

Materiály pro konzervování a restaurování kovů

Měď, bronz a jiné měděné slitiny

Cín a olovo

Stříbro

Zlato

Černé kovy

Měď, bronz a jiné měděné slitiny

Měď je kov charakteristické červené barvy, hustoty $8,93 \text{ g/cm}^3$, b.t. $1083 \text{ }^\circ\text{C}$.

V čistém stavu je měď měkká a kujná.

V přírodě se nachází někdy jako ryzí, častěji v podobě různých rud.

Je základem mnoha slitin, používá se pro legování zlata a stříbra.

- ❖ Slitiny mědi s cínem (hliníkem, křemíkem a některými jinými kovy) se nazývají **bronz**.
- ❖ Jejich teplota tání je podstatně nižší než u mědi.
- ❖ Cínové bronzы mají často složité chemické složení, obzvláště v archeologických předmětech.
- ❖ Bronz je jedním z nejdůležitějších materiálů, který člověk v dřívějších dobách objevil.
- ❖ V závislosti na obsahu cínu se mění barva bronzu.
- ❖ Na barvu bronzu mají také značný vliv jiné příměsi (zinek, olovo, fosfor, aj.).

barva	obsah cínu (%)
růžová	1,5
oranžová	5-10
žlutá	15
zlatavá	25
modrošedá	30
bílá	35
světle šedá	50
ocelová	65

Měď, bronz a jiné měděné slitiny

Slitiny mědi se zinkem (4-40 %), někdy s přidavkem olova, cínu, železa, niklu a jiných kovů jsou **mosazi a tombak**.

Tvrдост, pevnost a chemická odolnost mosazí je menší než u mědi a bronzů.

Barva mosazi závisí na obsahu zinku.

barva	obsah zinku (%)
červená	5
červenožlutá	10
světle žlutá	25
jasně žlutá	35
stříbřitě bílá	65

Měď, bronz a jiné měděné slitiny

Jiné slitiny mědi

směsi mědi s niklem

alpaka (argentan, pakfong, čínské stříbro)

např. 65 % mědi, 15 % niklu a 20 % zinku.

Výroba drahých předmětů a klenotnických výrobků (často jde o imitaci stříbra).

Má barvu blízkou barvě stříbra, je velmi odolné vůči korozi.

melchior (z franc. maillechort, v češtině nemá ekvivalent)

80 % mědi a 20 % niklu.

Je pro něj charakteristická snadná tavitelnost a opracovatelnost v tuhém stavu (kování, lisování za studena).

Měď (i ve slitinách) může být roztepána na tenoučké plátky které se někdy používají k imitaci zlata a pro umělecké dokončovací práce buď samostatně nebo ve spojení se zlacením a stříbřením.

Slitiny mědi se často používají při napodobování zlata (**metal**)

Složení směsí imitujících zlato

charakteristika slitiny	hmotnostní podíl komponent (%)				
	<i>měď</i>	<i>zinek</i>	<i>hliník</i>	<i>nikl</i>	<i>cín</i>
s krásnou zlatou barvou	90,0	10,0	-	-	-
záměna lístkového zlata	77,0	23,0	-	-	-
	66,7	33,3	-	-	-
náhrada pozlaceného drátu	84,5	15,0	0,5	-	-
	88,0	10,0	-	2,0	-
s charakteristickou barvou zlata	60,0	25,0	-	-	15,0
	75,0	-	25,0	-	-
imitace zlata	88,0	-	10,0	2,0	-

Složení směsí imitujících stříbro

charakteristika slitiny	hmotnostní podíl komponent (%)						
	měď	nikl	zinek	hliník	cín	olovo	železo
s krásnou bílou barvou	57,0	20,0	20,0	3,0	-	-	-
imitace stříbra	59,0	11,0	24,5	0,15	5,0	0,35	-
	66,0	18,0	16,0	-	-	-	-
licí slitina pro imitace stříbra	55,0	16,0	29,0	-	-	-	-
	58,0	20,0	19,0	-	-	-	3,0
	60,0	15,0	23,0	-	-	-	2,0
slitina pro ražení	49,0	12,0	39,0	-	-	-	-
	46,0	20,0	34,0	-	-	-	-
„stříbrná“ fólie	-	-	10,0	-	90,0	-	-
pozlátkové „stříbro“	-	-	8,3	-	91,0	0,4	0,3

