

Sledování agresivity korozního prostředí a vývoj senzoru pro měření vodního filmu v expoziční komoře

Monitoring of corrosive environment aggressiveness and development of a sensor for monitoring of the water film in exposure chamber

Bureš R., Rak P., Stouilil J.

VŠCHT Praha, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství

E-mail: stouililj@vscht.cz

Jednou z možností jak získat umělou patinu na mědi je vystavení mědi koroznímu prostředí. Běžně se k tomuto účelu používají různé roztoky na bázi chloridů, amoniaku, či polysulfidů. Dále se ukazuje, že patina se také tvoří i v prostředí se zvýšenou koncentrací SO_2 v atmosféře. Tento postup byl testován v malé (30 l) expoziční komoře, kdy byla sledována agresivita prostředí a kde byl prokázán pozitivní vliv střídání kondenzační a sušící fáze. Na základě tohoto experimentu byla navržena poloprovodní komora o objemu 2 m³, pro kterou byl z důvodu zajištění osušení povrchu předmětu vyvinut a testován senzor pro přítomnost vodního filmu. Sledování agresivity prostředí ukázalo, že hodnoty pH a koncentrace SO_2 v atmosféře jsou stabilní přibližně po 5 hodinách a ideální vstupní koncentrace SO_2 je 17,7 g m⁻³, při které se pH ustálí na 2,7-3. Záznamem změny napětí na senzoru bylo možné sledovat tvorbu a vysychání vodního filmu během cyklování kondenzační a sušící fáze.

ÚVOD

Koncentrace SO_2 v atmosféře ČR je v posledních dvaceti letech přibližně 2-20 $\mu\text{g m}^{-3}$. V minulosti tyto hodnoty mohly být i vyšší až 100 $\mu\text{g m}^{-3}$, což zajišťovalo vhodné podmínky pro vznik patiny na bázi stabilních síranů [1]. V dnešní době se tvorba patiny prodloužila až na desítky let. Vývoj patiny lze zařadit do atmosférické koroze, avšak patina má estetickou ale také ochrannou funkci. Její vznik začíná torbou kupritu (Cu_2O), který tvoří první vrstvu patiny, jejíž vnější vrstvu v podmínkách ČR tvoří hlavně brochantit ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) [2-4]. Brochantit vzniká rozpouštěním vrstvy kupritu a další oxidací iontů Cu^+ na Cu^{2+} , ty následně reagují se síranovými anionty vznikajícími heterogenní oxidací plynného oxidu siřičitého na rozhraní voda vzduch ve vodním filmu na povrchu mědi, nebo v malých částicích vody v oblačnosti. Tak vzniká agresivní prostředí pro tvorbu patiny na mědi [5, 6].

Tyto kondenzační podmínky pro tvorbu agresivního filmu mohou být napodobeny například v expoziční

Exposure of copper in corrosive environment is possible way, how to obtain artificial patina. Various solutions based on chloride, ammonia or polysulfide are commonly use in this purpose. Furthermore, it appears that the patina is also formed in an environment with an increased concentration of SO_2 in the atmosphere. This procedure was tested in a small (30 l) exposure chamber, where the aggressiveness of the environment was monitored and where the effect of alternating the condensation and drying phases was shown to be positive. Based on this experiment, a 2 m³ pilot chamber was designed for which a water film sensor was developed and tested to ensure drying of the object surface. Monitoring of the aggressiveness of the environment showed that the pH and SO_2 concentrations in the atmosphere are stable after approximately 5 hours and the ideal input SO_2 concentration is 17.7 g m⁻³ at which the pH stabilizes at 2.7-3. By recording the voltage variation on the sensor, it was possible to monitor the formation and drying of the water film during the cycling of the condensation and drying phases.

komoře. Expoziční komory jsou běžně využívány k testování odolnosti různých materiálů nebo povlaků proti korozi. Jedním z parametrů, který lze pro expozici nastavit je zmíněná vlhkost, která je důležitá právě pro atmosférickou korozi. Vlhkost uvnitř komory může být také zaznamenávána vlhkoměry umístěnými uvnitř komory. Problém však nastává v případě, že atmosféra prostředí je natolik agresivní, že může vlhkoměr poškodit a navíc nezjistíme dobu ovlhčení povrchu, ale pouze přechod přes rosný bod.

