

Základy muzejní konzervace KOVY

Ing. Alena Selucká

Technické muzeum v Brně, Purkyňova 105, 612 00 Brno

tel.: 541 421 452

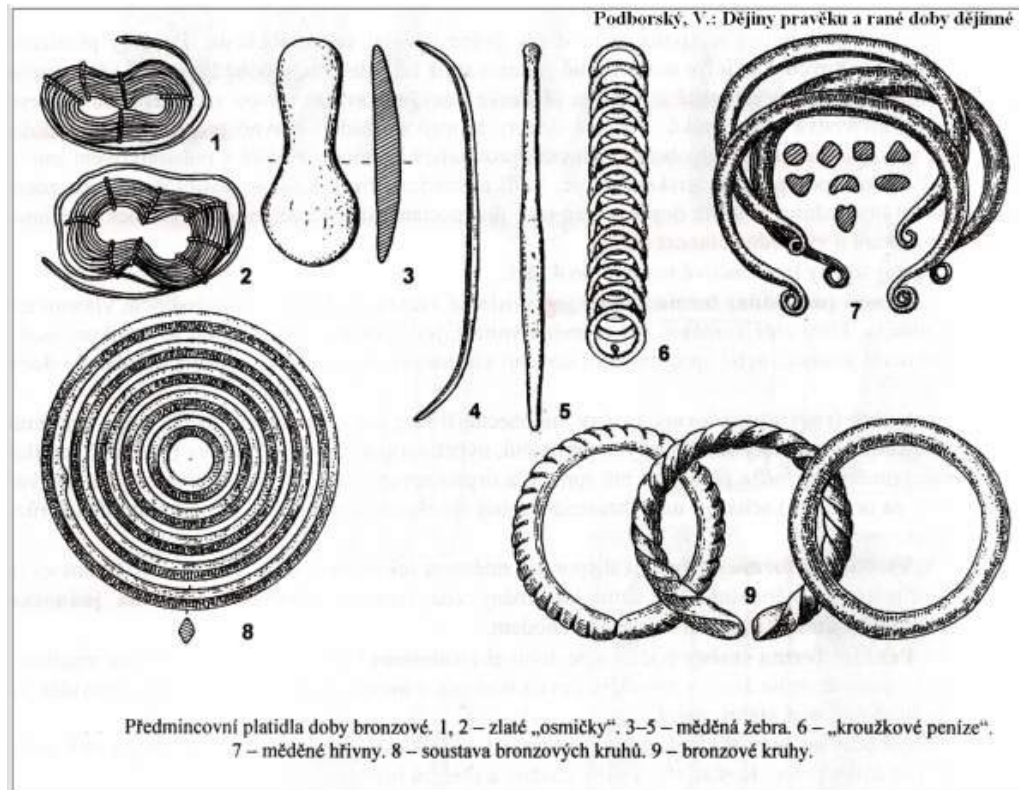
e-mail:selucka@technicalmuseum.cz

Úvod

- Kovy významně ovlivnily vývoj lidské společnosti
 - *doba měděná, bronzová a železná; :*
 - *Sedm kovů starověku: Au, Cu, Ag, Pb, Sn, Fe, Hg.*
 - *Od 18. stol. Expanze objevů nových kovových prvků: Ni, Zn, Al, Pd, platinové kovy (Pt, Ir, Ru, Os, Rh)*
- Kovy resp. slitiny kovů se používají pro zhotovení nejrůznějších předmětů a jsou součástí sbírek mnoha muzeí a galerií.

Eneolit - doba měděná

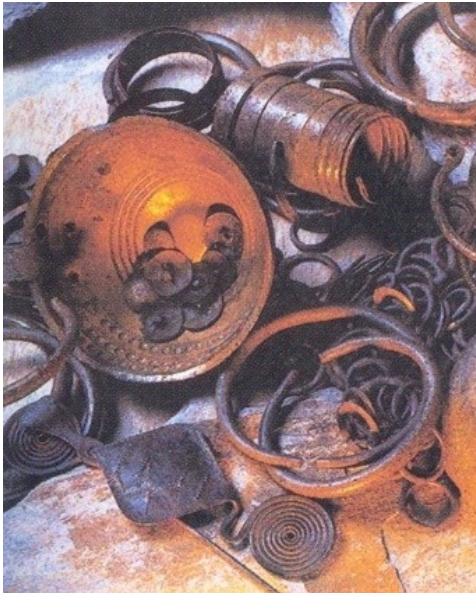
- Eneolit (pozdní doba kamenná, doba měděná), 4400/4300 - 2300/2200 př. Kr.



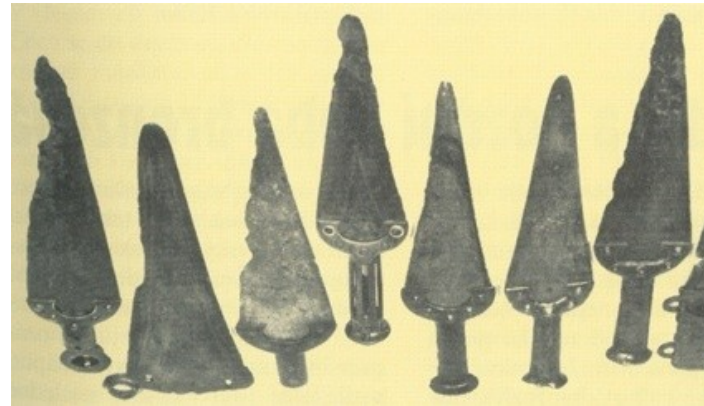
Doba bronzová

na našem území 2100 – 700 př. n. l.

Ve světě jsou počátky doby bronzové datována do cca 3 300 př. n. l. (Blízký východ); v Evropě cca 2 500 př. n. l.



Hromadný nález bronzů
v Roudnici n. Labem



Poklad bronzových dýk z Kozích hřbetů
u Horoměřic

Doba železná

na našem území:

700 – 450 př. n. l. halštatské období

450 př. n. l. – konec starého letopočtu doba
laténská (expanze Keltů)

ve světě cca 1400 př. n. l. (Blízký východ)



Železná keltská spona



Býčí skála-býček,
halštatské období



Železný kozlík ke krbu –
pozdní keltský typ

Svářkové železo/ Litina/ocel



Ironbridge, litinový most přes řeku Severn, r. 1779 – symbol průmyslové revoluce v Anglii



Ivančický viadukt, jeden z prvních celokovových mostů ze svářkového železa a litiny v Rakousko-uherské monarchii, r. 1870 (foto z r. 1978)

Historie používání kovů

TABLE 1.2. FIRST WIDESPREAD USE OF METALS

Metal	Approximate date of first widespread use
copper	~ 7000 B.C. (Near East) for native copper ~ 5000 B.C. (Near East) for smelted copper
lead	6000–5000 B.C. (Near East/Balkans)
gold	5000–4000 B.C. (Balkans)
tin	4000–3000 B.C. (Near East)
silver	4000–3000 B.C. (Balkans/Near East)
nickel	2000–1000 B.C. (Near East) for copper/nickel alloys
iron	1000–0 B.C. (Near East)
zinc	100–200 A.D. (Rome) for copper/zinc alloys 900–1000 A.D. (India) for zinc metal
aluminum	1800–1900 A.D. (Europe/United States)

Selwyn, L.: Metals and Corrosion, A Handbook for the Conservation Professional, 2004, s. 6.

Kovové předměty ve sbírkách

- zbraně
- šperky
- součástí oděvů
- příbory, nádobí
- sochy
- mince
- hodinky
- vědecké přístroje
- automobily
- letadla
- zemědělské nástroje a zařízení
- a další

Rozdělení kovů

- **Železné kovy**

- **kujné nízkouhlíkové železo** (obsah uhlíku $C \leq 0,2 \%$; **svářkové železo** $C < 0,1 \%$ - produkt nejstaršího hutnického zpracování ze železných rud)
- **ocel** ($0,2 - 2,14 \%$ C)
 - Korozivzdorná ocel (nerez) + Cr, Ni, popř. další kovy
- **litina** (vyšší obsah uhlíku $C > 2 \%$)

- **Neželezné kovy**

- těžké: Cu, Zn, Pb, Sn (bronzy, mosazi, pájky apod.) ...
- lehké: Al, Mg, Ti (jejich slitiny) ...

- **Podle dostupnosti a ceny**

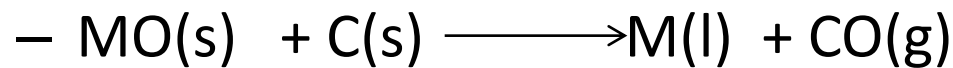
- **Drahé kovy** (Au, Ag, platinové kovy: platina, paladium, iridium, ruthenium, rhodium a osmium)
- **Obecné kovy** – ostatní kovy než drahé (např. Fe, Cu, Al, Zn)

- **Podle stálosti na vzduchu:**

- **Ušlechtilé** (např. Pt, Au, Ag, Pd)
- **Neušlechtilé** (např. Fe, Zn, Mg)

Získávání kovů z rud

- Tavení rud

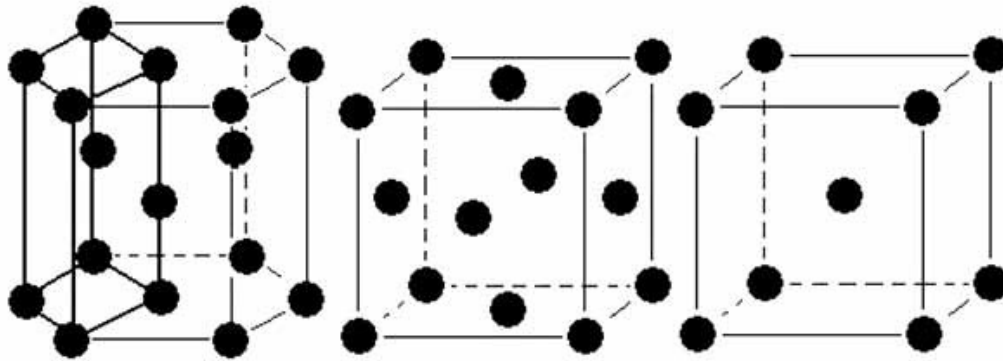


Metal	Mineral	Chemical formula
aluminum	gibbsite	Al(OH)_3
copper	chalcocite	Cu_2S
gold	(native)	Au
iron	hematite	Fe_2O_3
lead	galena	PbS
nickel	pentlandite	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$
silver	argentite	Ag_2S
tin	cassiterite	SnO_2
zinc	smithsonite	ZnCO_3

