

# Konzervace slitin cínu a olova

Alena Selucká

Technické muzeum v Brně

# 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 - historie



Cínová polévková mísa, 1780, Muzeum Karlovy Vary,  
<http://kvmuz.cz/typ/exponat-mesice/cinova-konvice>

# Cín - značky

---

Cínový talíř ze sbírky Muzea  
Komenského v Přerově



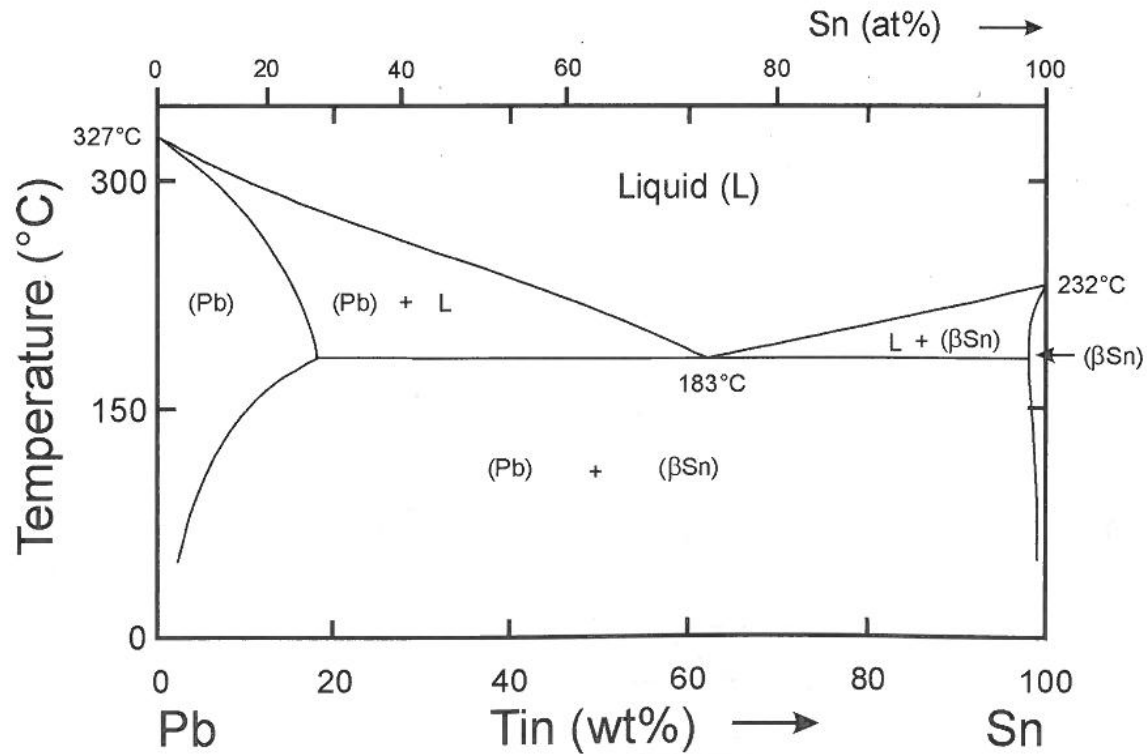
Václav Timoteus Eisdorf,  
pražský cínař, pol. 18. stol.



C 78

Václav Timoteus Eisdorf,  
Praha, 1750–1778.

# Sn-Pb pájky



Měkké pájky : eutektická pájka 63 % Sn + 37 % Pb, T 183 °C – nízká teplota tavení, vhodná pro pájení elektronických součástek

# 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*

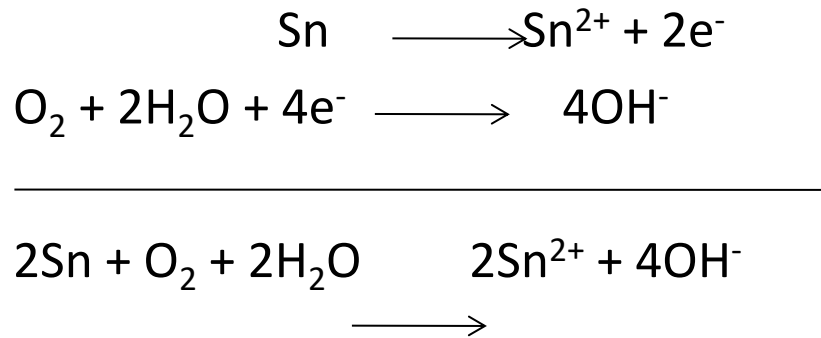


- Cínování na železo, měď, litinu (roztíráním zahřátého cínu na povrchu, ponořením v roztaveném cínu, amalgám cínu, elektrochemicky/elektrolyticky)

