

# Metodiky konzervování anorg. materiálů - kovy II. zlato, stříbro a jejich slitiny



Ing. Alena Selucká

Metodické centrum konzervace, Technické muzeum v Brně,  
Purkyňova 105, 612 00 Brno

tel.: 541 421 452

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

# Zlato – aurum Au



- n Velmi tvárný žlutý kov, vynikající chemická odolnost na vzduchu i v chemikáliích, teplota tání 1063°C
- n Většinou se používá jako slitina s Ag, Cu, Ni, Pt, Pd
- n 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 (Kt., kt.)
  - 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)
- n 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

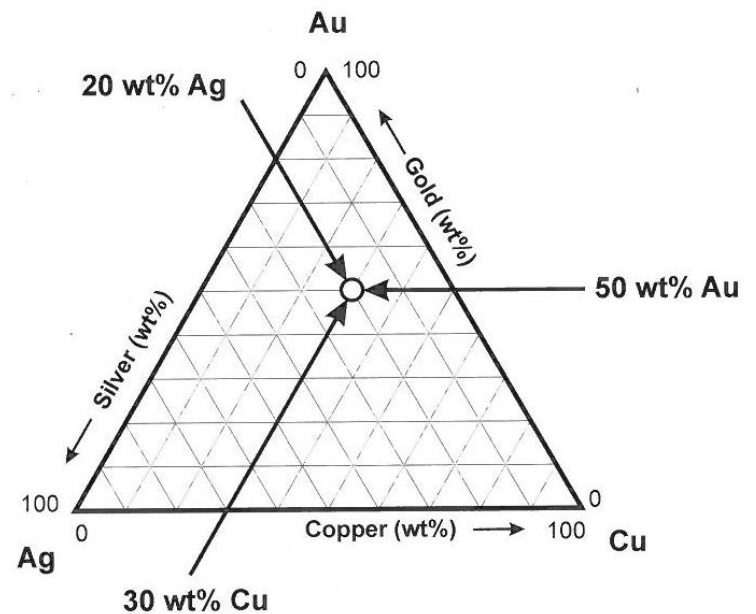
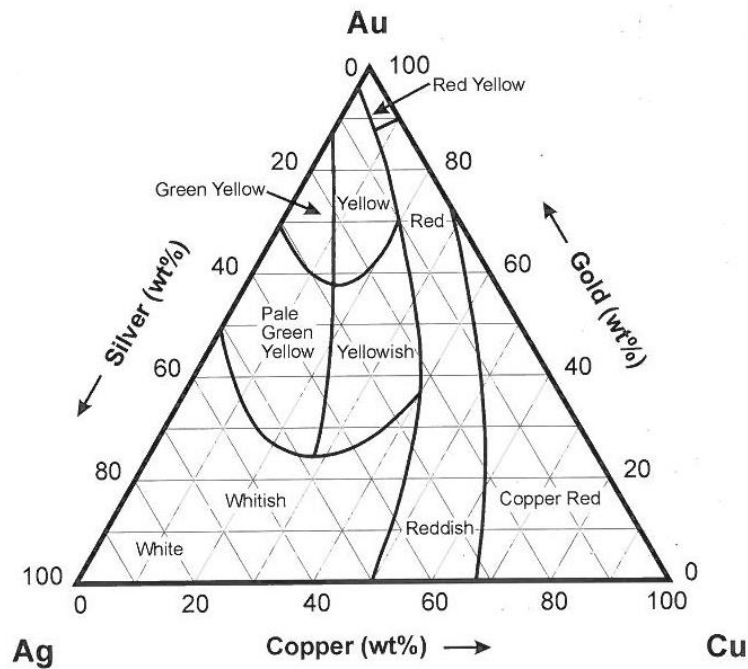