Vlastnosti kovů

- dobrá elektrická a tepelná vodivost
- kovový lesk
- vynikají řadou mechanických vlastností (pevnost, tvrdost, houževnatost, kujnost a další)
- v tekutém stavu je možné je odlévat do forem
- v roztoku vytvářejí kladně nabitě ionty (korodují)

Krystalová struktura kovů



a

Hexagonal
(Zn, Cd, Ti)



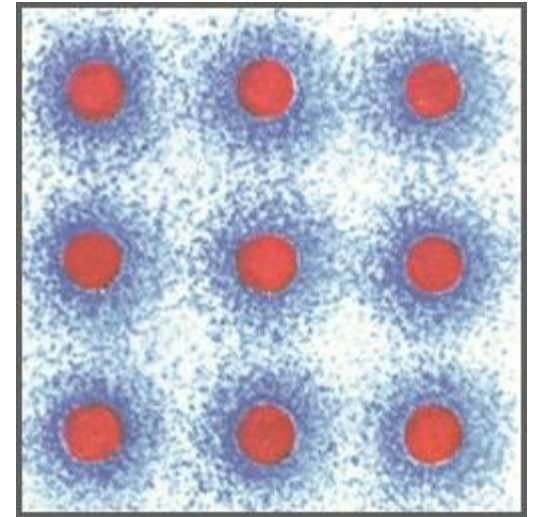
b

fcc – face centred cube
(Au, Pb, Cu, Al,)



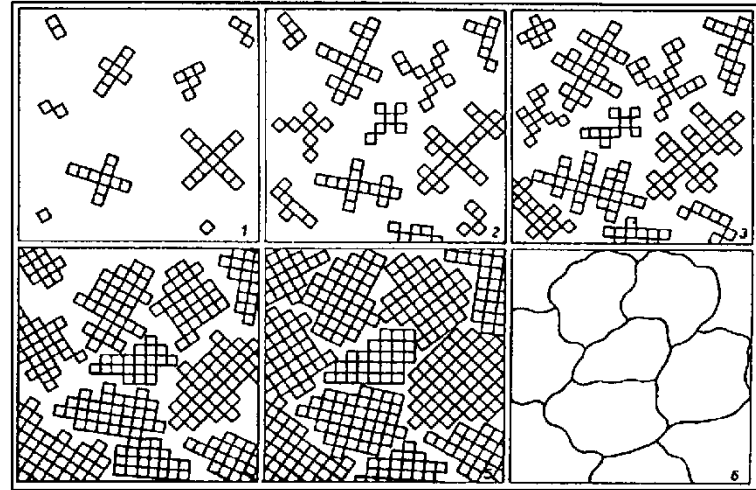
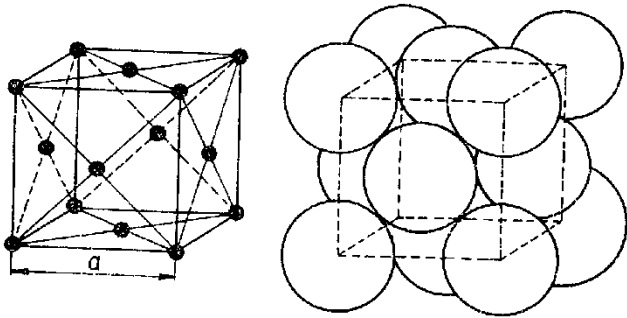
c

bcc – body centred cube
(W, Cr, V, Mo)

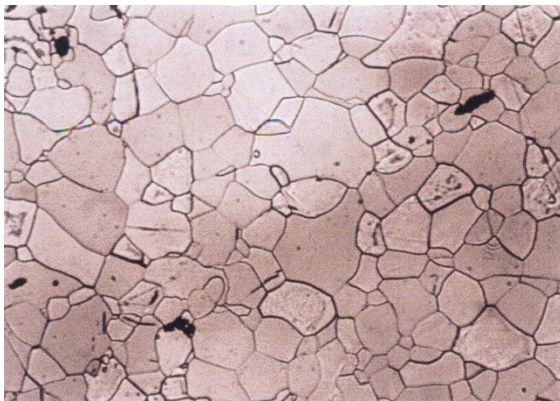


Elektronový mrak –
kovová vazba

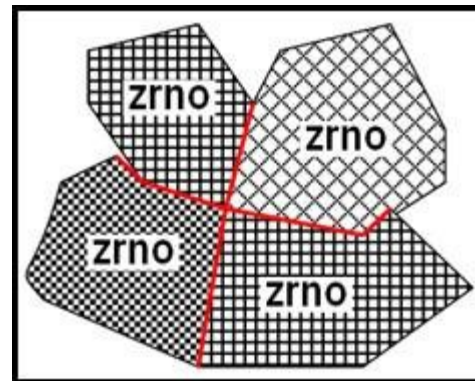
Mikrostruktura kovů



růst krystalů z taveniny kovu

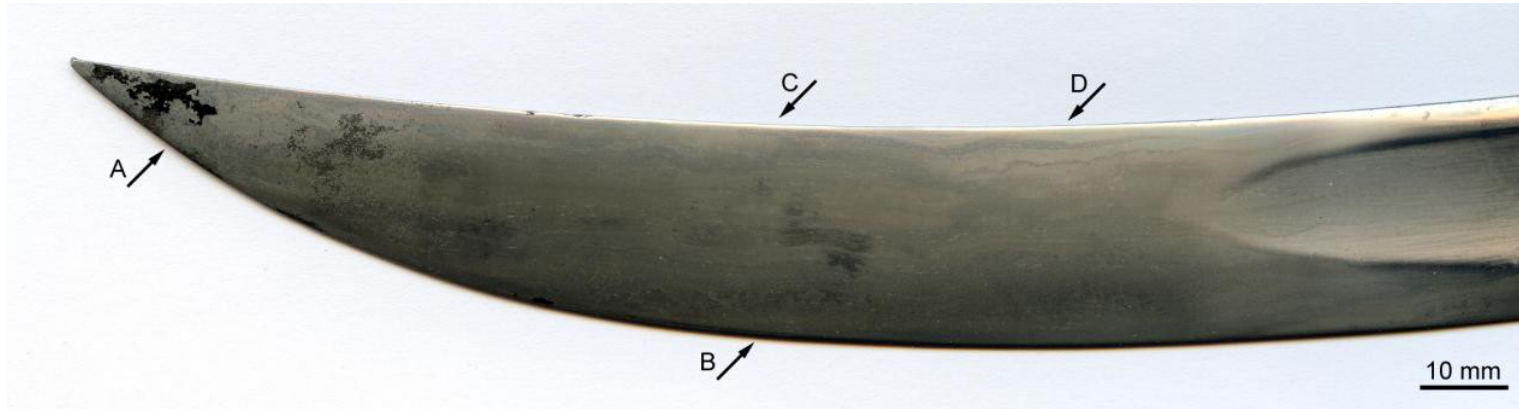


*feritická struktura - nízkouhlíkové
svářkové železo*



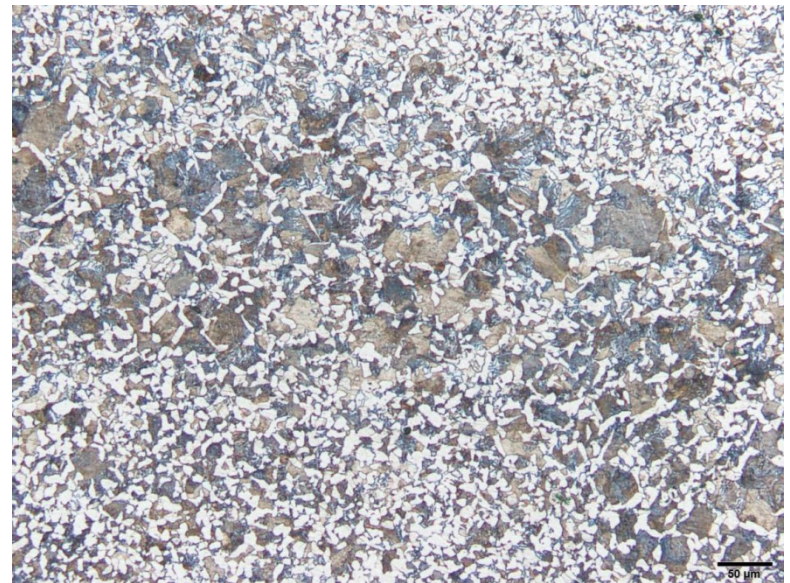
různá orientace
krystalických
mřížek v
polykrystalické
látce

Struktura kovů



- **Struktura kovů určuje jejich mechanické vlastnosti**
- **Metalografie – studium struktury kovů tj. vnitřní stavby**

Vyžíhaná struktura šavle s rozdílnou hrubostí zrna – čepel je zhotovena kombinací oceli s různým obsahem uhlíku – kovářsky svařovaná



Slitiny kovů

- Slitiny jsou soustavy tvořené základním kovem a přidanými prvky. Cílem je dosáhnout požadované kombinace vlastností (např. tvárnost, kujnost / pevnost, tvrdost):
 - Kombinace dvou kovů (popř. dalších složek): Cu + Sn (bronz), Cu + Zn (mosaz), Sn + Pb (pájka)
 - Kombinace kovu a nekovového prvku: Fe + C (ocel, litina), (+ Cr, Ni - nerez ocel)
 - Kov + rtuť: amalgám (amalgám zlata, stříbra)

