

# **Základy muzejní konzervace KOVY**

Ing. Alena Selucká

Technické muzeum v Brně, Purkyňova 105, 612 00 Brno

tel.: 541 421 452

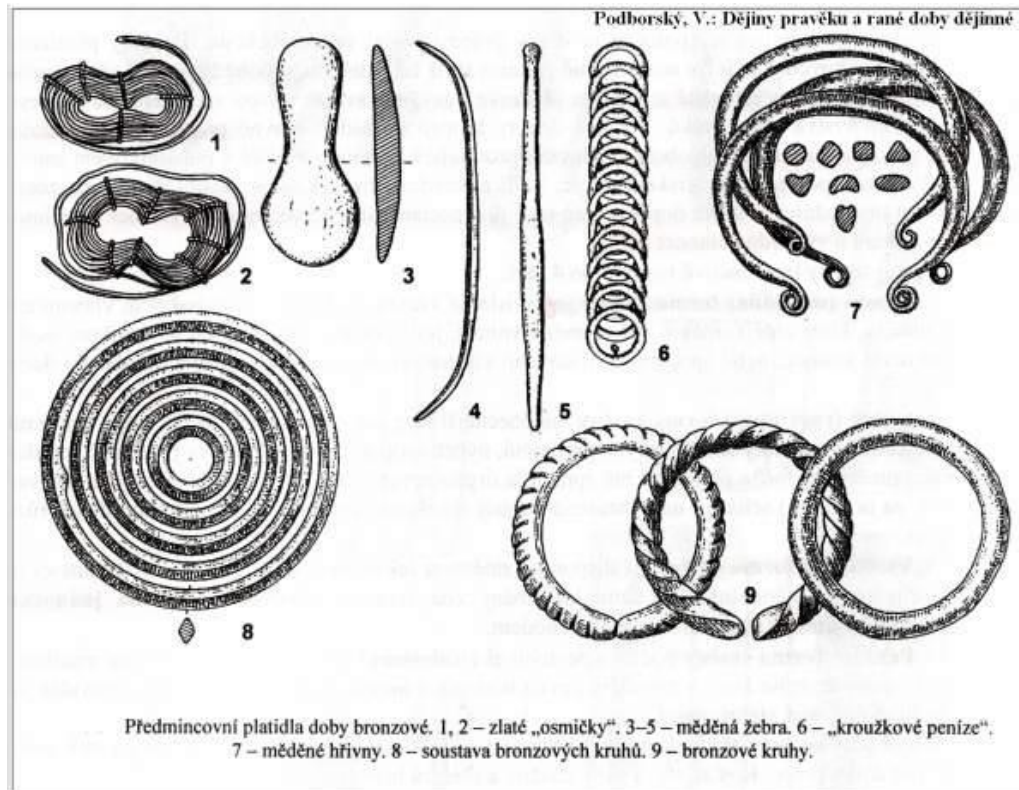
e-mail:[selucka@technicalmuseum.cz](mailto:selucka@technicalmuseum.cz)

# 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

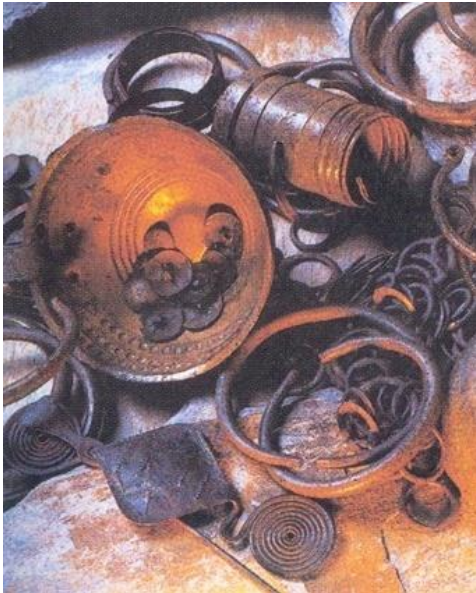
- Eneolit (pozdní doba kamenná, doba měděná), 4400/4300 - 2300/2200 př. Kr.



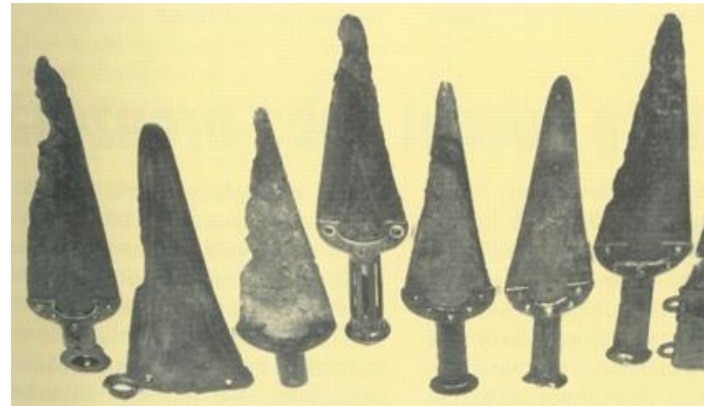
# Doba bronzová

## 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

# 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)

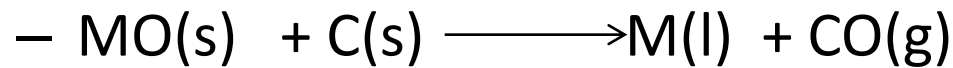
- **Podle stálosti na vzduchu:**

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



# Získávání kovů z rud

- Tavení rud

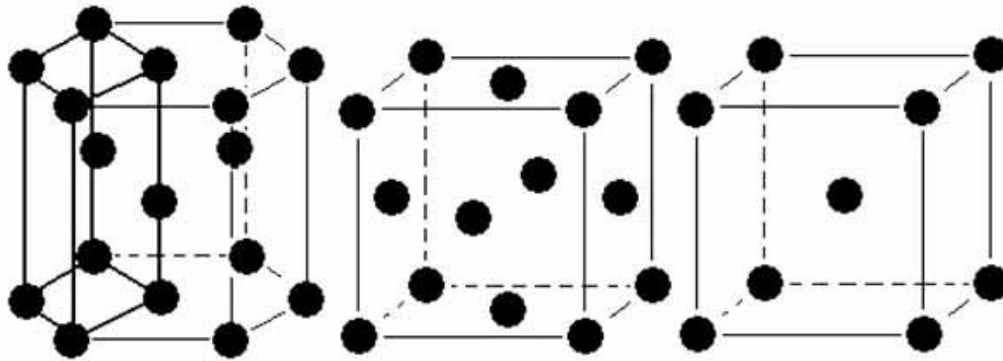


Metal	Mineral	Chemical formula
aluminum	gibbsite	$\text{Al(OH)}_3$
copper	chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$
gold	(native)	Au
iron	hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
lead	galena	$\text{PbS}$
nickel	pentlandite	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$
silver	argentite	$\text{Ag}_2\text{S}$
tin	cassiterite	$\text{SnO}_2$
zinc	smithsonite	$\text{ZnCO}_3$