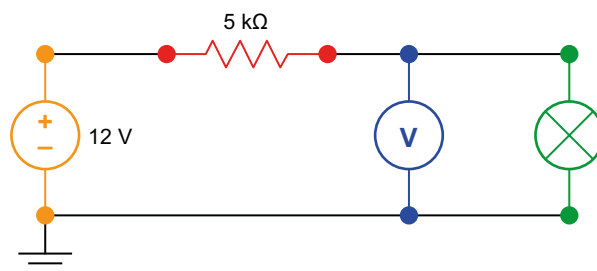
Rosný bod lze chápat jako stav za určité teploty a tlaku, kdy je ve vzduchu přítomná jen plynná fáze, ovšem za maximálního nasycení. Následným vzrůstem tlaku nebo poklesem teploty se začne objevovat kondenzát, tedy kapalná fáze. V systému za ideálního chování kapalná a plynná fáze platí Raoultův zákon (Rov. 1) [7, 8].

$$py_i = x_i p_i^0 \quad (1)$$

kde p – celkový tlak, p_i^0 – tenze nasycených par čisté i -té složky, y_i a x_i – molární zlomky i -té složky v plynné fázi a kapalně fázi.

Přítomnost vodního filmu vytváří vodivé prostředí. Těto vlastnosti využívá princip testovaného senzoru, který měří změnu napětí při ovlhčení senzoru. Podle Ohmova zákona (Rov. 2) je napětí závislé na procházejícím proudu a odporu, který se vlivem ovlhčení senzoru sníží a tím je možné sledovat změnu napětí v elektrickém obvodu [7, 8].

$$U = R \cdot I \quad (2)$$



Obr. 2. Schéma obvodu

Fig. 2. Electric circuit diagram

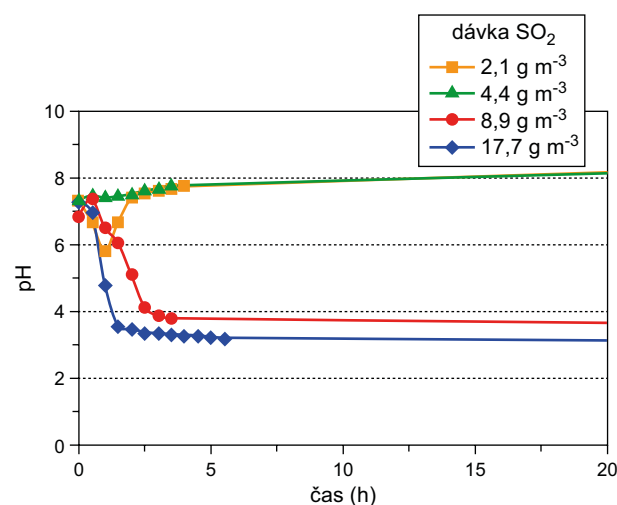
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Sledování agresivity prostředí v komoře zahrnuje měření pH, měření koncentrace SO_2 v atmosféře a sledování úbytku materiálu na rezistometrické sondě v závislosti na vstupní dávce SO_2 . Pro měření pH byl použit pH metr Elteca 1220, kterým bylo měřeno pH vody v expoziční komoře v pravidelných intervalech prvních 6 hodin a následně po skončení expozice po 24 hodinách. Koncentrace SO_2 byla zaznamenávána kontinuálně během expozice pomocí dataloggeru Gas Badge Pro od firmy Industrial Scientific. Rezistometrická metoda funguje na principu změny elektrického odporu v závislosti na úbytku materiálu kovové stopy na rezistometrické sondě. Protože odpor je ovlivněn také teplotou, má rezistometrické čidlo dvě části – měrou a referentní. Referentní část je od korozivního prostředí izolována a její odpor je tak závislý jen na teplotě prostředí [9-11].