Technologie zpracování kovů

- **Tváření** (kování, tepání, ohýbání, ražení, lisování, tažení, kovotlačení)
- **Slévárenství** – odlévání kovů do formy
- Tepelné zpracování (žíhání, kalení, popouštění, nauhličování, nitridování apod.)
- Obrábění (soustružení, frézování, vrtání, ...)
- Spojování kovů (pájení, svařování, nýtování, rozebíratelné spoje - šrouby)
- Povrchové úpravy (pasivace, nátěry, pokovení, výzdobné techniky)

Výzdobné techniky kovů

- cizelování, tepání, repoussé
- inkrustace: plátování a tauzie -
vykládání podkladního kovu měkčím kovem (většinou zlatem, stříbrem, mědí,
cínem)
- ražením/lisování
- klenotnické techniky (fasování kamenů)
- rytí /gilošování
- niello
- lept
- Filigrán /granulace
- smaltování - emailování
- damaskování
- pokovování
(zlacení, stříbření, cínování)
- patinování, barvení kovů

Ukázky technik:

www.svatymaur.cz

(tepání, cizelování, ražení, filigrán,
email)



Niello



Zlato – niello“: Kapesní hodinky,
Švýcarsko, 1902, UPM Praha



Tavně-inkrustační proces – směs sulfidů kovů (Ag, Cu, Pb) se nanese na připravený (vyrytý) kovový povrch a plamenem se nataví .

Možnosti identifikace kovů

- Barva kovů
- Barva korozních produktů
- Výrobní techniky (tváření/odlévání, obrábění, spojování, povrchová úprava vč. výzdobných technik,)
- Značení, výrobní značky, puncy, chemické složení dle norem
- Magnetické vlastnosti (magnetické kovy: Fe, Ni, Co)
- Hustota
- Analytické metody identifikace (XRF, SEM-EDS, XRD, metalografie a další)

Barva kovů a jejich korozních produktů



Bronzové zrcadlo se zelenou patinou

Bronzový štít s lesklou načervenalou barvou (zdobeno smalty)



Zlatý šperk

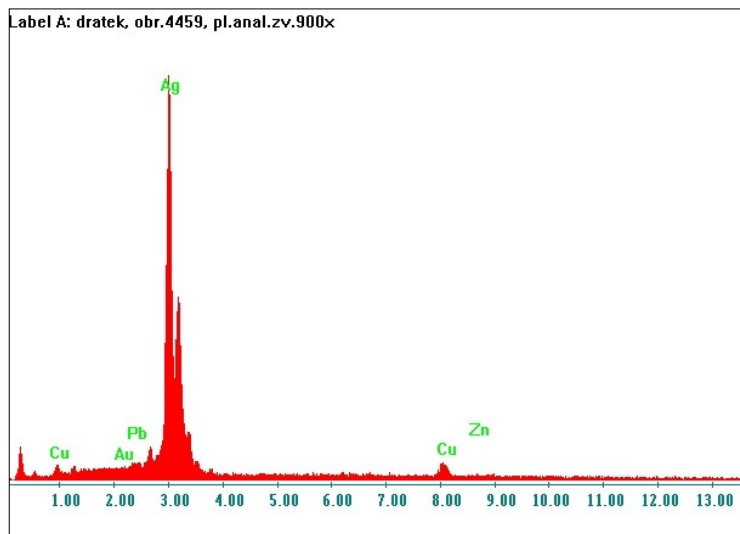


Litinové nádobí



Instrumentální metody analýzy

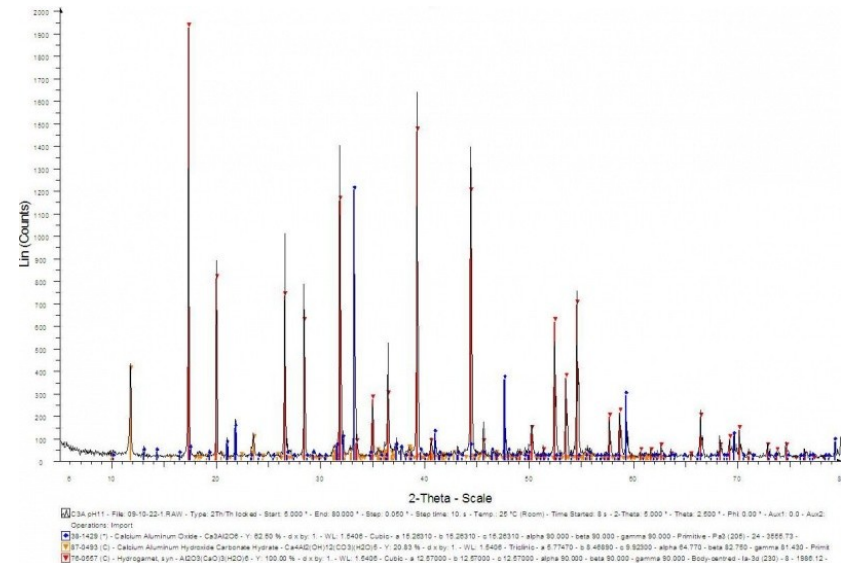
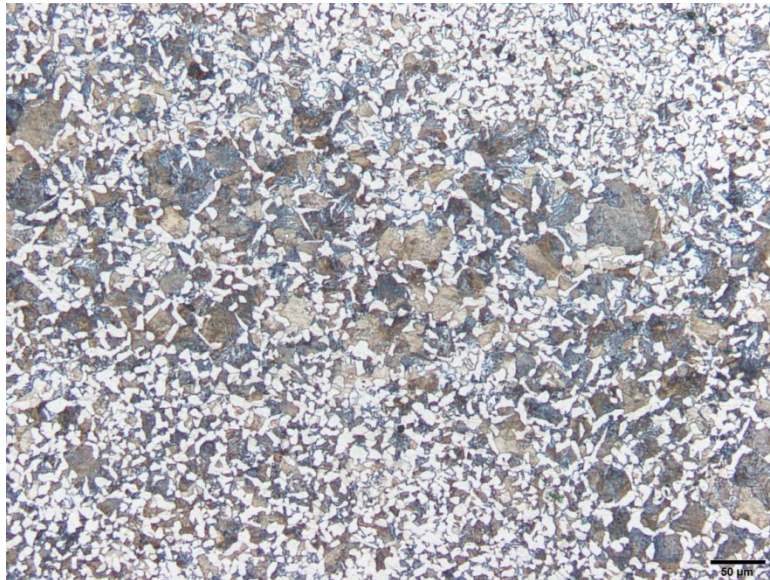
- Elementární analýzy – chemické složení prvků (např. XRF – neinvazivní rentgen-fluorescenční spektrometrie, SEM-EDS tj. skenovací elektronová mikroskopie ve spojení s energiově disperzní spektrometrií (mikrosondou))



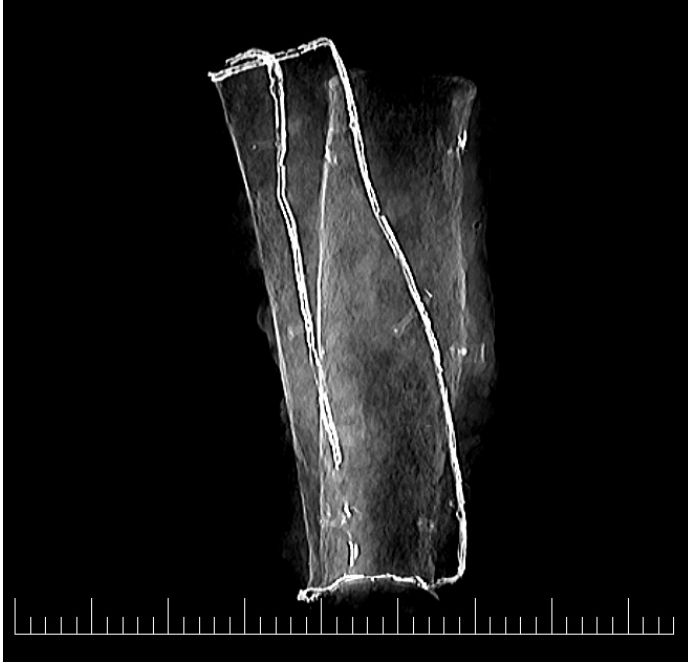
Element	Wt [%]
Ag	89,18
Cu	7,51
Pb	1,27
Zn	1,45
Au	0,59

Instrumentální metody analýzy

- Strukturní – fázová analýza (metalografie, RTG difrakce)



Tomografie



římské náholenice



Hustota kovů (g.cm-3)

(hmotnost na vzduchu) x (hustota kapaliny)

Hustota předmětu = $\frac{\text{(hmot. na vzduchu)} \times \text{(hustota kapaliny)}}{\text{(hmot. na vzduchu)} - \text{(hmot. v kapalině)}}$

Metal	Density at 20°C (g cm ⁻³)
aluminum	2.70
copper	8.96
gold	19.3
iron	7.87
lead	11.35
nickel	8.90
silver	10.5
tin	7.31
zinc	7.13

Voda – 0,998 g/cm³

Ethanol – 0,789 g/cm³

Magnetické vlastnosti

- Fe, Ni, Co – silně magnetické kovy

(některé slitiny těchto kovů mohou magnetické vlastnosti ztrácet např. 34Cu-66Ni (Monelův kov) zahřátím na vyšší teplotu)

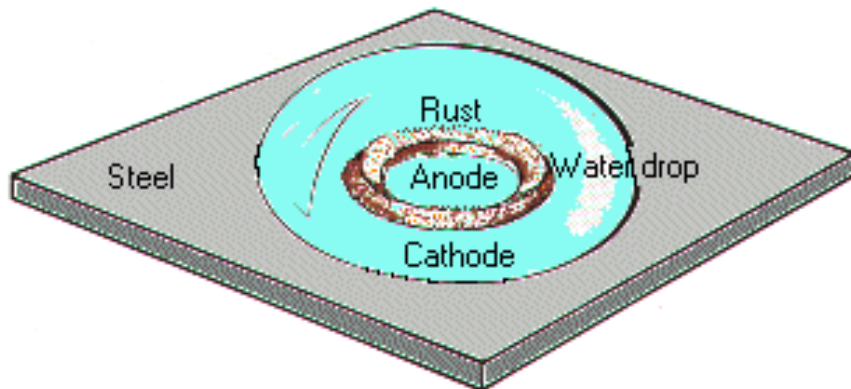
Korozní produkty železa (rez) jsou ale nemagnetické, kromě magnetitu Fe_2O_3 (oxid železnatoželezitý)

Většina neželezných kovů (kromě Ni, Co) jsou nemagnetickými! – lze jednoduše ověřit reakcí na magnet.