# 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



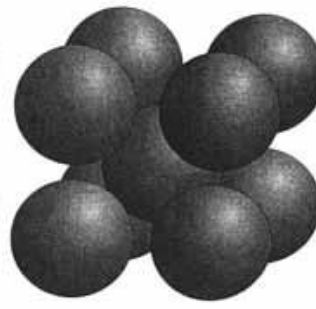
a

Hexagonal  
(Zn, Cd, Ti)



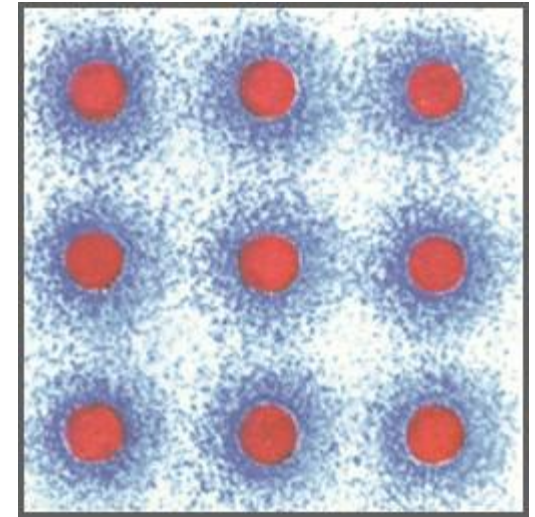
b

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



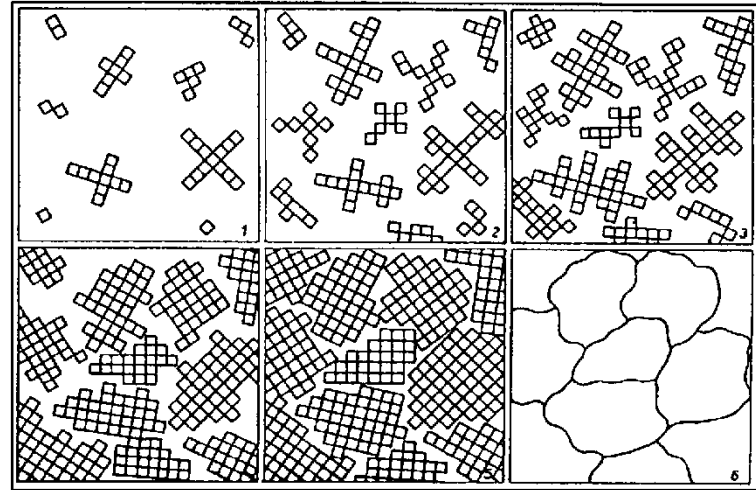
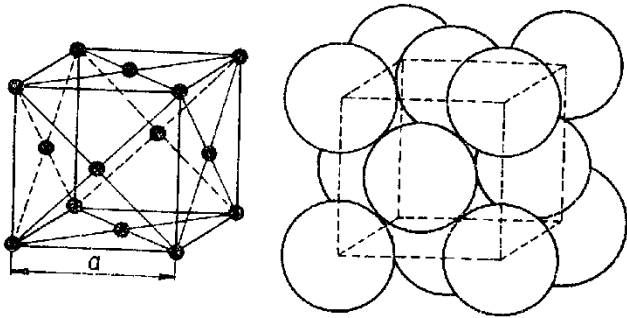
c