Část zlaté náušnice, doba římská,  
2. stol. BC, The British Museum

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



# Složení a barva slitin Au-Ag-Cu



## 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



# Definice dle Puncovního zákona

- n Drahými kovy jsou pro účely tohoto zákona zlato, stříbro, platina, paladium, iridium, rhodium, ruthenium a osmium.
- n Ryzost znamená poměrný hmotnostní obsah drahého kovu ve slitině vyjádřený v tisícinách (1/1000), takže ryzí kov má ryzost 1000/1000.
- n Součásti potřebné k dosažení nezbytné pevnosti a pružnosti zboží mohou být vyrobeny z obecných kovů; v ostatních případech je k tomu třeba předchozího souhlasu Puncovního úřadu. Součásti z obecných kovů musí být snadno rozpoznatelné a pokud je to technicky možné, označené znaménkem "METAL".



# Povrchové zlacení

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

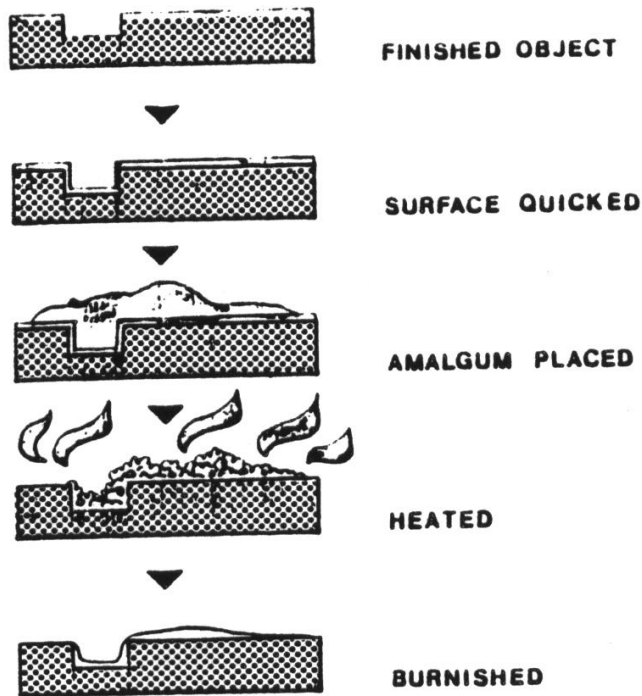


# Zlacení - plátkové





# Zlacení - žárové



**Fire Gilding**

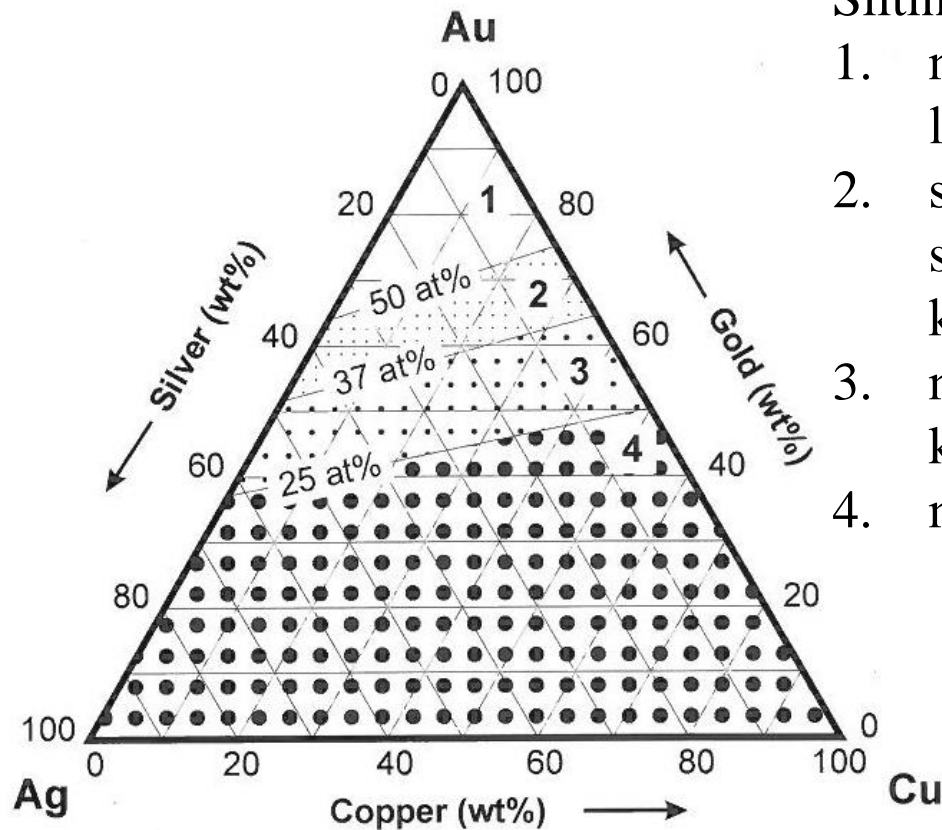




# Koroze zlata

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

# Korozní odolnost slitin Au-Ag-Cu



Slitina zlata:

1. narušována lučavkou královskou
2. slabě napadána silnou kyselinou – kys. dusičnou
3. napadána silnou kyselinou
4. náchylné k černání

# Sulfidy kovů

## ve slitinách Au-Ag-Cu

Chemical name	Mineral name	Chemical formula	Colour
silver(I) sulphide	acanthite	$\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	black
gold(I) silver(I) sulphide	uytenbogaardtite	$\text{Ag}_3\text{AuS}_2$	gray-black
gold(I) silver(I) sulphide	petrovskaitite	$\text{AgAuS}$	black
copper(I) sulphide	chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$	black



# Průzkum

- n 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)
- n Rozsah poškození, předešlé zásahy

# Průzkum - organolyty



Hřeben do vlasů – želvovina,  