Nejčastější druhy poškození

- Mechanické poškození
 - poškrábání
 - deformace
- Fyzikálně - chemické poškození
 - Koroze: chemická a elektrochemická

Koroze kovů na příkladu železa v kapce vody



Oxidace:

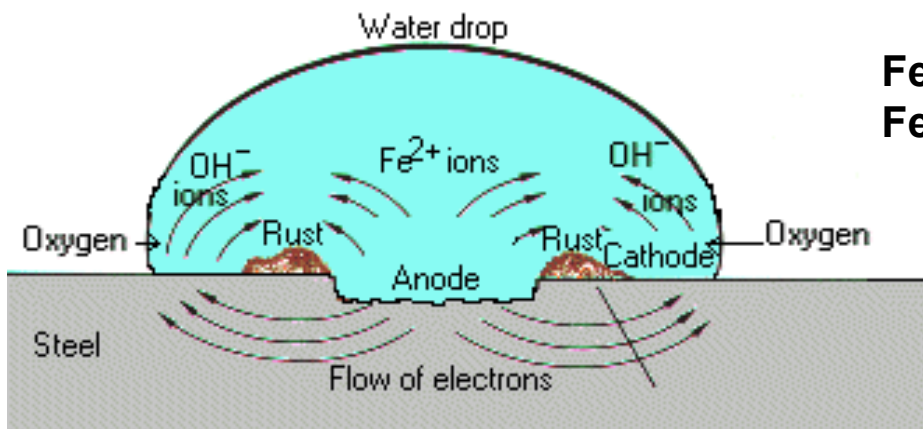
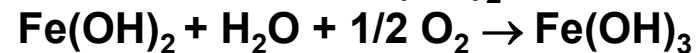
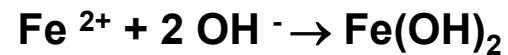
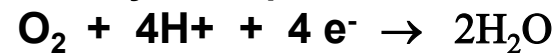


Redukce:

- v neutrálním prostředí (při kontaktu se vzdušnou atmosférou)



- v kyselém prostředí



Ochrana proti korozi

- Snížení relativní vlhkosti vzduchu (optimálně pod 60 % i méně)
- Udržovat stabilní teplotu cca 10 – 25 °C, zabránit poklesu teploty pod 0 °C
- Odstraňovat stimulatory koroze (chloridové soli, oxid siřičitý, ozón, oxidy dusíku, těkavé organické látky) – filtrací vzduchu, umístěním aktivního uhlí do vitrín nebo jiných chemisorpčních médií
- Používat vždy ochranné rukavice (zabránit kontaktu s lidským potem)
- Udržovat čistotu bez prachu
- Zabránit vzájemnému kontaktu kovů s různou ušlechtilostí

Literatura

- Kol. autorů: Konzervování a restaurování kovů – Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin, Technické muzeum v Brně, 2011
- Storage of Metals: CCI Notes 9/2, Canadian Conservation Institute, 1995
- Recognising of Active Corrosion, CCI Notes 9/1, Canadian Conservation Institute, 1997
- V. Ustohal: Kovy a slitiny, Moravské zemské muzeum, 1992

Otázky k opakování

- Zařadte chronologicky hlavní kovy z hlediska historie zpracování
- Jaké jsou základní skupiny rozdělení kovů?
- Jmenujte některé minerály/rudy, z kterých se kovy získávají.
- Jaké jsou charakteristické vlastnosti kovů?
- Jaké druhy slitin kovů znáte?
- Co je to metalurgie a metalografie?
- Popište základní technologie zpracování kovů.
- Které kovy jsou magnetické?
- Co je to koroze kovů a jakým způsobem můžeme zmírnit rizika korozního poškození?

Železo - ferrum Fe

Bod tání 1538 °C, měr. hmot. 7,85 g/cm³, barva bílá, magnetický kov (některé nerez oceli a korozní vrstvy železa jsou nemagnetické)

- Svářkové železo (do 0,1 % C), korozní vrstvy mohou mít struktura podobnou jako dřevo - lístkují se



- Ocel nekorodovat
šedou barvu

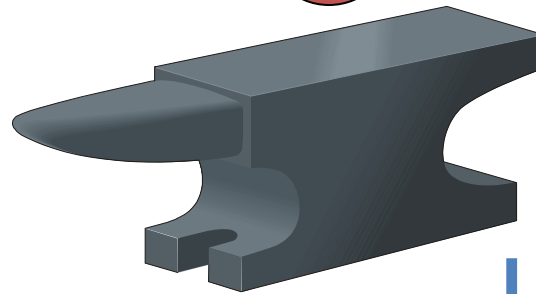
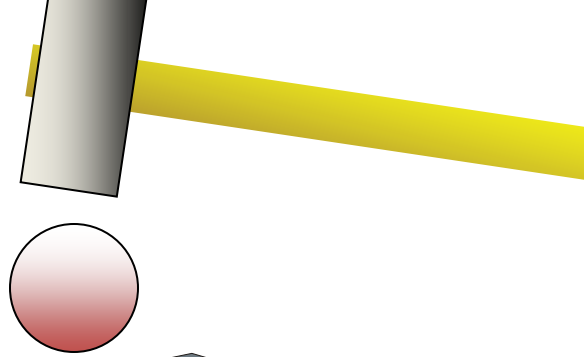


- Litina – šedo stříbřitá barva (pánev, kříže, nádobí,



- Korozivzdorná ocel (nerez ocel) – stříbrná barva (kuchyňské náčiní, dekorativní architekt. prvky, průmysl)

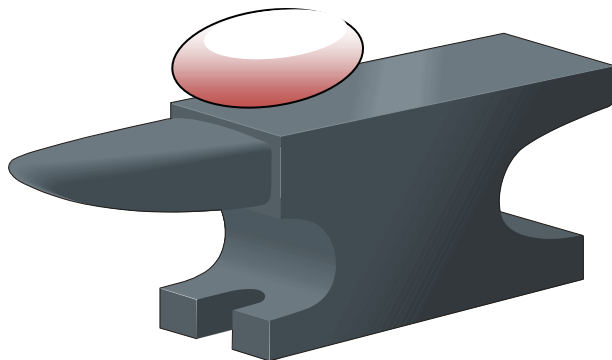




OCEL

(kujné železo) pod 2% C

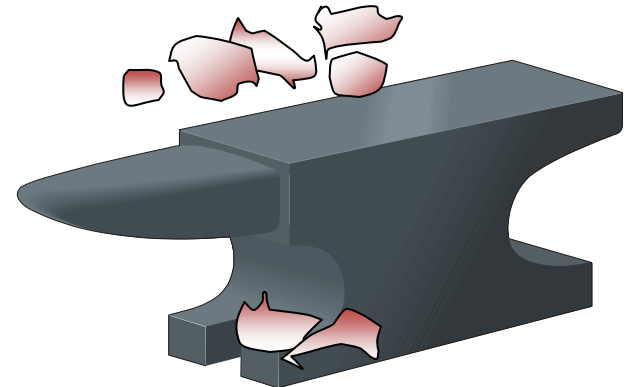
tvárné, kujné



LITINA

nad 2% C

pevná, tvrdá a křehká



Železo - ferrum Fe



Pomník Jana Palacha v Praze – Dům syna (nerez ocel)
a Dům matky (patinující ocel - Corten)

Historie zpracování železa

- v ryzí formě se téměř nevyskytuje (pouze meteority – siderit, slitina železa a niklu = meteorické železo);
- záměrná výroba – kolem roku 2000 př. n. l. v Anatólii, Blízký východ (nejprve luxusní předměty – zdobené dýky)
- Tutanchamonova hrobka (pol. 14. stol. př. n. l.) – železné předměty (dýky z meteorického železa)
- od 9. stol. př. n. l. výzbroj asyrské armády (dle písemných pramenů – hliněné tabulky)
- postupně rozšíření do Řecka a dál na západ



Železná dýka se zlatou rukojetí, naleziště Alaca Höyük, Turecko – Muzeum v Ankaře; 2350 – 2150 BC)



Tutanchamonova dýka z meteorického železa (Fe + Ni + Co) zdobená zlatou pochvou a rukojetí, Egyptské muzeum v Káhiře, cca pol. 14. stol. BC)

Historie zpracování železa

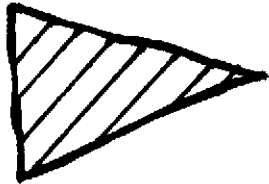
- ve středomoří na ostrově Elba – etruská civilizace (od 9. st. př. n. l.) – šachtová pec cca 120 cm
- hlavní rozvoj zpracování železa v Evropě – starší doba železná (**halštat**, 7. st. př. n. l. – 450 př. n. l. podle hornorakouského města Hallstatt; mladší doba železná – **laténské období**, 450 př. n. l. - poč. našeho letopočtu podle keltské stanice La Tène u Neuschatelského jezera ve Švýcarsku)
- postupně nástup keltského železářství (Britské ostrovy, pevninská Evropa) – zbraně, výstroj, nástroje, šperky
- na našem území - 400 př.n.l. – Keltové (šachtová pec se zahloubenou nístějí), kolem Prahy, Moravský kras
- slovanské etnikum – 6. stol. n.l. – želechovická pec (u Uničova)