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

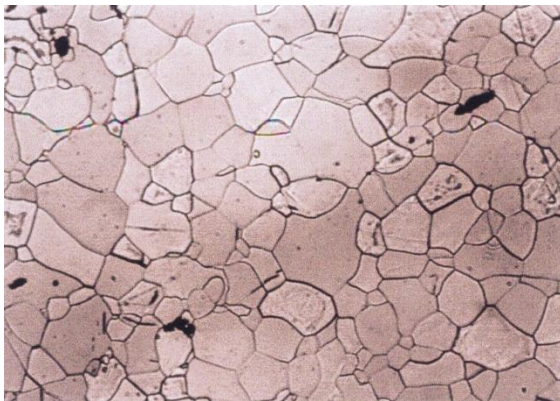


Elektronový mrak –  
kovová vazba

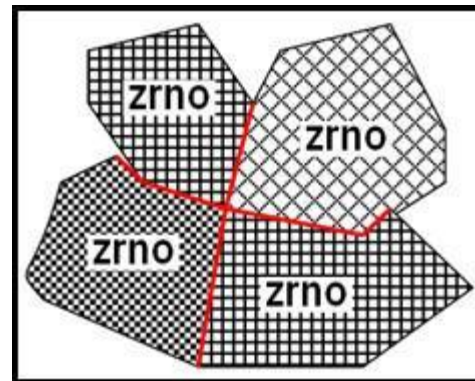
# Mikrostruktura kovů



*růst krystalů z taveniny kovu*



*feritická struktura - nízkouhlíkové  
svářkové železo*

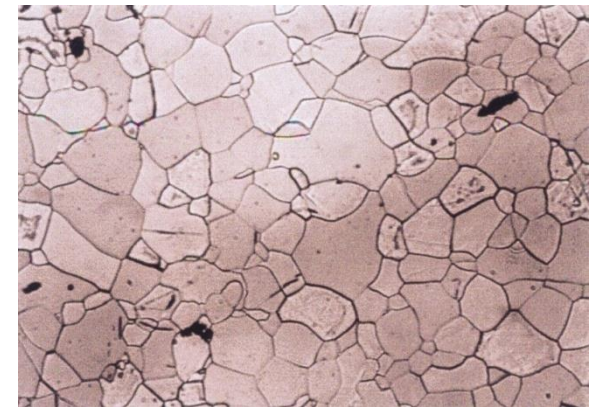
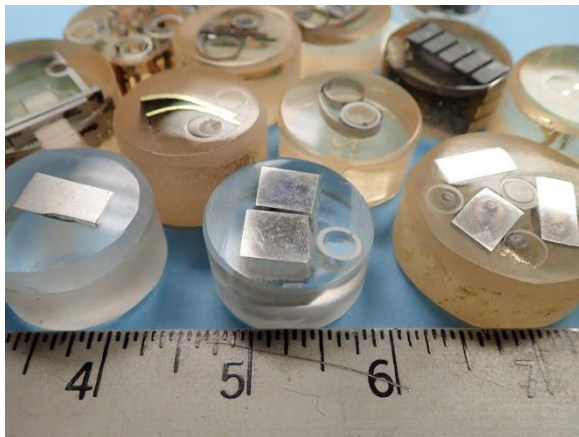


různá orientace  
krystalických  
mřížek v  
polykrystalické  
látce

# Studium mikrostruktury kovům metalografie

Ze zkoumaného materiálu oddělen vzorek :

- Zalit do pryskyřice
- Na jedné straně vybroušena plocha a následně vyleštěna.
- Vyleštěná plocha naleptána vhodným přípravkem => získaný výbrus posuzován metalografickým mikroskopem



Struktura šedé litiny

Struktura nízkouhlíkového železa

# 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)

Příprava slitiny  
Ag-Cu: granulované  
stříbro + kousky  
mědi



# 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](http://www.svatymaur.cz)

(tepání, cizelování, ražení, filigrán,  
email)





# Niello



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

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

# Filigrán



**Košíček**, Augsburg, kolem 1820,  
stříbro, filigrán (157 mm)  
*Ze sbírky Uměleckoprůmyslového  
musea v Praze; inv. č. 34.085*



**Křestní medaile**, Rakousko, 1840, stříbro, lití,  
filigrán  
(Ø 85 mm, v. 9 mm)  
*Ze sbírky Moravské galerie v Brně; inv. č. U  
20875*

# Galvanoplastika



# 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

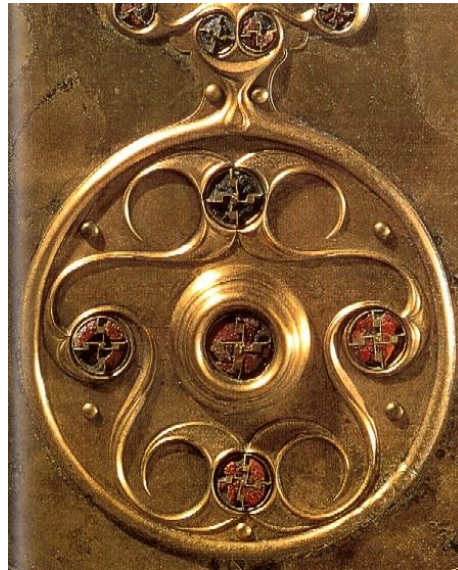


Bronzové zrcadlo se zelenou patinou

Zlatý šperk



Bronzový štít s lesklou načervenalou barvou (zdobeno smalty)

