

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

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

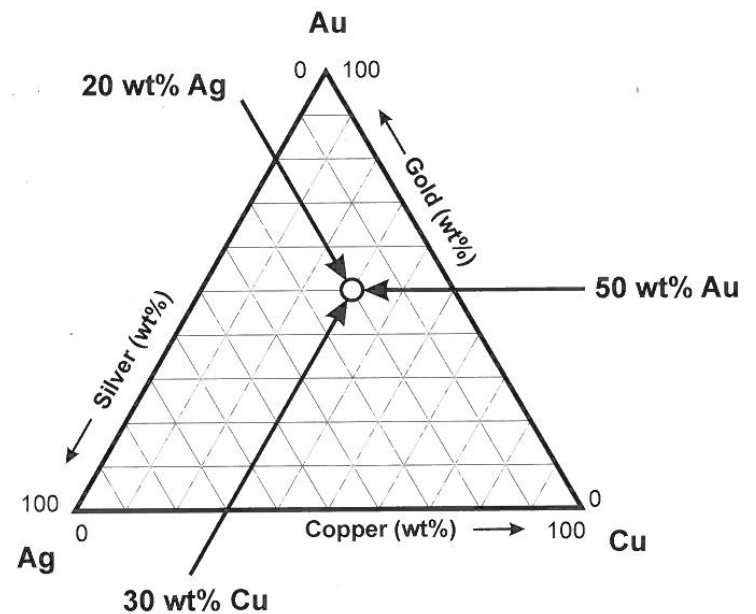
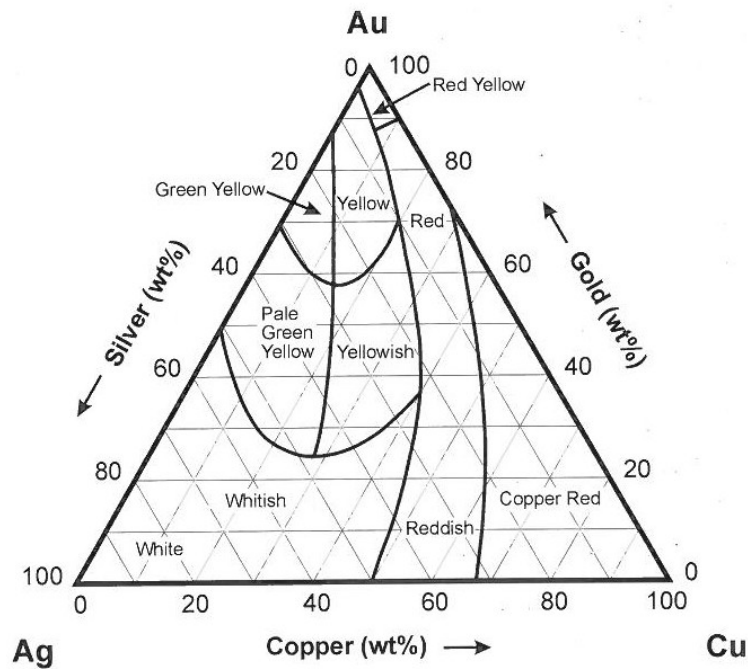


Část zlaté náušnice, doba římská,
2. stol. BC, The British Museum

















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".