Železný meč, bronzová pochva, villanovská kultura – základ Etrusků

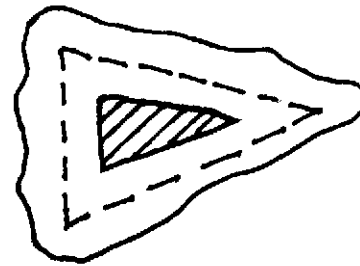


Koroze železa

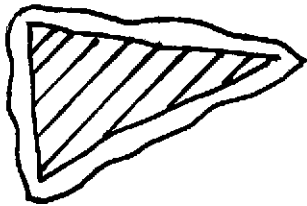
- Rozsah koroze



povrchová koroze



objemné korozní produkty -
velmi slabé kovové jádro; **tvar**
předmětu je tvořen korozními
produkty!



korozní produkty + kovové jádro zachované

Rozsah koroze



Půdní koroze
archeologický
nález



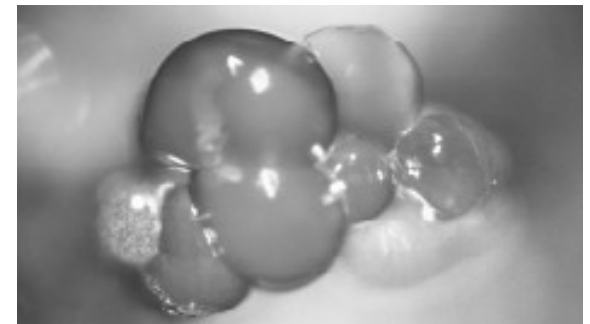
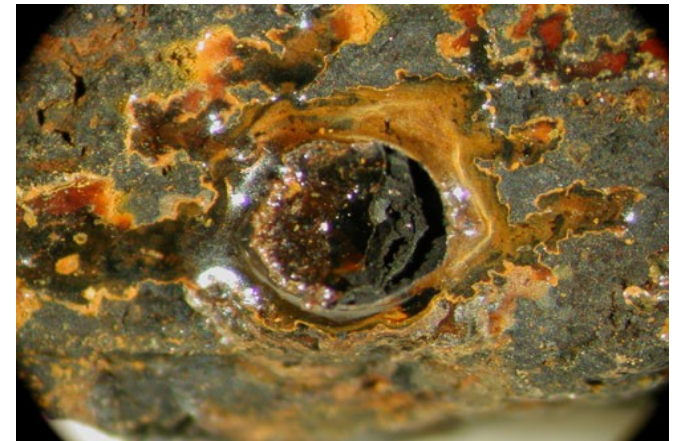
Slabé
vrstvy rzi
vlivem
lokálního
znečištění
povrchu



Objemné korozní vrstvy vlivem
zvýšené vlhkosti

Aktivní chloridová koroze – tzv. „pocení/slzení (sweating/weeping) kovu“

Chloridové soli na povrchu ve formě žluto-hnědých kapiček, po vyschnutí - puchýře



Čištění povrchu



Konzervace železa

- **Průzkum**

- dochovalo se kovové jádro? Pomáhá reakce na magnet, rentgenologický průzkum
- stanovit rozsah odstranění korozních vrstev (kde je původní povrch předmětu?) – **odstranění korozních produktů nebo zachování korozních produktů?**
- Určit dochované zbytky jiných kovů, ale i otisků mineralizovaných organických materiálů !

- **Metody čištění**

- mechanicky (broušení, otryskávání)
- fyzikálně - laser
- chemicky (odrezovací lázeň na bázi kys. fosforečné) – na železo se již příliš nepoužívá
- Elektrolyticky (elektrolytická redukce oxidů železa)

- **Stabilizace**

- nepřímá (kontrola RV, T, silikagel, vypařovací inhibitory, odstranění O₂)
- Tanátování (přeměňování rzi v černé tanáty železa)
- Desalinace korozních vrstev (tj. odsolení – v praxi většinou vymývání vodou rozpustných chloridových solí)

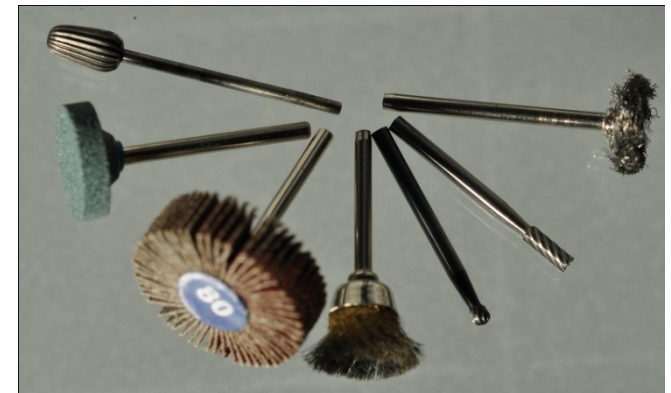
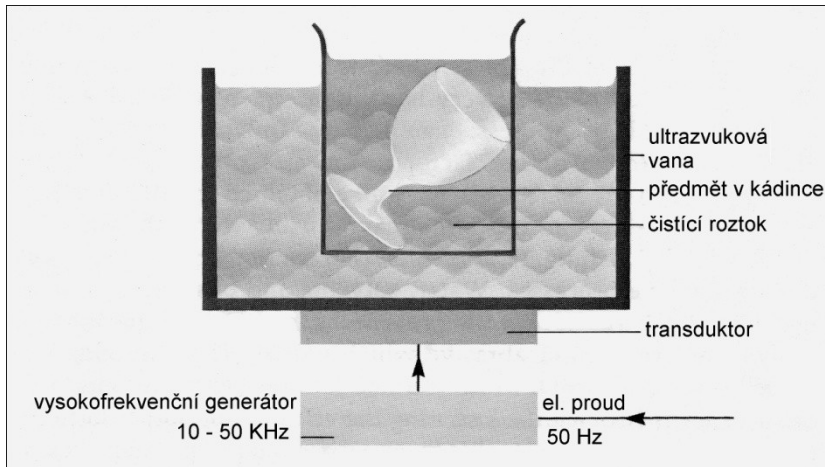
- **Povrchová úprava**

- Ochranná bariéra lakem, voskem (např. akrylátový lak Paraloid B72, přírodní včelí vosk, mikrokrystalický vosk Revax)

Detail povrchu čepele s fragmenty textilu



Mechanické čištění



Mikrotrýskávací zařízení –
Středočeské muzeum v Roztokách
u Prahy

Taniny v konzervaci kovů

- **Tanátování** - stabilizace rzi archeologických a historických železných předmětů



Barokní kříž, Muzeum Českého Krasu, dle A. Havlínové

Otázky

- Jmenujte základní druhy slitin železa s uhlíkem.
- Co je to svářkové železo?
- Jaké jsou rozdíly v mechanických vlastnostech oceli a litiny?
- Jak se projevuje tzv. aktivní koroze železa?
- Jmenujte základní fáze konzervování železných předmětů.
- Co je to tanátování?

Měď - cuprum Cu

- Bod tání 1083 °C, měr. hmot. 8,94 g/cm³, barva červená
- Vysoká tvárnost, houževnatost, výborné tepelné a elektrické vlastnosti, velmi dobrá odolnost proti korozi, nemagnetická
- zdobení - rytí, cizelování, zlacení, postříbření, inleje, email, patinování
- Druhy slitin Cu:
 1. Vysokomednaté slitiny (více než 96 % Cu), vlastnosti podobné čisté mědi
 - **Historické materiály: arsenová měď** – asi 2 % As (max. 7 %), zlepšení tvrdosti.
 2. Bronzy (slitiny Cu a dalších prvků – nejčastěji Sn)
 3. Mosazi (slitiny Cu a Zn)

Měď - historie

- Doba bronzová (3300 – 1000 př. N. l.)
 - Naše území (2100 – 700 př. n. l.):
 - Únětická kultura
 - Mohylová kultura
 - Kultura popelnicových polí



British Museum, Bronze Age, 1000-800 BC
From Cairn Morvah, Morvah, Cornwall, England

Bronzy

- Bronzy:
 - k tváření 8 - 10 % Sn - červeno-žlutý, dobře zpracovatelný za studena; kovací teploty 800 °C
 - K odlévání 10 -14% Sn (max. 10 – 20 % Sn)- žlutý, pevný a křehký, těžko zprac. za studena
 - 20 až 25 % Sn - šedá **zvonovina**
 - 30 % - bílá **zrcadlovina**
 - Červené bronzy Cu-Sn-Zn (Pb)
 - **umělecký bronz** na lití soch, (5-6% Sn, 6-6%Zn,5%Pb)
 - **dělovina** (10 % Sn, 2 % Zn)

Mosazi

- Mosazi k tváření cca 70 %Cu, kovací teploty 800 – 600°C
 - 10 - 15 % Zn - červený **tombak** (bižuterie), hudební nástroje (70 % Cu)
 - 28 až 36 % Zn - zlatá mosaz (šperky, ozdobné předměty)
- Mosazi k odlévání 58 – 63 % Cu (1-2 % Pb)
- Speciální mosazi:
 - Niklové mosazi (odolnost proti korozi, leštitelnost) – **alpaka** (pakfong, nepravé stříbro) 21 % Zn, 14 % Ni
- Tvrdé pájky
 - Mosazné 42-54 % Cu, T tání= 840-880°C
 - Stříbrné (Cu-Zn-Ag), T = 720°C
 - Niklové (Cu-Zn-Ni), T = 900°C





Měděné nádobí, Velká kuchyně, SZ
Hluboká n. Vltavou, NPÚ



Mosazná žardiniéra, SZ Hluboká n.
Vltavou, NPÚ



Fridrich Vilém I (Great Elector), vlevo bronzový odlitek stav z r. cca 1900 –
uprostřed galvanoplastika 1904 – vpravo bronzový odlitek , stav z r. 2004 , foto
Haber and Brander, Čištění kovů, TMB, 2016



Astrologické
mosazné hodiny,
British Museum,
1712



Mince, 2 st. L. n. L. British Museum



Alpaka, bílá
mosaz
Cu-Zn-Ni – bývá
postříbřená!