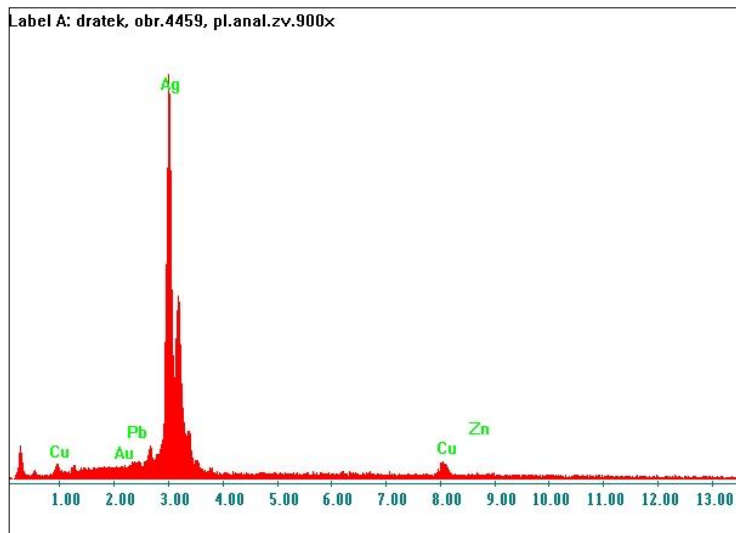


Litinové nádobí



# Instrumentální metody analýzy

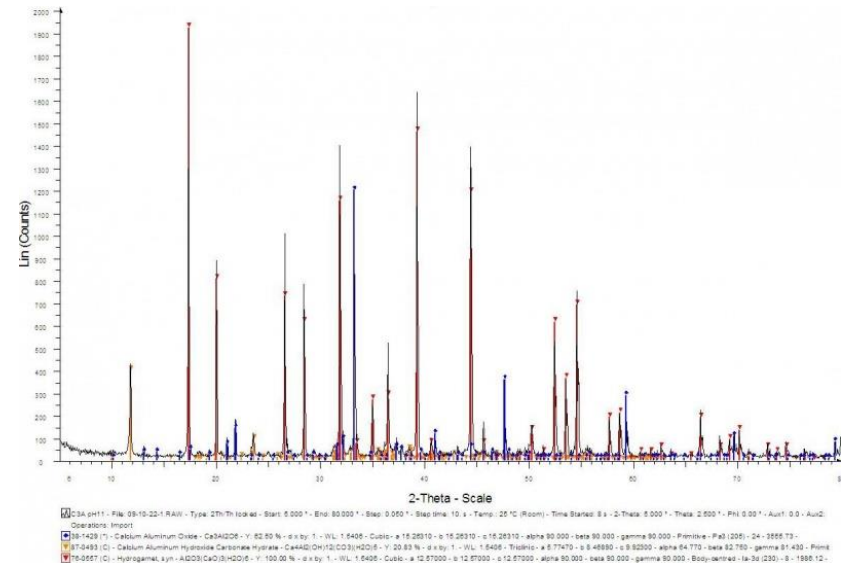
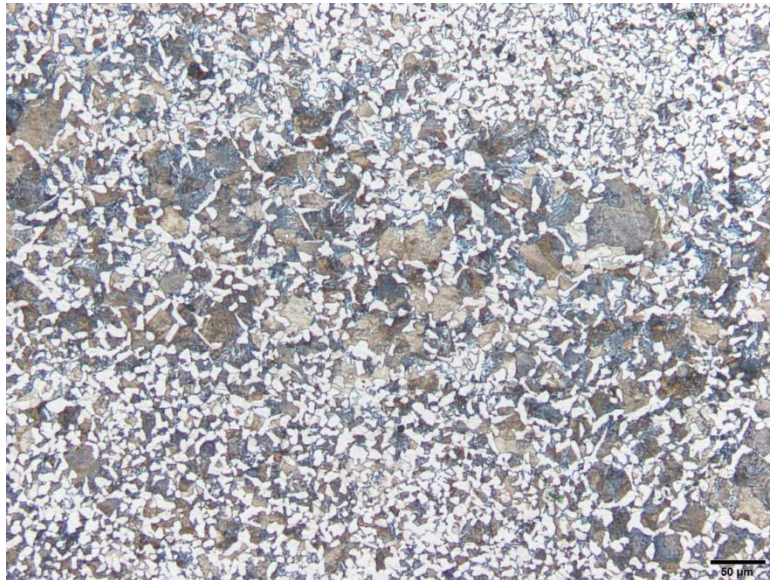
- Elementární analýzy – chemické složení prvků (např. XRF – neinvazivní rentgen-fluorescenční spektrometrie, SEM-EDS tj. skenovací elektronová mikroskopie ve spojení s energiově disperzní spektrometrií (mikrosondou))



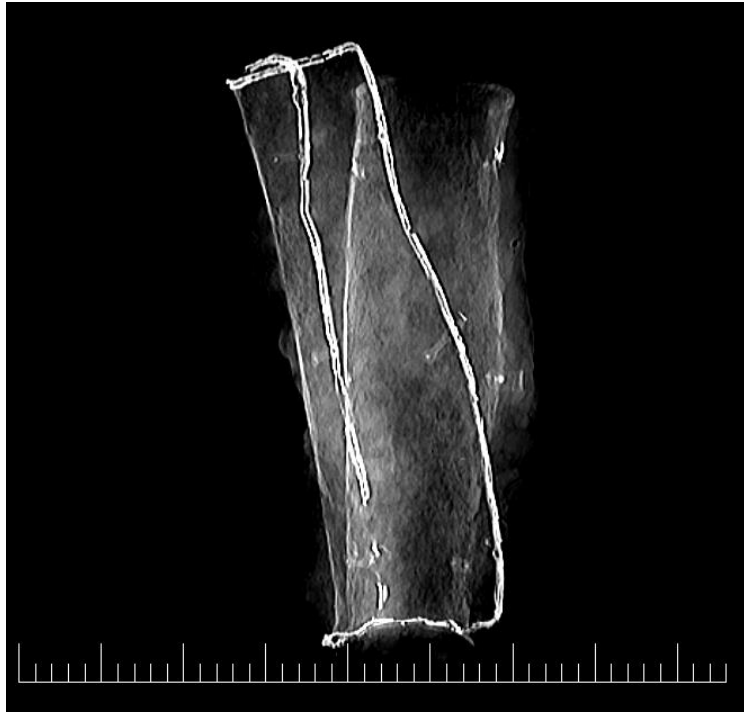
Element	Wt [%]
Ag	89,18
Cu	7,51
Pb	1,27
Zn	1,45
Au	0,59

# Instrumentální metody analýzy

- Strukturní – fázová analýza (metalografie, RTG difrakce)



# Rentgenologie/Tomografie



RTG: konstrukce jílce meče  
– lité stříbro



CT - římské  
náholenice





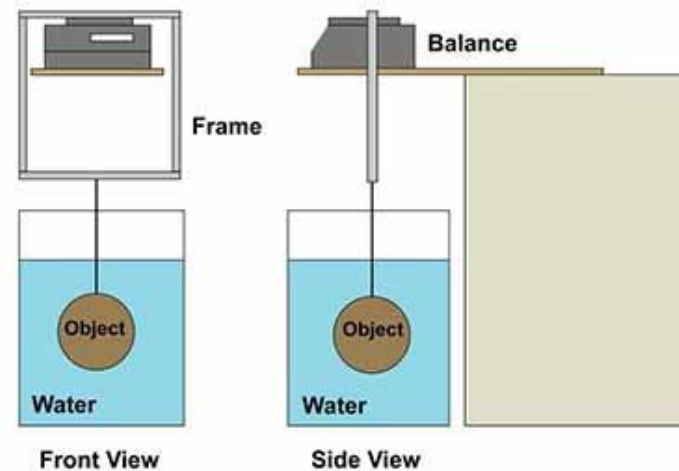
# Hustota kovů (g.cm-3)

(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 <sup>-3</sup> )
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/cm<sup>3</sup>  
Ethanol – 0,789 g/cm<sup>3</sup>



# 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)

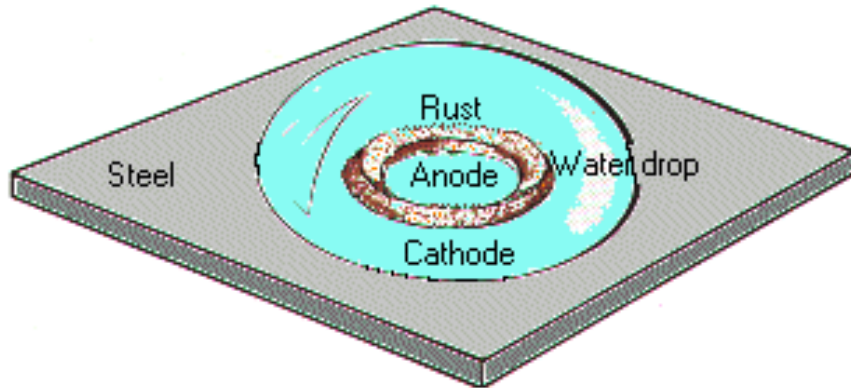
Korozní produkty železa (rez) jsou ale nemagnetické, kromě magnetitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (oxid železnatoželezitý)