Senzor pro sledování přítomnosti vodního filmu byl vyroben z epoxidové pryskyřice a korozivzdorné oceli. Dvě části korozivzdorné oceli s elektrickými vodiči byly zality do epoxidové pryskyřice a po jejím zatvrdnutí byl senzor z jedné strany broušen a leštěn. Tímto postupem byla získána rovná plocha senzoru se dvěma kovovými stopami a rozhraním z epoxidové pryskyřice, které je oddělovalo. Z důvodu požadavku na použití senzoru v různých polohách simulující umístění vzorků při expozici byly testovány tři různé tvary kovových stop (Obr. 1). Napětí v elektrickém obvodu, který se skládal z 12 V zdroje, 5 kΩ odporu a čidla (Obr. 2), bylo zaznamenáváno napětovým dataloggerem Voltcraft DL-191V.

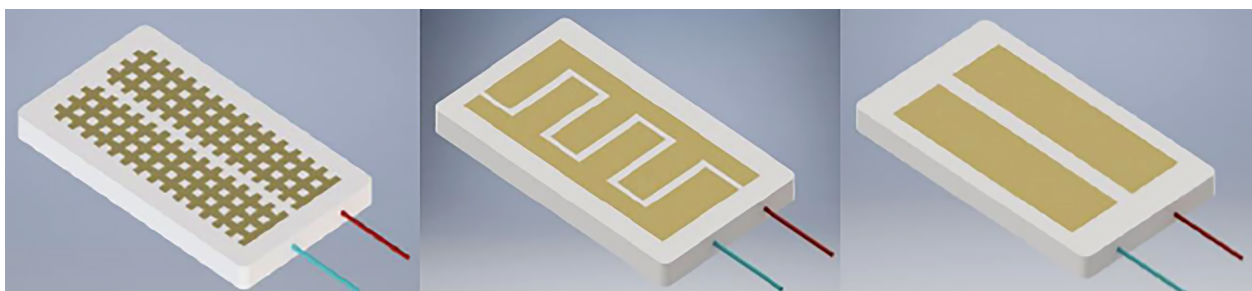
VÝSLEDKY A DISKUZE

Plynný SO_2 v průběhu expozice reaguje s vodou za vzniku siřičitanů s následnou oxidací na sírany. Tím dochází ke snížení jeho obsahu v atmosféře a zároveň k poklesu pH vody (Obr. 3 a 4). Z grafů lze usuzovat, že podmínky uvnitř expoziční komory byly stabilní přibližně po 5 hodinách, kdy pH vody při vstupní dávce SO_2 17,7 g m^{-3} bylo přibližně 3 v závislosti na přesnosti dávkování plynu a koncentrace SO_2 klesla téměř pod detekční limit přístroje.



Obr. 3. Záznam pH

Fig. 3. pH monitoring



Obr. 1. S1

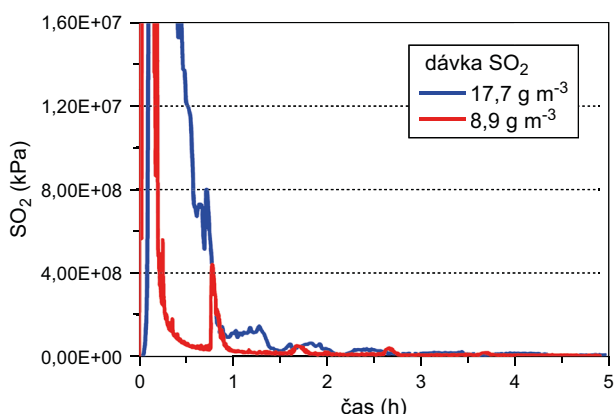
Fig. 1. S1

S2

S2

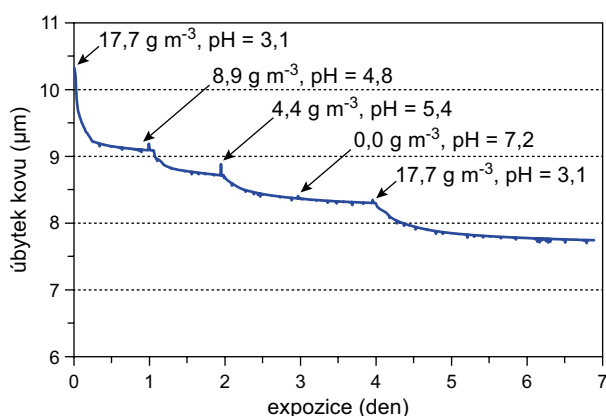
S3

S3



Obr. 4. Záznam SO_2 v atmosféře komory
Fig. 4. Monitoring of SO_2 content in the atmosphere