Bronzy



Socha Odvahy, markraběte Jošta,
r. 2015, Brno, autor Jaroslav Róna

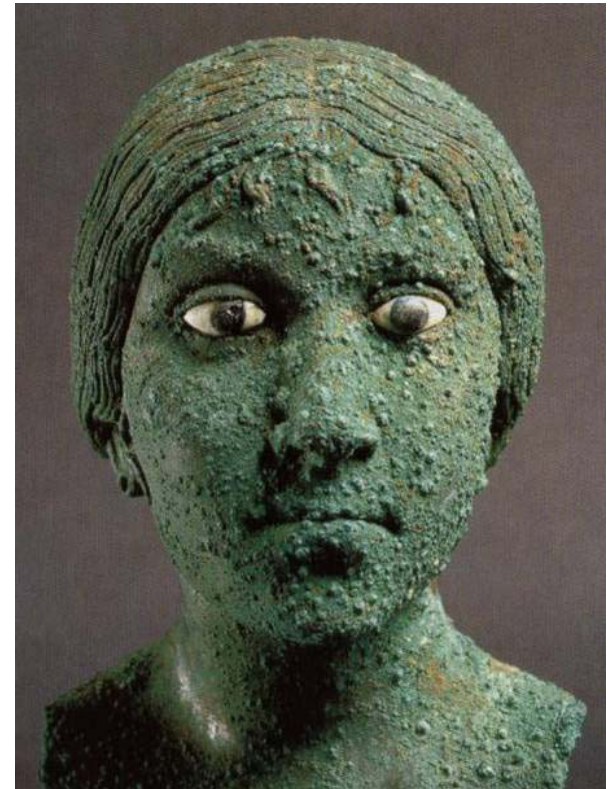


Koroze



Koroze mědi

- Ušlechtilá / neušlechtilá patina / nemoc bronzu



Koroze mědi

- Ušlechtilá patina



Josef, J., Čištění kovů, 2016: Příklad tzv. ušlechtilé patiny na bronzové brýlovité sponě archeologického původu. Západočeské muzeum v Plzni

Metody konzervace Cu

- **Průzkum**

- Průzkum chemického složení, technologie zpracování (např. zbytky pokovení);

- Pozor! Cu je toxická pro živé organismy - větší pravděpodobnost uchování fragmentů organ. látek v korozních vrstvách a okolí předmětu např. vláken, otisků kůže! – viz otisky lidské kůže v prstýnku

- **zachování nebo odstranění patiny ?**



*Bronzové sekyrky,
ušlechtilá patina,
Středočeské
muzeum v
Roztokách u Prahy,*



*Únětické bronzové prstýnky -
dochované otisky prstů*

Čištění

- **Mechanické čištění**

- Očištění povrchu včetně zachování patiny:
 - Srážená křída, mletá pemza
 - Ultrazvuk, jemné otryskávání (balotina, mleté ořechové skořápky, plastová drť)
 - laser
- Vodní parsek (objekty v exteriéru, odstranění korozních produktů)

- **Chemické čištění**

- Odstranění patiny (ponor, lokálně – tampony, pastami)
 - Komplexon 3 tzv. Chelaton III (5 – 10%) – sodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), pomalu rozpouští korozní vrstvy - musí se reakce ale kontrolovat!
 - Oplach ve vyměňované destilované vodě (následně etylalkohol)

- Sušení: 80 – 90 °C, 4 – 5 hod.; horký vzduch; infralampy, - u slitin mědi pozor na vytváření okují za vyšších teplot!

Čištění



The Lamp with Erotes from Vani, 250 – 100 BC, Turecko,
<https://www.youtube.com/watch?v=WSLad3lN6Jc>

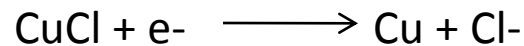
Zlacení bronzu



Josef, J., Čištění kovů, 2016 : Zlacený bronzový lustr. Zlacení u takového typu lustru bylo v době jeho výroby celkem běžné. Na povrchu před konzervací jsou patrné, vedle běžných nečistot, oxidační produkty podkladového kovu. Během čištění je nutné rozlišovat povrchy zlacené na lesk a mat, aby nedošlo k nežádoucímu vyleštění matových ploch. NPÚ. Foto: T. Joudová

Stabilizace korozních produktů

- nepřímá (kontrola RV, T, silikagel, vypařovací inhibitory, odstranění O₂)
- Inhibitor benzotriazol - BTA (3 % v etylalkoholu, 1 -3 dny) - pozor karcinogenní, toxická látka !
- Vyluhování v destilované vodě (ultrazvuk) – málo efektivní
- elektrolyticky - stabilizace nemoci bronzu (5 % seskviuhličitan sodný Na₃H(CO₃)₂ /NaHCO₃ . Na₂CO₃/; E_K = - 0,1 V) – dochází k redukci chloridů mědi na oxid mědný nebo měď



Povrchová úprava

- Konzervační prostředky
 - Laky + BTA (Paraloid B72, B44, Veropal KP 709);
 - Incralac (vč. BTA)
 - Mikrokrystalické vosky (Revax, KRNB)
 - Včelí vosk
 - Silikonové oleje (Lukoil) – pohyblivé části

Povrchová úprava



Jan Žižka – Vítkov, restaurováno
Houska/Douda, 2011

Otázky

- Jmenujte základní slitiny mědi.
- Co je to alpaka?
- Rozlište ušlechtilou a divokou patinu slitin mědi.
- Popište poškození zv. nemoc bronzu.
- Jaké znáte metody čištění předmětů z mědi?
- Jaké inhibitory mědi znáte?

Zlato – aurum Au



- Velmi tvárný žlutý kov, vynikající chemická odolnost na vzduchu i v chemikáliích, teplota tání 1063°C
- Většinou se používá jako slitina s Ag, Ag, Cu, Ni, Pt, Pd
- Čistota (ryzost) – např. 585/1000 tj. 58,5 % ryzího zlata; karáty (1 karát – 41,66/1000 tj. 0,04166 g Au/ 1 g slitiny)
 - Ryzí zlato – 24 karátů
 - Běžně pro šperky 585/1000 (14 karátů), slitina Au-Ag-Cu; šperky na zakázku 18 kt. (cca 75 % Au), dentální lékařství, elektrické kontakty (22 kt.cca 90 % Au)
 - Legováním se mění barva slitiny:
 - Ternární diagram slitiny Au-Ag-Cu
 - Bílé zlato Au-Ni-Cu nebo Au-Ni-Pd (levnější náhrada platiny)
- Technicky zdobení
 - Tepání, rytí, cizelování (gravírování), matování, patinování, email, vsazování drahých kamenů a organolytů

Zlato - historie



The Blessington lunula, 2400 – 2000 BC – doba bronzová, Irsko – Blessington, The British Museum


















Část zlaté náušnice, doba římská, 2. stol. BC, The British Museum



Zlatý gombík, 9. stol., Velká Morava, Mikulčice

Značení – české současné puncovní značky dle Puncovního úřadu

ZLATO						
ryzost	999/1000	986/1000	900/1000	750/1000	585/1000	
STŘÍBRO						
ryzost	999/1000	959/1000	925/1000	900/1000	835/1000	800/1000
PLATINA						
ryzost	999/1000	950/1000	900/1000	850/1000	800/1000	

Součástí značení je též identifikační značka výrobní nebo odpovědnostní (obchodník) – pomáhají najít autora nebo původ výrobku.

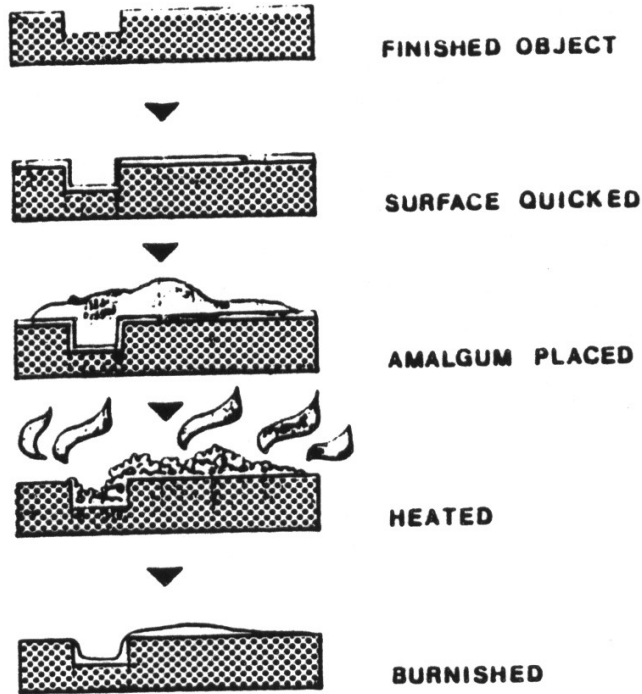


Hlava čejky – 14kt. Zlato, platná značka do r. 1993

Povrchové zlacení

- Plátkové zlacení
- Žárové zlacení (amalgám Au)
- Galvanické zlacení
- Práškovým zlatem
- Náhražky – tzv. dublé (mosaz svárově plátovaná Au),

Zlacení - žárové



Fire Gilding



Koroze zlata

- Stabilní kov za všech běžných podmínek (rozpouští se v kyanidech, lučavce královské a rtuti)
- Ve slitinách s nižší ryzostí Au klesá jeho korozní odolnost (koroze zejména Ag, Cu)
- Ztráta lesku, tmavnutí – reakcí se sírou (hlavně slitiny Au-Ag)