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:

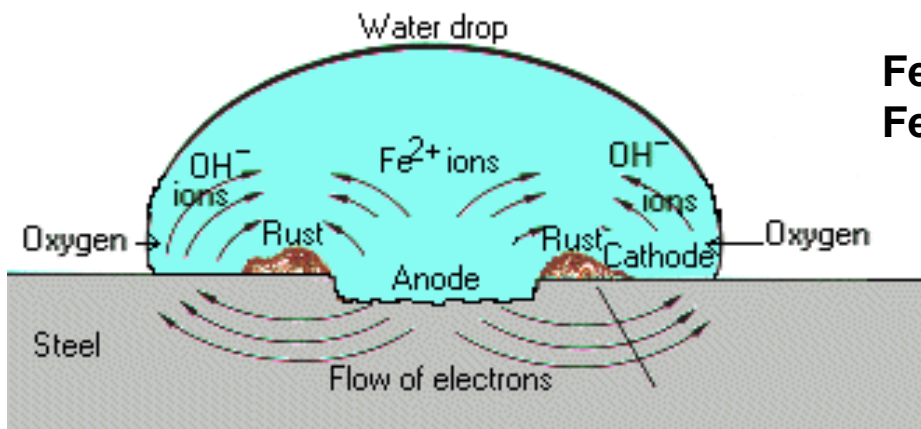
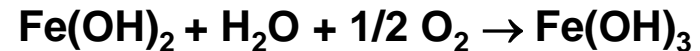
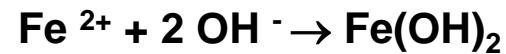
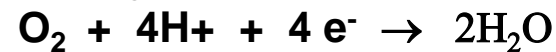


Redukce:

- 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/cm<sup>3</sup>, 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** nekorodovaná, má stříbře šedou barvu



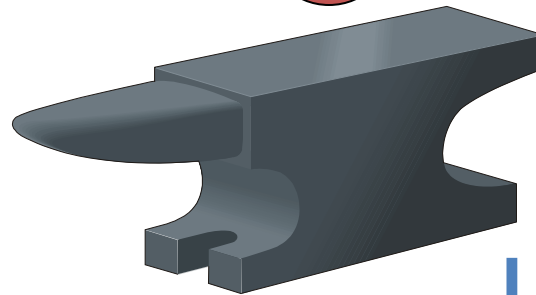
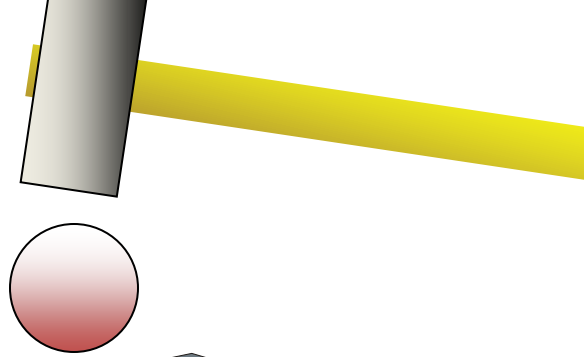
- **Litina** – šedo stříbřitá barva (pánev, kříže, nádobí,



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







## OCEL

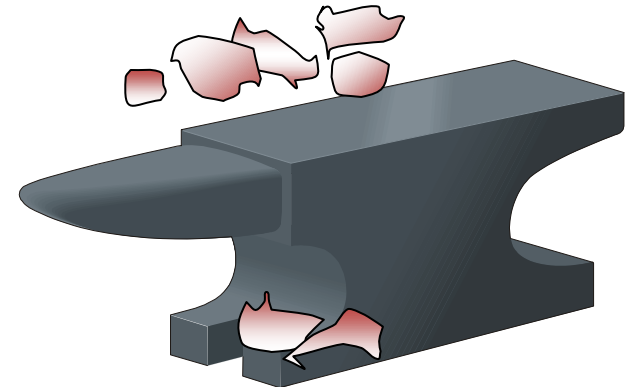
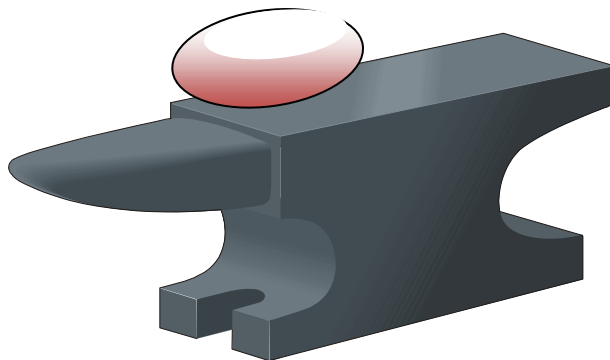
(kujné železo) pod 2% C

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**), Alšovo nábř.  
Praha – Staré Město

# 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

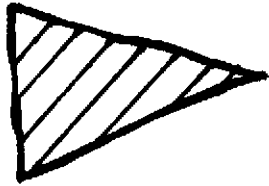
- ve středomoří na ostrově Elba – etruská civilizace (od 9. st. př. n. l.) – šachtová pec cca 120 cm
- hlavní rozvoj zpracování železa v Evropě – starší doba železná (**halštatská**, 7. st. př. n. l. – 450 př. n. l. podle hornorakouského města Hallstatt; mladší doba železná – **laténské období**, 450 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