mosaz, stříbro, skleněné kameny  
(restaurátor: V. Němec)



Náušnice – zlato, perleť,  
Muzeum m. Brna –  
restaurátor V. Němec





# Konzervace;

- n Odmaštění – ethanol, benzin, aceton ...
  - POZOR ! Nelze použít u zdobení organickými materiály (např. jantar, želvovina, slonovina), studenými emaily, celuloidem, některých imitací drahých kamenů, smaragdů...; perly, tyrkys – pozor na kontakt s kyselinou!
  - POZOR ! U zdobení emaily a kameny s prasklinami nepoužívat ultrazvuk !
- n 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!)
- n Leštění, konzervace
  - Slitiny zlata nízké ryzosti – obdobně jako Cu (např. Paraloid B72, BTA v ethanolu)

# Stříbro - argentum Ag

- n Bod tání 960°C, měr. hmot. 10,5 g/cm<sup>3</sup>, barva bílá
- n Velmi tvárné, vynikající elektrická vodivost, pevnost a tvrdost čistého Ag nízká (ve slitinách se zlepšuje)
- n Na vzduchu neoxiduje, po čase reaguje se sirnými sloučeninami – Ag<sub>2</sub>S
- n 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

## n 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.)

## n technicky zdobení -

- Rytí (gilošování – strojové rytí), cizelování, gravírování – rytí ozdob, matování, patinování, zlacení, niello, email



# Stříbro v muzejních sbírkách

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

*Scheffieldské stříbro,  
Encyklopedie starožitností,  
1995*



# Alpaka

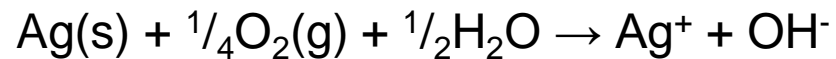
n Cu-Ni-Zn



# Koroze stříbra

Anodická reakce  $\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

Katodická reakce  $\frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$



- n Černání stříbra vlivem sirovodíku-  $\text{Ag}_2\text{S}$
- n Kontaminace povrchu chloridy –  $\text{AgCl}$
- n Vysoká relativní vlhkost, slitiny Ag-Cu
  - zelené korozní produkty
- n 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