Průzkum

- Materiál – složení slitiny, puncovní značky, pokovení, pájky, minerály, organické materiály:
 - Zkouška ryzosti na bulžníku, XRF
 - Určení minerálů – barva, zkouška tvrdosti (Mohsova stupnice tvrdosti minerálů) – např. ametyst, topas, diamand
 - Organické materiály (tzv. organolyty: perla, korál/jantar,...)
 - Syntetické materiály (imitace drahých kamenů)
 - Kameny lepené z několika minerálů (dublety, triplety – např. křišťál-lepidlo-smaragd)
- Rozsah poškození, předešlé zásahy

Konzervace;

- Přeleštění hadříkem, popř. zlatnickou utěrkou
- Odmaštění – ethanol, benzin, aceton ...
 - Nelze použít u zdobení organickými materiály (např. jantar, želvovina, slonovina), studenými emaily, celuloidem, některých imitací drahých kamenů, smaragdů...
 - U zdobení emaily a kameny s prasklinami nepoužívat ultrazvuk !
- Odstranění korozních produktů
 - U slitin s nízkou ryzostí Au: 10 - 20 % kys. citronové, octové, Chelaton III (většina org. materiálů a některé minerály jsou citlivé na kyseliny)
 - Oplach destilovanou vodou, vysušení 60 – 80 °C, 3 – 4 hod. (pozor na minerály!)
- Leštění, konzervace
 - Slitiny zlata nízké ryzosti – obdobně jako Cu (např. Paraloid B72, BTA v ethanolu)

Stříbro - argentum Ag

- Bod tání 960°C, měr. hmot. 10,5 g/cm³, barva bílá
- Velmi tvárné, vynikající elektrická vodivost, pevnost a tvrdost čistého Ag nízká (ve slitinách se zlepšuje)
- Na vzduchu neoxiduje, po čase reaguje se sirnými sloučeninami – Ag₂S
- Slitiny:
 - **Ag – Cu:**
 - ryzost stříbra (obsah stříbra ve slitině Ag + Cu), dříve – 1 lot = 62,5/1000:
 - č.1 - 959/1000 (britská norma „Britannia“ tj. 95,8 % Ag, r. 1697 - 1720)
 - č.2 - 925/1000 (Šterlinková norma - „Sterling Silver“ tj. 92,5 % Ag, od r. 1720)
 - č.3 - 900/1000
 - **Stříbrné pájky: Ag-Cu-Zn (Ni, Sn)**
 - Pevné, houževnaté spoje, s dobrou el. vodivostí; pájení slitin Cu, Ni, ocelí
 - **Náhražka** – alpaka (pakfong, nové stříbro): Cu-Zn-Ni (obecně - bílé mosazi; v zahraničí - German Silver, argentan, Nickle-Silver ...), bývá postříbřená

Postříbření

- postříbření
 - *základový kov:*
 - měď a její slitiny
 - železo
 - pod galvanické pokovení - kov Britannia (Britannia Metal) - slitina Sn + Cu + Sb
označ. EPBM ; slitina Ag + Ni - označ. EPNS
 - alpaka
 - *metody postříbření*
 - plátování
 - Sheffield Plate (r. 1743 - 1830)
 - Elektrochemicky (bezproudově v pokovovacích lázních)
 - galvanicky (od pol. 19. stol.)
- techniky zdobení -
 - Rytí (gilošování – strojové rytí), cizelování, gravírování – rytí ozdob, matování, patinování, zlacení, niello, email



Stříbro v muzejních sbírkách

- Vázy, svícny, stolní soupravy, zapalovače, pudřenky, šperky, atd.
- Liturgické předměty
- Výrobky jsou označovány výrobními značkami a číslem ryzosti



*Scheffieldské stříbro,
Encyklopedie starožitností,
1995*

Alpaka

- Cu-Ni-Zn



Koroze stříbra

- Černání stříbra vlivem sirovodíku- Ag_2S
- Kontaminace povrchu chloridy – AgCl
- Vysoká relativní vlhkost, slitiny Ag-Cu
 - zelené korozní produkty
- Archeologické nálezy – interkrystalická koroze, zkřehnutí Ag (segregace mědi na hranicích zrn, které přednostně korodují)



Koroze na povrchu stříbrného kalichu vlivem kontaktu s lidským potem, dle D. Perlík

Koroze – černání stříbra



Stříbrný pohár, r. 1607,
Moravská galerie



Zlacené stříbro, 16. stol.,
MG

Průzkum

- Složení materiálu – puncovní značky, zkouška ryzosti, určení chemického složení XRF
- Určení technicky postříbření, zlacení; typy uzávěrů, spojů – pozor na ocelové pružinky!
- Zdobící a výrobní techniky – niello, filligrán, drahé kameny, organické materiály, apod. – dutiny, spoje.
- Rozsah poškození, předešlé zásahy, historie použití předmětu (stopy čištění – oleje, vosky, čisticí pasty apod.)

Čištění stříbra

- Odstranění mastnoty, mechanických nečistot
 - Destilovaná voda s neionogenním tenzidem
 - Organická rozpouštědla (ethylalkohol, aceton, benzin,)
 - Vysušení
- Mechanické odstraňování korozních produktů
 - Srážená křída (srážený CaCO_3) s čpavkovou vodou (pomocí štětinových kartáčků)
 - Omytí destilovanou vodou (ultrazvuk)
 - Vysušení 90°C
- Chemické čištění (výjimečně)
 - 10% kys. citronová
 - 5 – 10% Chelaton III (odstranění korozních produktů)
- Elektrochemické
 - Galvanický kontakt Ag s neušlechtilým kovem (Al, Zn), 20% NaCO_3
$$\text{Al} + 3\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Ag}$$



Předmět po čištění



Kalich, Moravská galerie



Brož, Židovské muzeum v Praze

Povrchová úprava

- Pasivace
 - 15-20% dusitan sodný (ponor cca 30 min.)
 - Opakovaný oplach dest. vodou
- Konzervace
 - Lakem Paraloid B72, Veropal KP 709
 - Bělený včelí vosk (pohyblivé části – řetízky)

[https://www.youtube.com/watch?v= W53dgFZVig](https://www.youtube.com/watch?v=W53dgFZVig)
(odkaz – výroba sousoší sv. Vojtěcha do katedrály sv. Víta, 2018)

Rizikové faktory pro Ag

- materiály obsahující sloučeniny síry (např. vlna, plst', guma vulkanizovaná sírou – latex rukavice)
- chloridy
- lidský pot

Otázky

- Jmenujte základní vlastnosti zlata a stříbra. Jakým způsobem se mění tyto vlastnosti ve slitinách?
- Kolik % mědi obsahuje binární slitina zlata o ryzosti 18 Kt. (750/1000)?
- Jaké postupy zlacení znáte?
- Jaké postupy čištění stříbra od černé sulfidové vrstvy znáte?
- Jmenujte hlavní korozní rizika pro stříbro.

Cín – Stannum, Sn

- Měkký bílý kov, teplota tání 232 °C, vysoká teplota varu 2600 °C, dobrá korozní odolnost, nízká toxicita, tvárný kov; v přírodě se vykytuje v rudách – cínovec, kasiterit SnO_2
- Sn patří k nejstarším známým kovům: výroba bronzu (doba bronzová), cínování železa (doba železná), ve středověku - nářadí, talíře, konve, církevní předměty
- Slitiny Sn – Pb:
 - Tvrdé cíny („old pewter“ 80 % Sn + 10-20 % Pb) : výroba cínového nádobí - později ve středověku – předepsané poměry olova pro kuchyňské náčiní 1:10 (cínové výrobky byly označovány značkami)
 - Výroba varhanních píšťal (80 % Sn)
 - Liteřina Pb-Sn-Sb (odlévání tiskařských liter)
 - Moderní slitiny Sn-Sb (Sn-Cu-Bi); „modern pewter“
- Pigment, žlutý: mozaikové zlato SnS_2
(musivní zlato)

Cínovaná měděná spona
opasku, doba železná,
British Museum



Cín - historie



The Sutton Hoo Helmet, železo, cínovaná měď, zdobená rytím, poč. 7. stol., British Museum



Meč Tiberia, zlacená a cínovaná bronzová pochva meče, Římská doba, British Museum

Cín - značky

Cínový talíř ze sbírky Muzea
Komenského v Přerově



Václav Timoteus Eisdorf,
pražský cínař, pol. 18. stol.



C 78

Václav Timoteus Eisdorf,
Praha, 1750–1778.