Měď a slitiny – odmaštění povrchu

Vodné mycí soustavy obsahují tyto aktivní látky:

komponenta	obsah komponent v g/l							
hydroxid sodný	15	1,5	-	-	-	-	-	-
uhličitan sodný	15	1,5	15	25	22,4	-	100	50
orthofosforečnan sodný (krystalohydrát)	-	-	10	40	16,6	50	15	-
tripolyfosfát sodný (krystalohydrát)	-	-	5	-	50	10	-	-
difosforečnan sodný	15	0,75	-	-	-	-	-	-
metakřemičitan sodný	22,5	3	-	5	-	10	-	-
Povrchově aktivní látky								

- ❖ Bronzové skulptury v exteriéru bývají často chráněny (patinovány) různými voskovými směsmi.
- ❖ Předměty lidového umění a archeologické nálezy mají nečistoty na povrchu tukové nebo pryskyřičné látky.
- ❖ Odstranění těchto nečistot se provádí pomocí organických rozpouštědel nebo speciálních vodných odmašťovacích směsí.
- ❖ Organická rozpouštědla se používají v těch případech, kdy jiné způsoby čištění nedávají uspokojivý výsledek, např. při odstranění voskových a tukových nečistot z prohlubní.

Poměrná rozpouštěcí schopnost různých rozpouštědel ve vztahu k olejům a tukům klesá v řadě:

freon 113 (použití je zakázáno)	4,45
trichlorethan	3,10
xylén	2,20
tetrachlorethylen	1,70
benzín	1,30
lakový benzín	0,90
petrolej	0,65

Měď a slitiny - prostředky pro chemické čištění od produktů koroze

30 % roztok kyseliny mravenčí (HCOOH)

Během práce je třeba sledovat, aby se z povrchu předmětu odstraňovaly pouze solné a oxidické nečistoty a nově vzniklé tvary.

Nesmí přitom docházet k naleptání kovu a k vytvoření sekundárního nánosů na mědi.

Předností kyseliny mravenčí ve srovnání s jinými reagenty je její těkavost, díky které je zaručena bezpečnost restaurovaného předmětu.

5-10 % roztoky kyseliny citronové nebo octové

po práci v těchto roztocích je nutno předměty důkladně omýt.

Měděné a bronzové předměty se dají očistit od zoxidovaných a solných vrstev, nerovnoměrné a „divoké“ patiny pomocí **10-15 % roztoků amoniaku a uhličitanu amonného**.

10-15 %-ní roztok hexametfosforečnanu sodného, jímž se dají odstranit vápencové nově vytvořené tvary, zemina a hlína.

10 % Chelaton III

Měď a slitiny - prostředky pro chemické čištění od produktů koroze

Neutrální a alkalické roztoky **vínanu draselno-sodného (Seignettova sůl)** se používají pro čištění zlacených bronzů

Tato sůl nereaguje s oxidy mědi (I) a (II), odstraňuje pouze jejich soli a hydráty.

Pastovité **filmotvorné čisticí soustavy na bázi PVAIk a PVAD**

(polyvinylacetátová disperze s obsahem glycerinu nebo jiného víceatomového alkoholu jakožto antiadheziva.

Do těchto směsí se přidávají ethylendiamin nebo polyelektrolyty obsahující karboxylovou skupinu (methakrylovou kyselinu, hydrolyzovaný kopolymer styrenu s maleinanhydridem), tedy látky, které mají čisticí účinky.

Přídavek amoniaku udržuje pH roztoku v rozmezí 4,5-5,5.

používají se při nutnosti lokálně odstranit oxidicko-solná a jiná znečištění.

Způsob 1:

- ❖ na čištěný úsek nanese pasta z práškovitého zinku, hořčíku nebo hliníku v 10-15 % roztoku hydroxidu sodného nebo draselného.
- ❖ při reakci vznikající vodík redukuje soli a oxidy mědi na kov, a tak odstraňuje nečistotu.