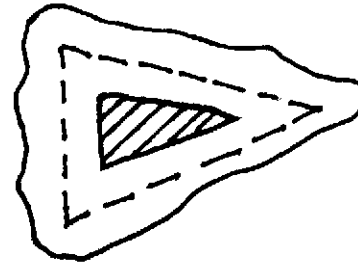


# Koroze železa

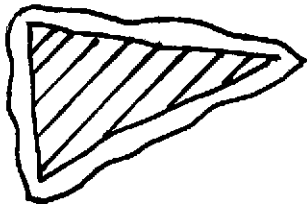
- Rozsah koroze



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



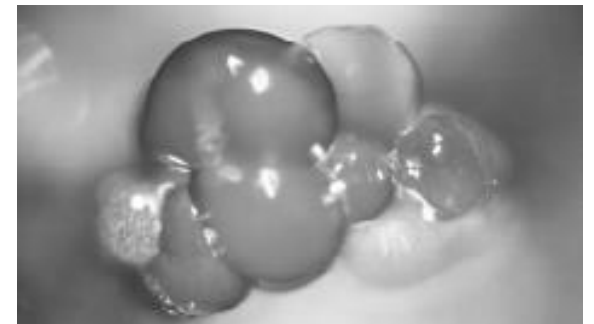
Slabé  
vrstvy rzi  
vlivem  
lokálního  
znečištění  
povrchu



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



# 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 O<sub>2</sub> )
- Tanátování (přeměňování rzi v černé tanáty železa)
- Desalinace korozních vrstev (tj. odsolení – v praxi většinou vymývání vodou rozpustných chloridových solí)

- **Povrchová úprava**

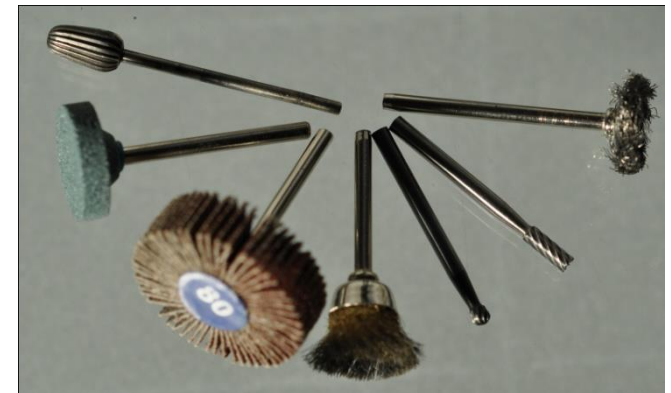
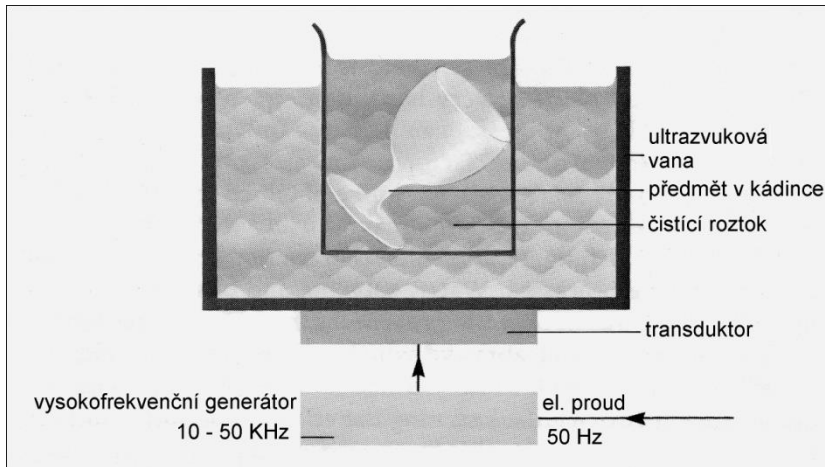
- Ochranná bariéra lakem, voskem (např. akrylátový lak Paraloid B72, přírodní včelí vosk, mikrokrytalický vosk Revax)

*Detail povrchu čepele s fragmenty textilu*





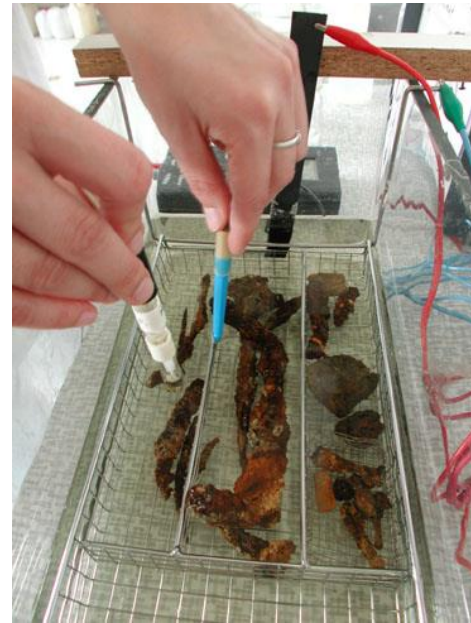
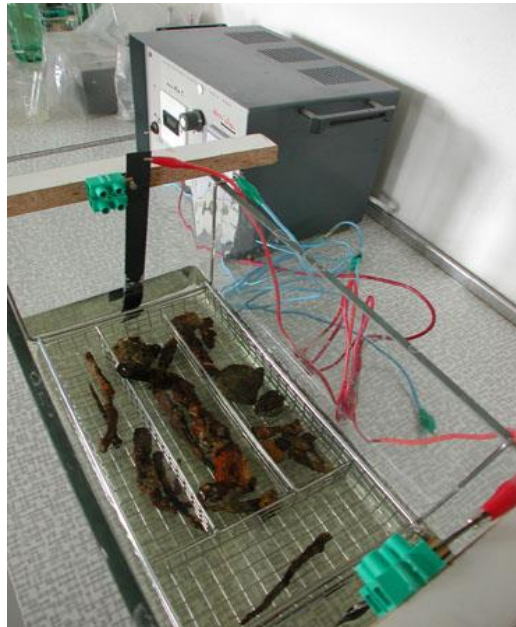
# Mechanické čištění



Mikrotrýskávací zařízení –  
Středočeské muzeum v Roztokách  
u Prahy

# Desalinace

- Odstranění chloridových solí



elektrolytická desalinace  
železných nálezů

# 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/cm<sup>3</sup>, 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