# Korozní produkty stříbra

- n sulfid stříbrný  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (argentit),  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (akantit) - černý
- n chlorid stříbrný  $\text{AgCl}$  (chlorargyrit) – šedý
- n bromid stříbrný  $\text{AgBr}$  (bromargyrit) – žlutý
  
- n zelené krusty (slitiny  $\text{Ag}$  s vyšším obsahem  $\text{Cu}$ )
- n jiné případy (galvanický člunek  $\text{Ag}$  s  $\text{Fe}$ )



*Koroze stříbrných mincí, Středočeské muzeum  
v Roztokách u Prahy, D. Perlík*



*stříbrný náramek pokrytý korozní vrstvou železa*

# Koroze – černání stříbra



Stříbrný pohár, r. 1607,  
Moravská galerie



Zlacené stříbro, 16. stol.,  
MG

# Koroze – korozní produkty mědi



Postříbřený měděná křestní  
mísa, 16. stol. Moravská galerie





# Průzkum

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

# Čištění stříbra



## n Odstranění mastnoty, mechanických nečistot

- Destilovaná voda s neionogenním tenzidem
- Organická rozpouštědla (ethylalkohol, aceton, benzin, ....)
- Vysušení

## n Mechanické odstraňování korozních produktů

- Srážená křída (srážený  $\text{CaCO}_3$ ) s čpavkovou vodou (pomocí štětinových kartáčků)
- Omytí destilovanou vodou (ultrazvuk)
- Vysušení  $90^\circ\text{C}$

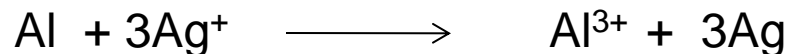


## n Chemické čištění (výjimečně)

- 10% kys. citronová
- 5 – 10% Chelaton III (odstranění korozních produktů mědi)