Způsob 2: hlavní složkou lázně je kyselina orthofosforečná

komponenta	obsah v g/l							
kyselina orthofosforečná, konc.	1000	800	1000	1000	1000	1000	900	900
oxid chromový (jedovatý)	150	-	-	-	-	-	-	-
n-butanol	-	100	-	-	-	-	-	-
monoethanolamin	-	-	50	-	-	-	-	-
diethanolamin	-	-	-	50	-	-	-	-
triethanolamin	-	-	-	-	50	-	-	-
kyselina sírová konc.	-	-	-	-	100	-	-	-
kyselina mléčná	-	-	-	-	-	10	-	-
sulfanilamid	-	-	-	-	-	-	5	-
thiomočovina	-	-	-	-	-	-	-	5

Podmínky elektrolýzy:

- ❖ 18-25 °C
- ❖ hustota elektrického proudu 15-20 A/dm².
- ❖ elektrolýzu je možné provádět lokálně pomocí tyčové elektrody uzavřené do skleněné trubice, skrze kterou se pomalu dopravuje na očišťované místo elektrolyt.

Měď a slitiny - Spojování jednotlivých fragmentů

Fragmenty děl z mědi a měděných slitin se spojují lepením nebo postupným vrstvením na předem připravený základ (sádrový, voskový aj.).

Jednotlivé kraje fragmentů se spojují pájením prostřednictvím **pájky**.

Pájkou se rozumí roztavený kov nebo slitina s nižším bodem tání než má pájený kov.

Pájka se zpravidla vnáší do švu mezi spojované díly.

Jestliže se na restaurovaném předmětu nachází smalt, kamenné, kostěné, perleťové nebo jiné dekorativní elementy (s ohledem na vysokou tepelnou vodivost mědi a jejích slitin), pak **lze** výrobky jen **minimálně zahřívát**.

Měď a slitiny - Spojování jednotlivých fragmentů pájením

- ❖ v závislosti na stavu restaurovaného objektu se používají **nízkotavitelné** nebo **těžkotavitelné** pájky.
- ❖ snadno tavitelným patří ty, jejichž teplota tání nepřevyšuje 450 °C
- ❖ mez pevnosti lehkotavitelných pájek je v rozmezí 2,8-200 MPa.

Výběr pájky se řídí následujícími požadavky :

**teplota počátku tavení (°C)
teplota úplného roztavení (°C)
mez pevnosti v tahu (MPa)
relativní prodloužení (%)**

**tekutost pájky
odolnost vůči korozi
plasticita
smáčení schopnost**

Měď a slitiny - Spojování jednotlivých fragmentů pájením

Lehkotavitelné pájky

(cín-olověné, olovo-stříbrné, olovo-kadmiové, cín-zinkové, bismut-indiové)

Těžkotavitelné pájky (slitiny na bázi mědi a stříbra)

(pro restaurování měděných a bronzových výrobků, zvláště pak soch)

Měď- fosforové pájky –

mají dobrou smáčecí schopnost, vysokou tekutost a malou plasticitu.

Díky přítomnosti fosforu je pro ně charakteristická schopnost samotavení při pájení mědi a některých jejích slitin.

Stříbrné pájky –

mají relativně nízké teploty tání, dobrou tekutost a plasticitu.

Používají se zvláště v těch případech, je-li zapotřebí získat vysoce pevné spoje nebo je nutno zacelit trhlinu.

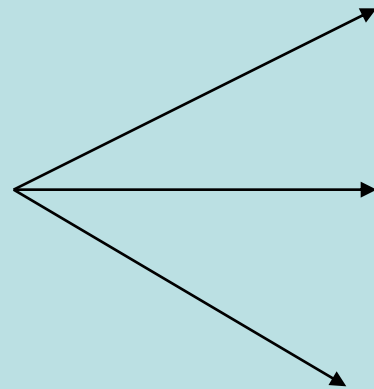
Do stříbrných pájek se kromě stříbra přidává měď, zinek, kadmium, cín, fosfor, mangan a nikl.

- ❖ **Smáčení** povrchu pájených kovů závisí na poměru povrchových napětí tvrdého kovu a taveniny na rozhraní s plynnou fází.
- ❖ Smáčení každé konkrétní dvojice kovů se významně zlepší, je-li místo vzduchu během pájení přítomna třetí fáze, tzv. **tavidlo**.
- ❖ Při pájení používané tavidlo je aktivní chemickou látkou, která je určena k očištění daného kovu od povrchových oxidů a znečišťujících látek, snížení povrchového napětí a zlepšení roztékání pájky.