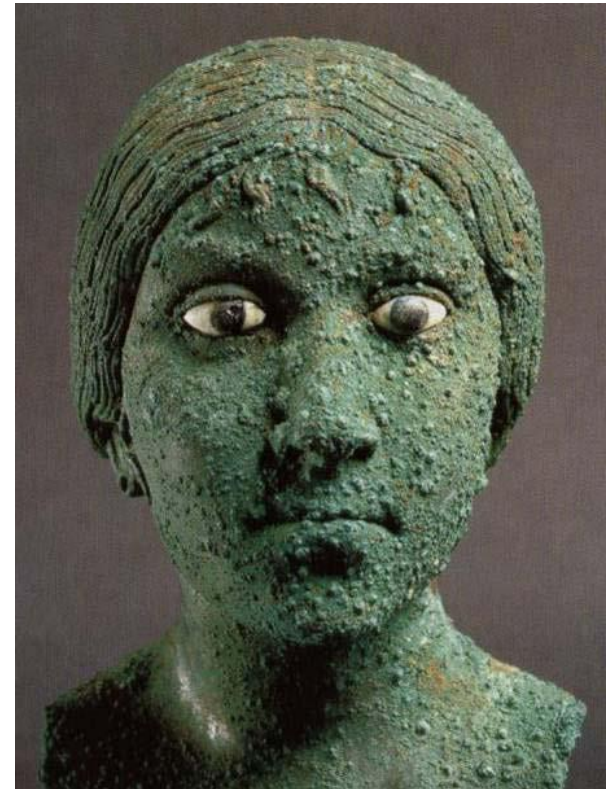


# Koroze



# 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 prstýny -  
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>

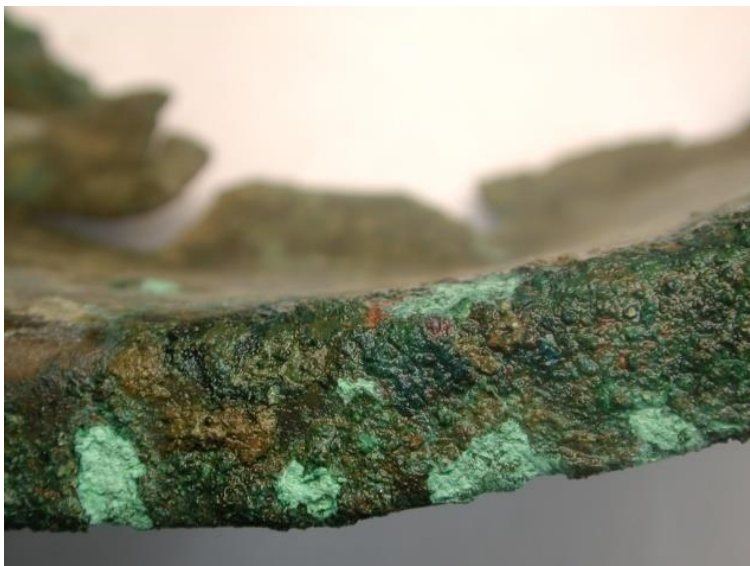
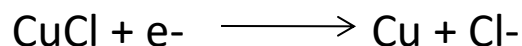
# Zlacení bronzu



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 O<sub>2</sub>)
- 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 Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> /NaHCO<sub>3</sub> . Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/; E<sub>K</sub> = - 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.

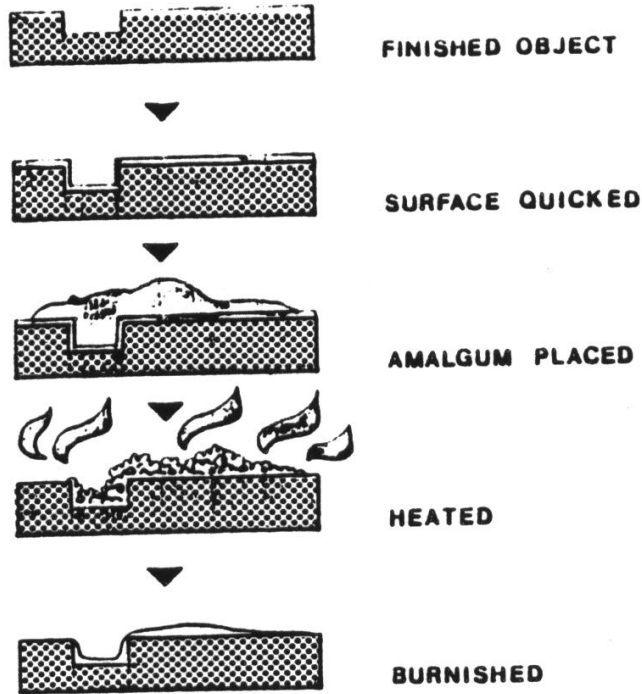


Hlava čejky – 14kt. Zlato, platná značka do r. 1993

# 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/cm<sup>3</sup>, 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 – Ag<sub>2</sub>S
- 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-  $\text{Ag}_2\text{S}$
- Kontaminace povrchu chloridy –  $\text{AgCl}$
- 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  $\text{CaCO}_3$ ) s čpavkovou vodou (pomocí štětinových kartáčků)
  - Omytí destilovanou vodou (ultrazvuk)
  - Vysušení  $90^\circ\text{C}$
- Chemické čištění (výjimečně)
  - 10% kys. citronová
  - 5 – 10% Chelaton III (odstranění korozních produktů)
- Elektrochemické
  - Galvanický kontakt Ag s neušlechtilým kovem (Al, Zn), 20%  $\text{NaCO}_3$   
$$\text{Al} + 3\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Ag}$$



# 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>  
(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  $\text{SnO}_2$
- 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  $\text{SnS}_2$   
(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