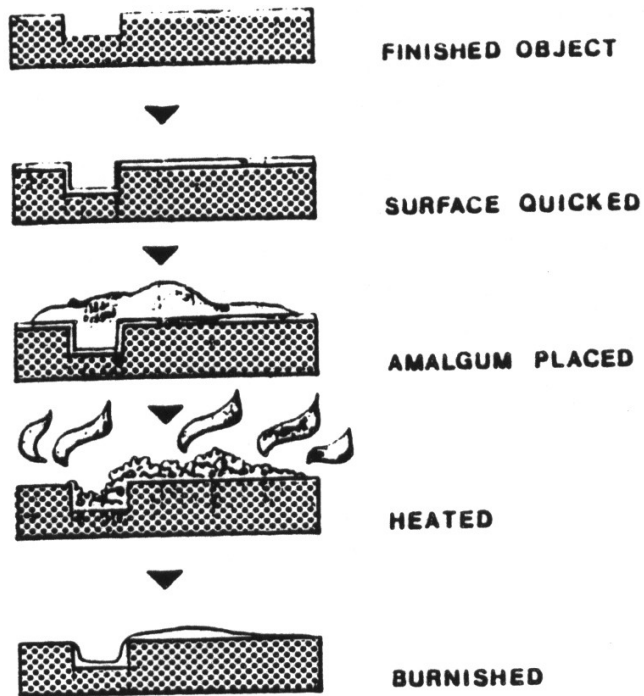
Povrchové zlacení

- 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

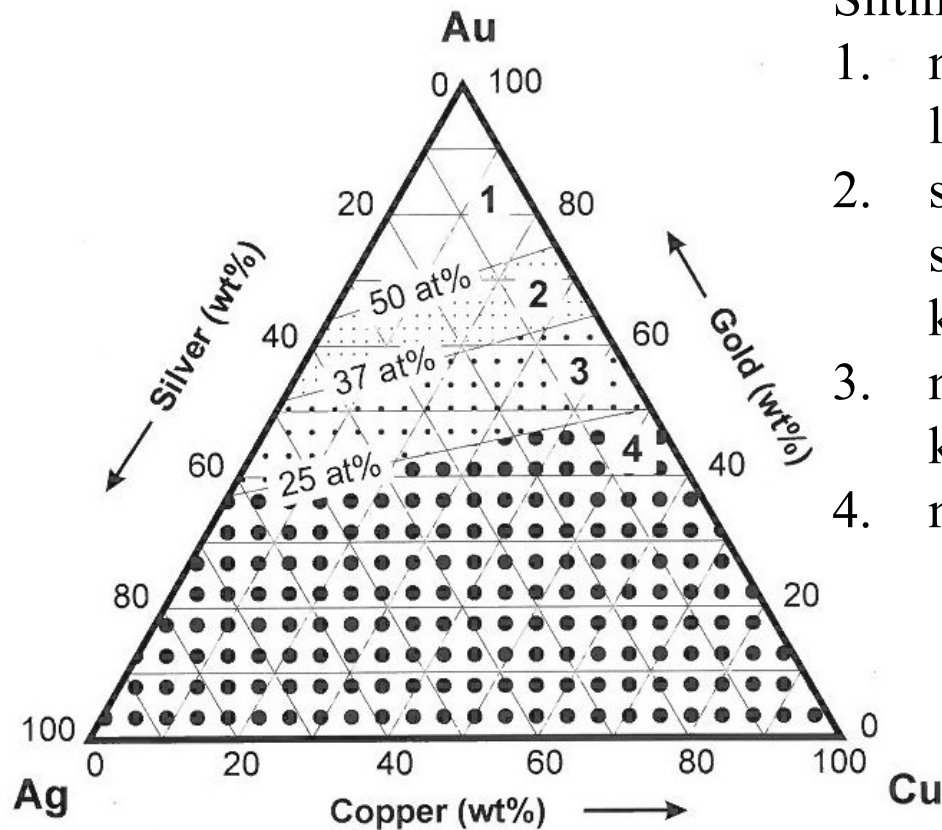




Koroze zlata

- 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	Ag_3AuS_2	gray-black
gold(I) silver(I) sulphide	petrovskaitite	AgAuS	black
copper(I) sulphide	chalcocite	Cu_2S	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...
 - 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/cm³, 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 – Ag₂S
- 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

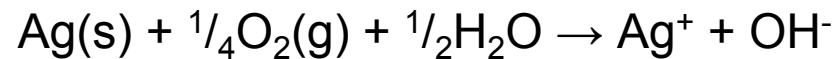
n Cu-Ni-Zn



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- Ag_2S
- n Kontaminace povrchu chloridy – AgCl
- n Vysoká relativní vlhkost, slitiny Ag-Cu
 - zelené korozní produkty
- n Archeologické nálezy – interkrystalická koroze, zkrěnutí 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 β - Ag_2S (argentit), α - Ag_2S (akantit) - černý
- n chlorid stříbrný AgCl (chlorargyrit) – šedý
- n bromid stříbrný AgBr (bromargyrit) – žlutý

- n zelené krusty (slitiny Ag s vyšším obsahem Cu)
- n jiné případy (galvanický člunek Ag s 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 CaCO_3) s čpavkovou vodou (pomocí štětinových kartáčků)
- Omytí destilovanou vodou (ultrazvuk)
- Vysušení 90°C

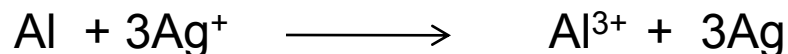


n Chemické čištění (výjimečně)