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



# Koroze



Vybrané sloučeniny:

- Oxid cínatý SnO (romarchit) – černý
- Oxid cíničitý SnO<sub>2</sub> (kassiterit) – bílý
- Sulfid cínatý SnS (herzenbergit) – černý

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



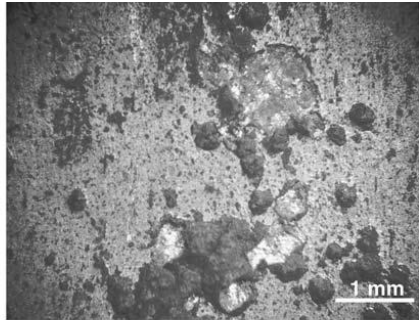
Cínová konvice, rest. V. Němec





# Cínový mor/

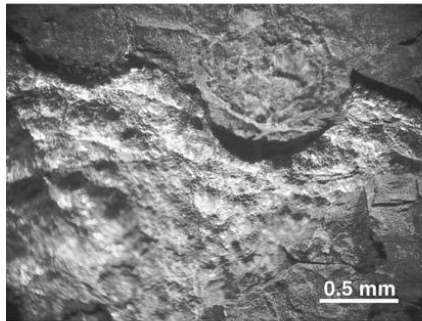
- Fázová přeměna  $\beta$ -Sn  $\rightarrow$   $\alpha$ -Sn teoreticky při  $T = 13,2^\circ\text{C}$ ; prakticky je nutné dosáhnou  $T < 0^\circ\text{C}$  (pod  $-40^\circ\text{C}$ ) ... vředovité práškovité útvary (nejedná se o korozi, ale polymorfní přeměnu)



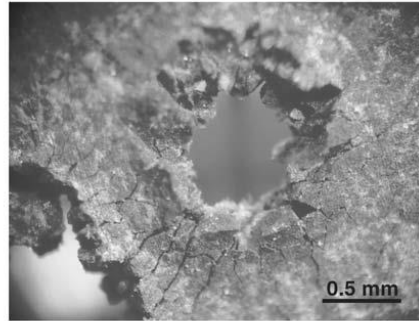
(a)



*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 SnO + SnO<sub>2</sub>) – 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 – 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*

# Restaurování



*Cínová konvice –  
restaurátor V. Němec*



# 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.soupis pamatek.com/okres\\_litomysl/fotografie/litomysl/litomysl\\_premonstr\\_klast\\_er.htm](http://www.soupis pamatek.com/okres_litomysl/fotografie/litomysl/litomysl_premonstr_klast_er.htm)

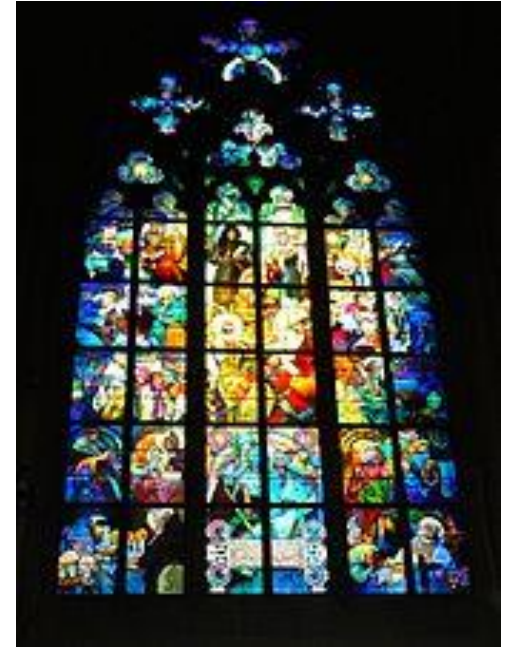
Olověná socha, SZ  
Lednice



# Předměty z olova



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

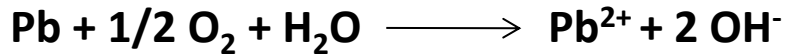
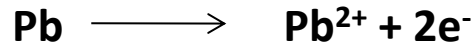