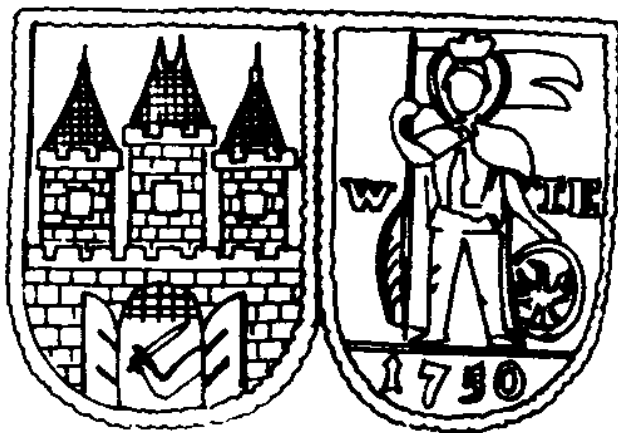
# Cín - značky

---

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  $\text{SnO}$  (romarchit) – černý
- Oxid cíničitý  $\text{SnO}_2$  (kassiterit) – bílý
- Sulfid cínatý  $\text{SnS}$  (herzenbergit) – černý



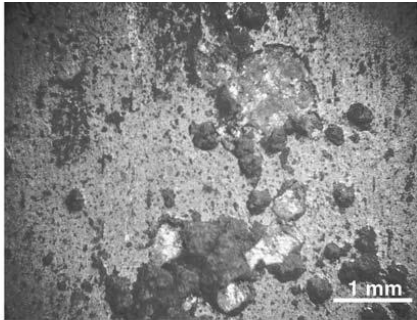
Cínová konvice, rest. V. Němec



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

# Cínový mor/

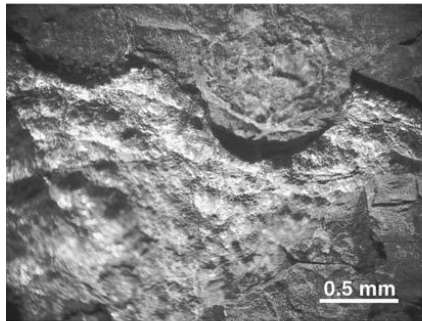
- Fázová přeměna  $\beta$ -Sn  $\rightarrow$   $\alpha$ -Sn teoreticky při  $T = 13,2^\circ\text{C}$ ; prakticky je nutné dosáhnou  $T < 0^\circ\text{C}$  (pod  $-40^\circ\text{C}$ ) ... vředovité práškovité útvary (nejedná se o korozi, ale polymorfní přeměnu)



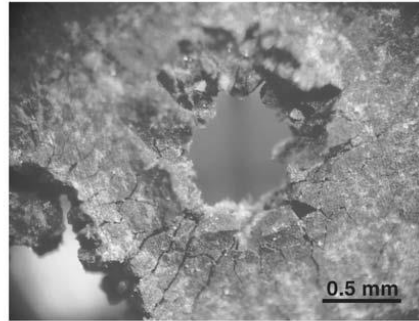
(a)



*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  $\text{SnO} + \text{SnO}_2$ ) – 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/dm<sup>2</sup>
- 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/cm<sup>3</sup>, 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.souispamatek.com/okres\\_litomysl/fotografie/litomysl/litomysl\\_premonstr\\_klast\\_er.htm](http://www.souispamatek.com/okres_litomysl/fotografie/litomysl/litomysl_premonstr_klast_er.htm)

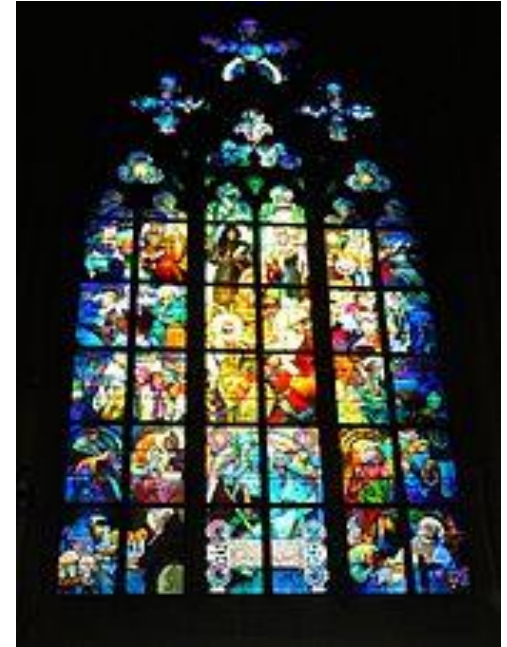
Olověná socha, SZ  
Lednice



# Předměty z olova



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



Olověné spoje vitráží (wikipedia)

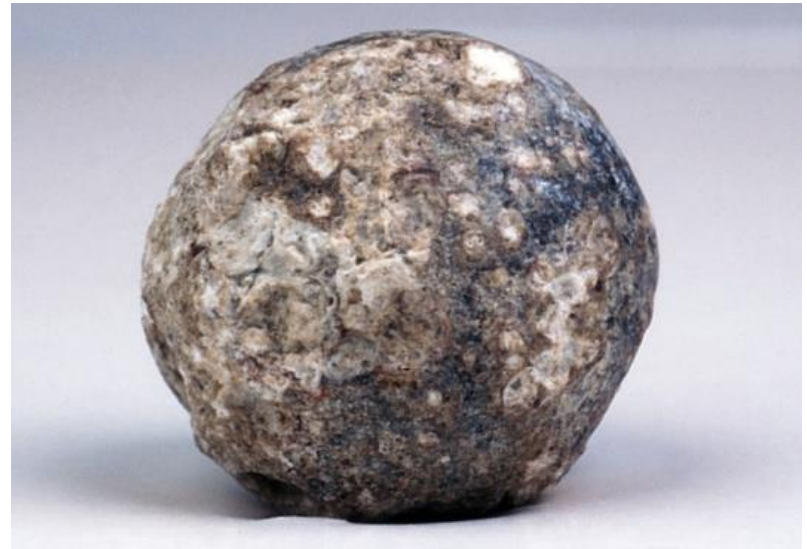


Suřík-minium, oxid olovnato-olovičitý, pigment, antikoroční povrchová úprava (wikipedia)

# 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
  - $\text{PbO}$  – (lithargit) světlé hnědý
  - $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – minium, suřík – červený
  - $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  – bílý, zásaditý uhličitan olovnatý (hydrocerusit, cerusa, olovnatá běloba)
  - $\text{PbCl}_2$  – cotunit, bílý
  - $\text{PbS}$  – 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 poškozování olova?
- S jakými olověnými předměty se můžete setkat v muzeích?