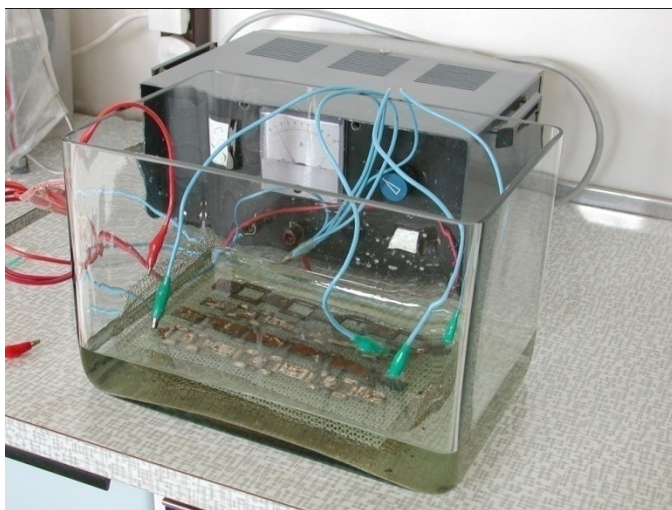
- 10% kys. citronová
- 5 – 10% Chelaton III (odstranění korozních produktů mědi)

n Elektrochemické

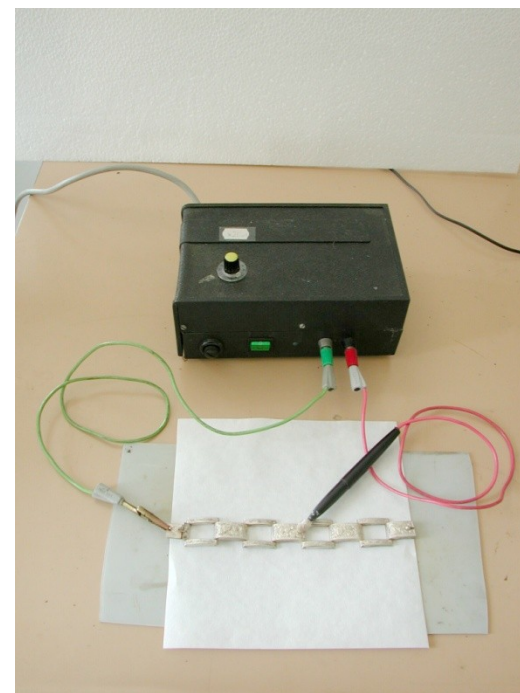
- Galvanický kontakt Ag s nešlechtilým kovem (Al, Zn), 20% NaCO_3



Elektrolytické čištění



Elektrolyt 3% NaHCO_3 ,
 $E_k = -1000 \text{ mV}$

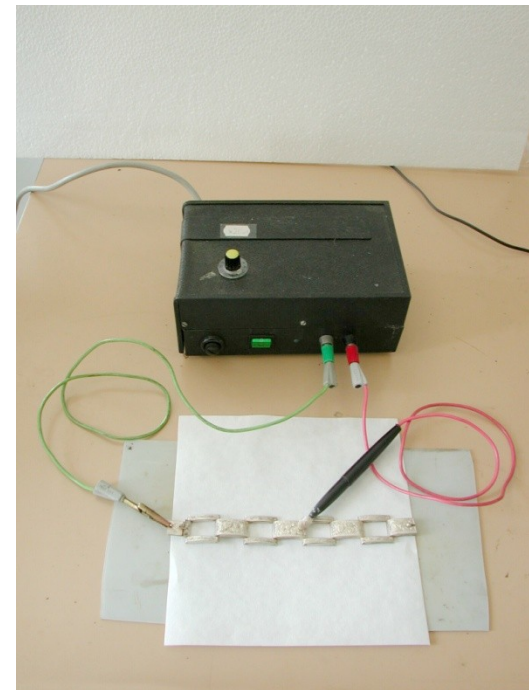
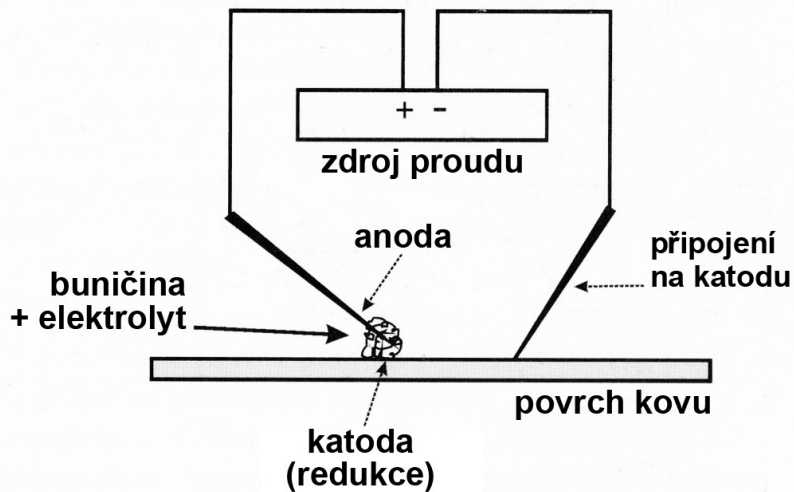


lokální elektrolyt. čištění

Elektrolytické čištění

Elektrolyt 3% 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