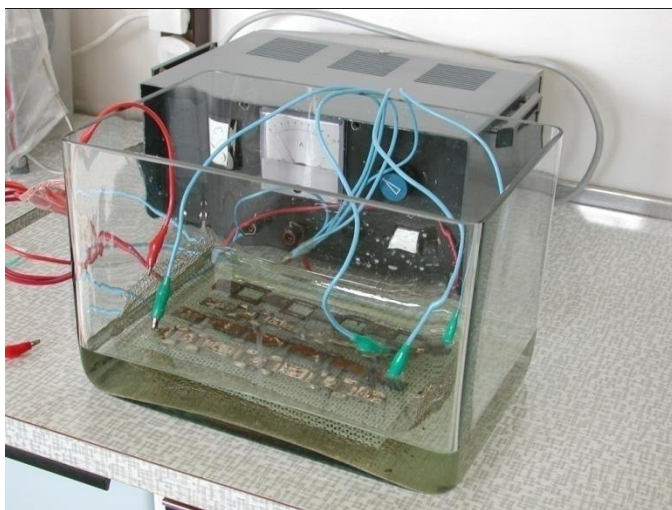
## n Elektrochemické

- Galvanický kontakt Ag s neušlechtilým kovem (Al, Zn), 20%  $\text{NaCO}_3$

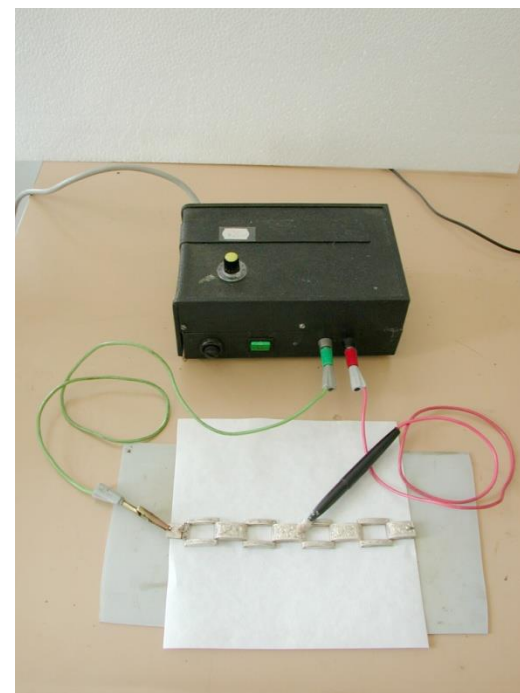




# Elektrolytické čištění



Elektrolyt 3%  $\text{NaHCO}_3$ ,  
 $E_k = -1000 \text{ mV}$



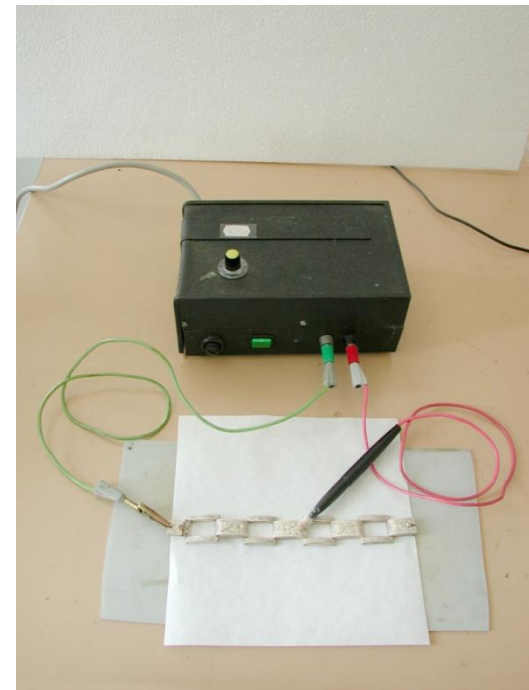
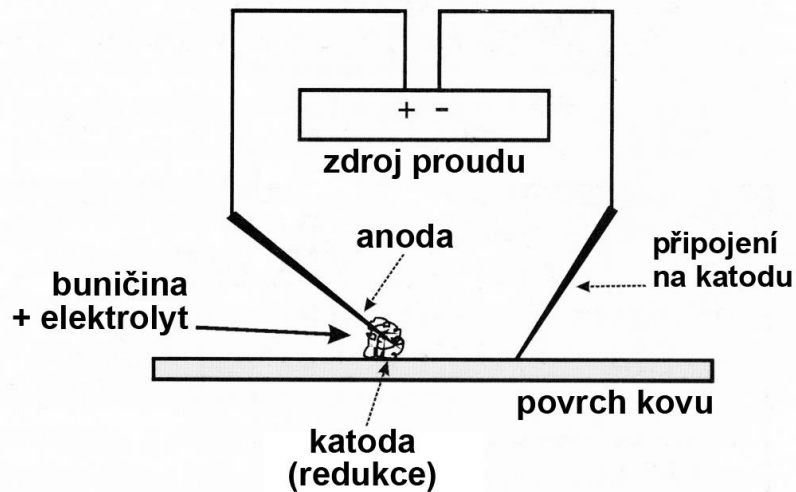
lokální elektrolyt. čištění



# Elektrolytické čištění

Elektrolyt 3%  $\text{NaHCO}_3$ ,

$$E_k = -1000 \text{ mV}$$



lokální elektrolyt. čištění

# Předmět po čištění



Kalich, Moravská galerie



Brož, Židovské muzeum v Praze



# Povrchová úprava

## n Pasivace

- 15-20% dusitan sodný (ponor cca 30 min.)
- Opakovaný oplach dest. vodou

## n Konzervace

- Lakem Paraloid B72, Veropal KP 709
- Bělený včelí vosk (pohyblivé části – řetízky)



# Rizikové faktory pro Ag

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