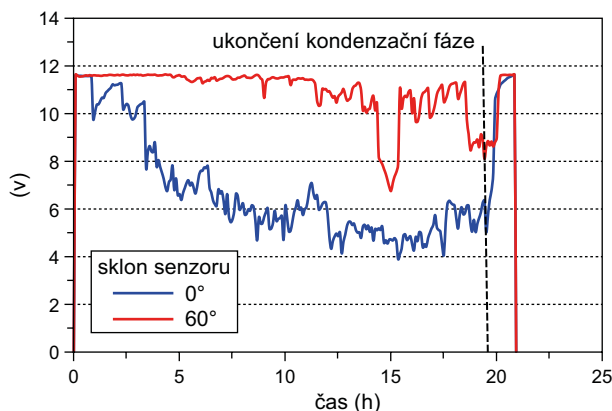
Rezistometrické měření kombinovalo záznam úbytku materiálu na kovové stopě rezistometrického čidla, spolu s měřením pH vody po skončení kondenzační fáze (Obr. 5). Pro každý interval byla měněna voda v komoře a s klesající vstupní dávkou SO_2 se zvyšovala konečná hodnota pH. V prvním kroku je vidět úbytek na kovové stopě o více než $1 \mu\text{m}$, zatímco u posledního při stejné vstupní dávce SO_2 a stejném pH vody je úbytek přibližně $0,5 \mu\text{m}$. To může být vysvětleno ochranou funkcí vzniklé umělé patiny, pro jejíž ideální vývoj za urychlených podmínek je ideální kromě střídání kondenzační a sušící fáze, postupné snižování agresivity prostředí.



Obr. 5. Týdenní expozice s klesající koncentrací SO_2
Fig. 5. One week exposure with decreasing concentration of SO_2

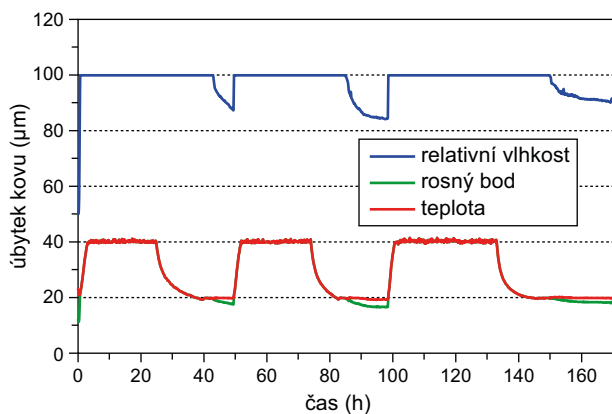
Senzory pro přítomnost vodního filmu byly nejdříve testovány v malé expoziční komoře (30 l), kde byla ověřována jejich citlivost na změny ovlhčení povrchu. Při vzniku vodního filmu dojde k propojení kovových stop a tím k poklesu napětí v elektrickém obvodu. Výsledky ukázaly, že ze záznamu změny napětí lze rozlišit, kdy se na povrchu čidla objeví vlhkost a kdy dojde k osušení povrchu nezávisle na tvaru kovové

stopy. Nicméně druhou podmínku a to možnost měření v různých polohách splnilo jen čidlo S2 (Obr. 6). Na ostatních čidlech při sklonu 60° byla změna na grafu napětí jen minimální, nebo dokonce žádná, protože nedošlo k elektrolytickému propojení kovových stop. Na čidlo S2 vlivem povrchového napětí vody je snazší udržení kapky vody na rozhraní kov pryskyřice, které je na tomto čidle i v horizontálním směru.

