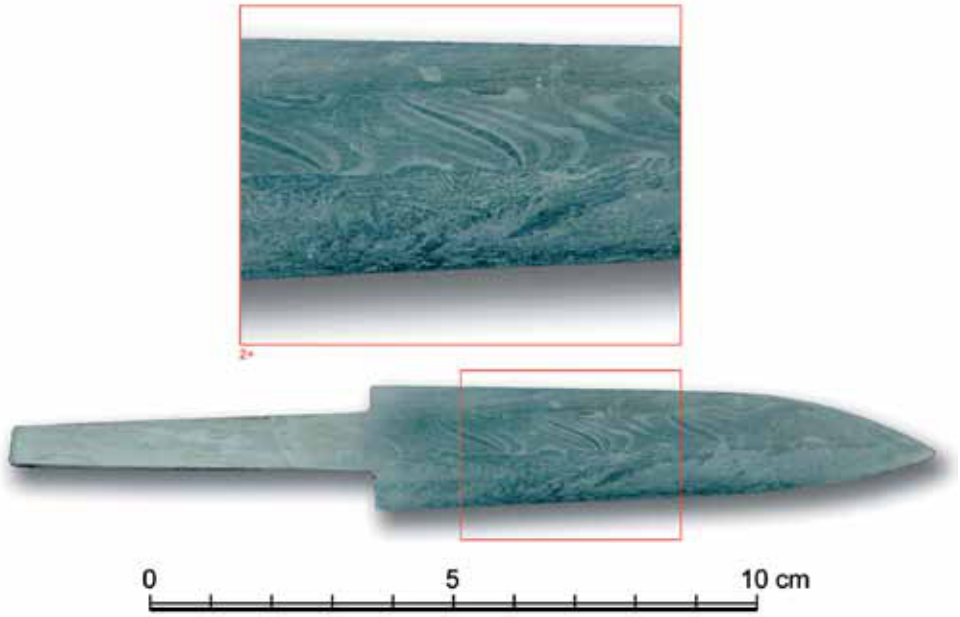
1 Ethylalkohol zlepšuje smáčivost povrchu a zvyšuje průnik roztoku do porézní korozní vrstvy.
2 Tato receptura je používána pro částečné odrezení povrchu.
3 Měla by být použita destilovaná nebo deionizovaná voda.

Principem leptu je skutečnost, že nízkouhlíková převážně feritická ocel zůstává po působení leptadla bílá, zatímco ocel s vyšším obsahem uhlíku (s perlitickou, respektive martenzitickou či sorbitickou strukturou) zčerná a je navíc leptadlem erodována více, což se projeví větším úbytkem kovu v daném místě. Po dostatečně dlouhém působení činidla je tedy vzor nejen barevný (černo-bílý), ale i plastický.
O vzhledu starověkých a středověkých damasků máme jen skromné informace z historických zpráv, ze kterých vyplývá jen to, že vzor byl na povrchu jasně viditelný. Jaké látky byly v minulosti k leptání damasku používány, není známo. Dnes jsou to nejčastěji anorganické kyseliny, přičemž pro damask z uhlíkových ocelí se jako velmi vhodné jeví Oberhofferovo leptadlo (činidlo) užívané v metalografii pro zjišťování segregace fosforu ve slitině železa (směs kyseliny chlorovodíkové a chloridů *Cu, Fe* a *Sn*). Použití podobných metod v minulosti není pravděpodobné, v nejstarších dobách možná bylo použito pouze mechanizmu koroze – řízená forma koroze také vede k odhalení vzoru – nebo roztoků dostupných organických kyselin. Experimentálně se zatím jako nejpoužitelnější hypotetická historická metoda jeví lept ve výparech kyseliny octové (obr. 4). Ať již je leptadlo jakékoli, důležité je po jeho použití předmět řádně opláchnout čistou vodou nebo vodným roztokem slabě zásaditých látek (soda, mýdlová voda) pro neutralizaci a vymytí zbytků leptadla. Po důkladném osušení je samozřejmě nutné povrch oceli pokrýt některou vhodnou ochrannou konzervační látkou (oleje, vosky, příp. laky), jak je to u kovů běžné.

Obr. 1: „Paket" lamel střídavě proložených ocelí o obsahu 0,1 a 0,5 % uhlíku
před svařením – foto: P. Bárta

Obr. 2: Kompozitní damaskové jádro čepele ze dvou zkroucených tyčí a pruty ostří před závěrečným svařením – foto: P. Bárta

Obr. 3: Výsledný „V" vzor na povrchu vyleptané čepele – rekonstrukce meče ze Starého Města, ČR, 9. stol. n. l. Leptáno Oberhofferovým činidlem – foto: P. Bárta



Obr. 4: Rekonstrukce damaskového nože, Stará Boleslav, ČR, 11. stol. n. l. Leptáno ve výparech kyseliny octové – foto: J. Hošek