Olověné spoje vitráží (wikipedia)



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

# Koroze



- Koroduje v měkké, destilované vodě (rozpuštěné plyny  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ )
- vlivem organických kyselin (octová, mravenčí) – aktivní koroze

*Olověná kulka z období  
napoleonských válek*

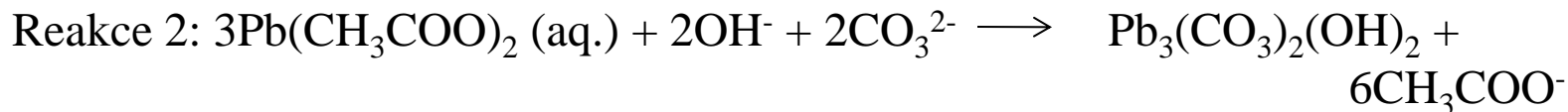
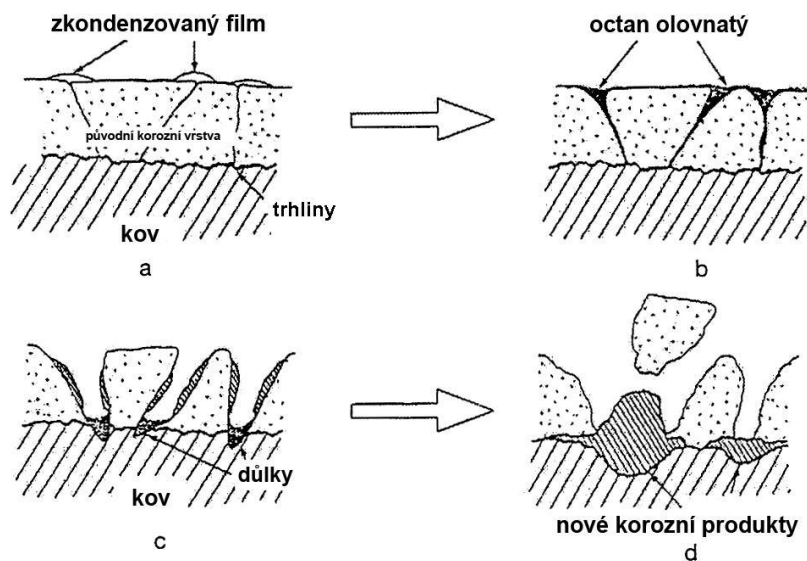




# Korozní produkty

- 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

# Aktivní koroze olova vlivem organických kyselin

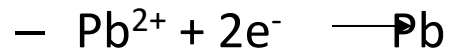


# Konzervace olova

- **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
- **Stabilizace**
  - nepřímá (kontrola RV, T, silikagel, odstranění organických látek)
  - elektrolytická redukce

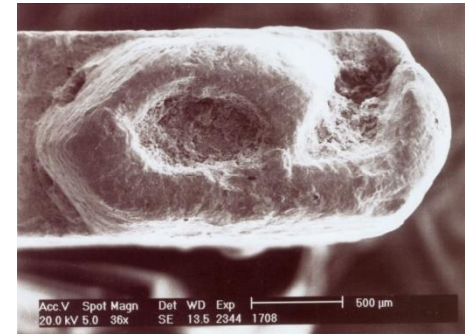
# Konzervace olova

- Elektrolytická redukce



- elektrolyt 0,3 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $E_K = -1,3$  až  $-1,5$  V (měřeno merkurosfálovou elektrodou)

*mikrosnímek  
reliéfu písmena  
na literce*



*olověné literky Bible kralické před ošetřením*



*srovnání stavu literek:*

- po chemickém čištění
- před čištěním
- po elektrolytické redukci

# 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)