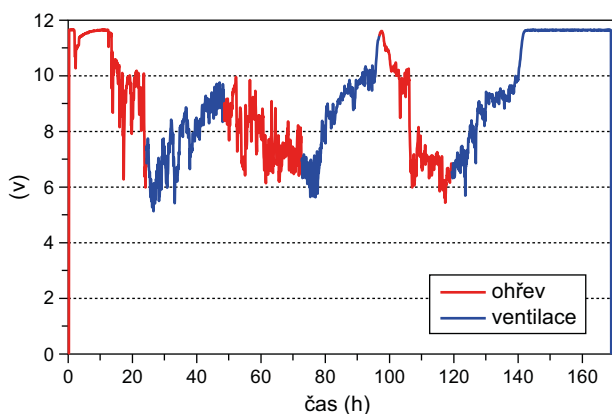


Obr. 6. Senzor S2
Fig. 6. Sensor S2

Tento senzor byl následně použit k ověření správného nastavení doby ve velké expoziční komoře (2 m^3). Výsledky byly porovnány se záznamem z vlhkoměru, který zaznamenával rosný bod v prostředí bez SO_2 . Z Obrázku 7 je patrné, že během sušící fáze dojde k poklesu podmínek pod rosný bod, čímž je zastavena kondenzace vlhkosti z atmosféry. Při použití senzoru S2, který bylo možné použít během expozice v atmosféře SO_2 , se však ukázalo (Obr. 8), že během sušící fáze, nedošlo k nárůstu napětí zpět na hodnotu 12 V a z toho lze usuzovat, že nedošlo k dostatečnému osušení povrchu vzorků. Osušení povrchu vzorků je při experimentu velmi důležité a proto bude nutné buď prodloužit dobu expozice, nebo navrhnout lepší technické řešení pro odvedení vlhkosti z komory.



Obr. 7. Záznam z vlhkoměru COMET S3120E
Fig. 7. Humidity monitoring by COMET S3120E



Obr. 8. Záznam napětí na senzoru S2
Fig. 8. Voltage monitoring on sensor S2

ZÁVĚR

Agresivita prostředí byla zaznamenávána běžnými metodami, kterými se podařilo určit vhodné podmínky pro vznik umělé patiny na mědi z plynné fáze. Pomocí navrženého senzoru bylo možné ověřit nastavení doby sušící fáze ve velké expoziční komoře (2 m³), která se ukázala jako krátká. Citlivost senzoru je dále možné zvýšit především rozměry epoxidového rozhraní mezi kovovými stopami. Menší šířka bude vhodnější pro snadnější propojení kovových stop a větší délka zvětší změnu napětí při ovlhčení povrchu senzoru.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický výzkumný projekt (MŠMT č. 21-SVV/2019).

LITERATURA

1. Kreislova, K.; Geiplova, H., Prediction of the long-term corrosion rate of copper alloy objects. *Mater Corros* **2016**, *67* (2), 152-159.
2. De la Fuente, D., et al., Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures. *Corrosion Science* **2008**, *50* (1), 268-285.
3. Bernardi, E., et al., The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain. *Corrosion Science* **2009**, *51* (1), 159-170.
4. FitzGerald, K. P., et al., Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. *Corrosion Science* **2006**, *48* (9), 2480-2509.
5. Lv, G. C., et al., Towards understanding the role of amines in the SO₂ hydration and the contribution of the hydrated product to new particle formation in the Earth's atmosphere. *Chemosphere* **2018**, *205*, 275-285.
6. Zhang, Q., et al., Variability of SO₂ in an intensive fog in North China Plain: Evidence of high solubility of SO₂. *Particuology* **2013**, *11* (1), 41-47.
7. Mlnářik, J.; Hruška, J., Direct measurement of a dew point in combustion equipment. *Koroze a ochrana materiálů* **2012**, *56* (1), 19-24.
8. Mlnářik, J.; Hruška, J., The development of a probe for continuous monitoring of the dew point of combustion products in energy boilers. *Koroze a ochrana materiálů* **2014**, *58* (3), 65-70.
9. Švadlena, J.; Stouřil, J., Evaluation of protective properties of acrylate varnishes used for conservation of historical metal artefacts. *Koroze a ochrana materiálu* **2017**, *61* (1), 25-31.
10. Kouřil, M., Monitoring atmosférické koroze. *Koroze a ochrana materiálů* **2009**, *53* (3), 53-61.
11. Kouřil, M., et al., Corrosion monitoring in the hands of restorers and conservators. *Koroze a ochrana materiálů* **2012**, *53* (3), 67-75.