Cínování

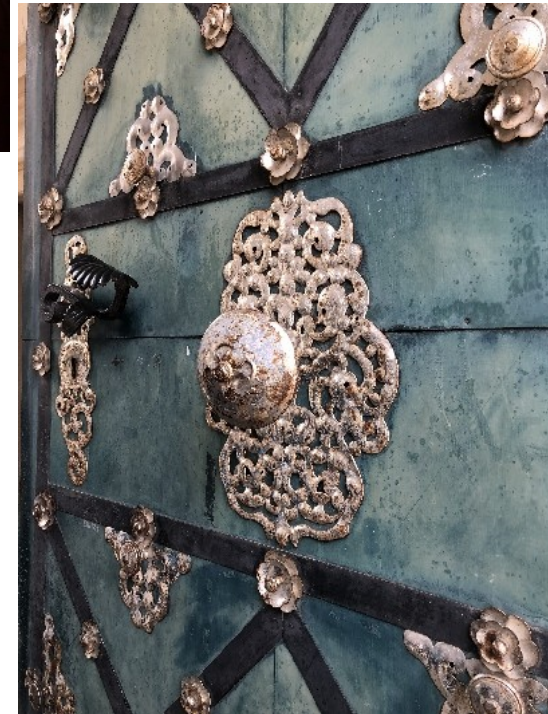
- Amalgámy cínu – reflexní vrstvy na skle –zrcadla (od 16. stol. do poč. 20 stol., počátky již od r. 1300 - Benátčané)

Zrcadlo v Čínském salónu, SZ lednice, degradovaná vrstva cínového zrcadla s malbou



- Cínování na železo, měď, litinu (roztíráním zahřátého cínu na povrchu, ponořením v roztaveném cínu, amalgám cínu, elektrochemicky/elektrolyticky)

*Kování dveří, cínované železo,
Dietrichsteinská hrobka, Mikulov, 2018*



Koroze

Vybrané sloučeniny:

- Oxid cínatý SnO (romarchit) – černý
- Oxid cíničitý SnO_2 (kassiterit) – bílý
- Sulfid cínatý SnS (herzenbergit) – černý



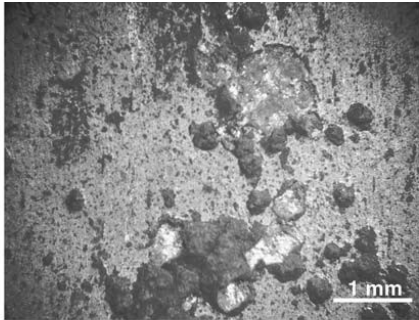
Cínová konvice, rest. V. Němec



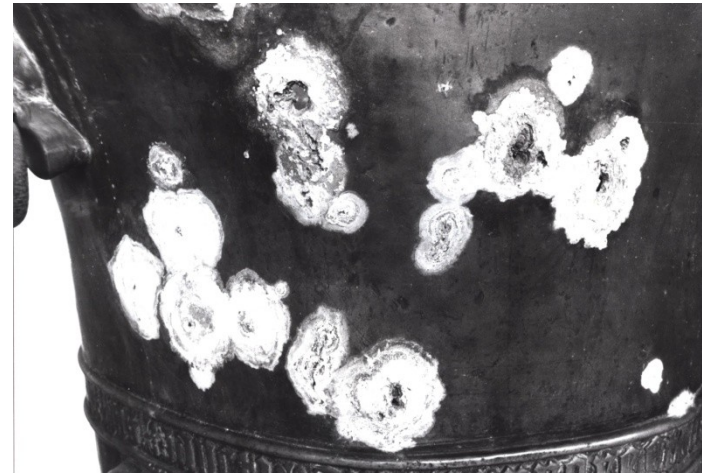
Detail poškození varhanních píšťal, rest. D. Michek, 2018

Cínový mor/

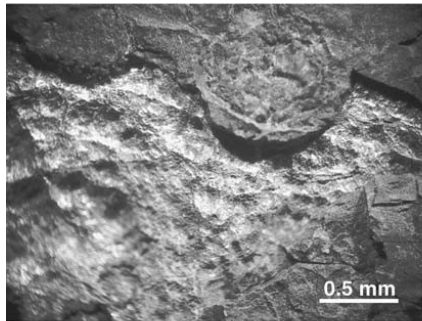
- Fázová přeměna β -Sn \rightarrow α -Sn teoreticky při $T = 13,2^\circ\text{C}$; prakticky je nutné dosáhnou $T < 0^\circ\text{C}$ (pod -40°C) ... vředovité práškovité útvary (nejedná se o korozi, ale polymorfní přeměnu)



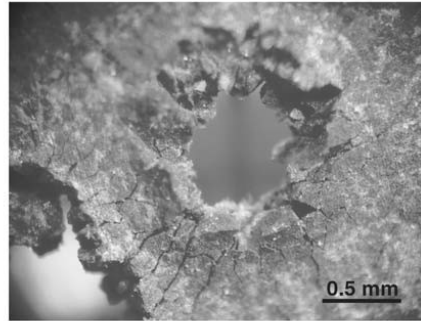
(a)



*Detail cínového moru,
křtitelnice, foto Eisler*



(b)



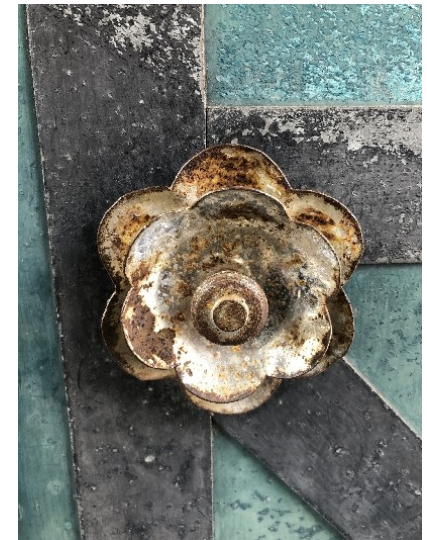
(c)

Morfologické znaky degradace cínových varhanních píšťal – způsobené korozními ději (působení vlhkosti, kyselých složek ze dřeva), Chiavari: Deterioration of tin rich organ pipes, 2006

Konzervace

- Zachování stabilní patiny:
 - oplach v dest. vodě s neionogenním tenzidem, vysušení
- Lokální koroze (vrstvy SnO + SnO₂) – brusná pasta (cínový prach + mletá pemza + voda)
- Odstranění hrubých nečistot, korozních produktů
 - 3-5% Chelaton III
 - Elektrolytická redukce v 5% NaOH , proudová hustota 100 mA/dm²
- Pocínované vrstvy na železe (při porušení povlaku vzniká galvanická koroze mezi Fe a Sn) – stabilizace tanátem, fixace lakem

Stabilní patina na
cínové nádobě



Koroze železa na cínované nádobě a kování

Povrchová úprava

- Patinování
- Pasivace (alkalický roztok chromanu draselného)
- Včelí vosk (nanášení na zahřáté předměty)

*Mešní konvička z 1. pol. 18.
stol, restaurátorská zpráva
SUPŠ VOŠ Turnov*



Olovo - plumbum Pb

- Bod tání 327 °C, měr. hmot. 11,34 g/cm³, barva modro-šedá
- Těžký, velice měkký kov, vysoká toxicita, pohlcuje RTG záření
- slitiny olova s cínem
 - 25 - 50 % Pb (antika)
 - pod 25 % Pb (středověk)
 - 63 % Sn - **měkké pájky** (bod tání 183°C)
 - Sn + Sb – liteřina (tiskařské litery)
 - Sn + Cu + Sb (moderní slitiny cínu), výroba akumulátorů, plášťů kabelů, střeliva
 - Ocelový plech potažený Pb-Sn – matový bílý plech, ternový kov (Terne Metal), výroba střešní krytiny

Předměty ze slitiny olova



Olověný sarkofág, 2. – 3. st. AD,
Metropolitan Museum



Olověná bula, r. 1305,
premonstrátský klášter Panny
Marie v Litomyšli
http://www.soupispamatek.com/okres_litomysl/fotografie/litomysl/litomysl_premonstr_klast_er.htm

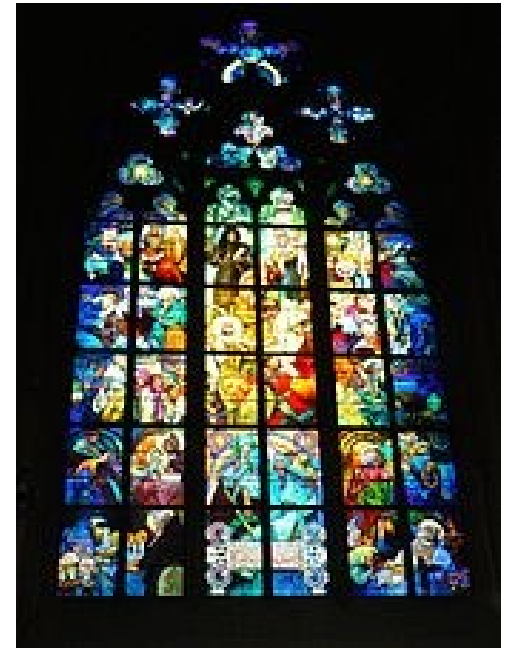
Olověná socha, SZ
Lednice



Předměty z olova



Socha Neptuna, 17. stol., zlacené olovo, Verslailles



Olověné spoje vitráží (wikipedia)



Suřík-minium, oxid olovnato-olovičitý, pigment, antikoroziční povrchová úprava (wikipedia)

Koroze

- Koroduje v měkké, destilované vodě (rozpuštěné plyny O_2 , CO_2)
- vlivem organických kyselin (octová, mravenčí) – aktivní koroze

*Olověná kulka z období
napoleonských válek*



Korozní produkty

- Vybrané korozní produkty
 - PbO – (lithargit) světlé hnědý
 - Pb_3O_4 – minium, suřík – červený
 - $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ – bílý, zásaditý uhličitan olovnatý (hydrocerusit, cerusa, olovnatá běloba)
 - PbCl_2 – cotunit, bílý
 - PbS – galenit, černý, anaerobní koroze

Konzervace olova

- **Průzkum**
 - Neutronografie
 - Hmotnostní spektrometrie (izotopy olova)
- **Metody čištění**
 - Miktotryskání
 - Ultrazvuk
 - 5-10% Chelaton III
 - HCl (1:10), 10% octan olovnatý při 60°C – diskutabilní, může naleptávat povrch kovu
 - elektrolytická redukce korozních produktů
- **Stabilizace**
 - nepřímá (kontrola RV, T, silikagel, odstranění organických látek)
 - elektrolytická redukce

Povrchová úprava

- **Pasivace**

- Kyselina sírová (pH 3 – 3,5)
- Dekanoát sodný ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$)

- **Konzervace**

- lakem (např. Paraloid B72)
- voskem (např. včelí vosk)

Otázky

- Jmenujte základní vlastnosti a slitiny cínu a olova.
- Jaké postupy cínování znáte?
- Co je to cínový mor a jak mu lze předcházet?
- Jaké jsou základní postupy konzervace předmětů z cínu?
- Jaká jsou hlavní rizika poškození olova?
- S jakými olověnými předměty se můžete setkat v muzeích?