Pro restaurátorské účely musí mít tavidla následující vlastnosti:

- ❖ tavidlo nesmí chemicky reagovat s pájkou (při roztavení tavidla a pájky se musí tvořit dvě nemísitelné kapaliny)
- ❖ tavidlo musí mít nižší teplotu tání než pájka (kapalné tavidlo má do roztavení pájky očistit povrch spojovaných dílů od příměsí nekovových zoxidovaných vrstev a ochránit pájený úsek od působení okolního prostředí)
- ❖ tavidlo musí být chemicky inertní nebo minimálně aktivní ve vztahu k pájeným kovům a slitinám; korozivní aktivita tavidla po pájení švu musí být minimální
- ❖ v kapalném stavu se musí tavidlo dobře roztékat po pájce, zatékat mezi pájené díly a smáčet je
- ❖ v roztaveném stavu musí tavidlo podporovat roztékání pájky po povrchu a její spojení se základním kovem
- ❖ struska, vytvořená při reakci tavidla s oxidickými vrstvami v procesu pájení, se musí dobře odstraňovat z povrchu kovu.

Typy tavidel



Nekorodující (ochranná)

Slabě korozivní

Korozivní

Nekorodující (ochranná) tavidla

- slabě agresivní, prakticky nerozpouštějí zoxidované vrstvy většiny kovů a mohou se používat hlavně při pájení mědi a jejích slitin.
- lze pájet i ocelové předměty, pokryté vrstvou ušlechtilého kovu (stříbro, měď, cín).
- mezi tato tavidla patří **kalafuna** a její roztoky v ethanolu a jiných organických rozpouštědlech, **smůly ze dřeva (balzámy)**, **vosk**, **stearin**, **vazelina**.
- ochranná tavidla této skupiny se hodí pro pájení pouze lehkotavitelnými pájkami.
- tavidla na bázi kalafuny pracují při teplotě 300 °C a po skončení pájení není třeba je odstraňovat

Slabě korozivní tavidla (jsou agresivnější než tavidla první skupiny)

- jsou tvořena živočišnými tuky, minerálními oleji, organickými kyselinami (mléčná, citronová, olejová, stearinová, šťavelová aj.), jejich roztoky ve vodě nebo nižších alkoholech (ethanol, *isopropanol*), deriváty organických kyselin a zásadami.
- aby se oslabil jejich korozivní účinek, přidává se kalafuna nebo jiné komponenty.
- tento druh tavidel se zpravidla dobře odpařuje, při pájení shoří nebo se rozloží.
- používají se při pájení lehkotavitelnými pájkami.

Korozivní tavidla

- sestávají z anorganických kyselin, chloridů a fluoridů některých kovů.
- používají se ve formě vodných roztoků, v tuhém nebo pastovitém stavu.
- tavidla této skupiny jsou schopna narušovat odolné oxidické vrstvy barevných i černých kovů při použití libovolného druhu pájky.

Použití pájecích past pro pájení švů složité konfigurace

Pájecí pasta \equiv konsistentní směs tavidla a prášku pájky.

Jako *pojiva* pro přípravu pájecích past se používají kalafuna (roztok v ethanolu), cukry, akrylové pryskyřice, nitrát celulózy.

Jako *pájecí materiál* se používají práškovité nízkoteplotní cín-olověné pájky.

cín-olověná pájka (prášek)	575-800
chlorid zinečnatý bezv.	26-28
chlorid amonný	15-30
96 % ethanol	10-20
glycerin	65-95

bez pojiva

- **Patinou** se rozumí přirozená nebo umělá vrstva (oxidická nebo oxidicko-solná) na povrchu předmětů z mědi, bronzu a jiných měděných slitin, event i jiných kovů.
- Patinování může být provedeno **chemicky** nebo **elektrochemicky**
- Dává povrchu kovu určitou barvu a vnější vzhled. V jisté míře izoluje kov od okolního prostředí a zabraňuje jeho korozi.
- Přirozená nebo umělá patina na bronzových muzejních sbírkových předmětech, sochách, archeologických nálezích nemá jen funkci ochrannou a dekorativní, ale dotváří také umělecký vzhled předmětu.

Během patinování se rozpouští povrchová vrstva očištěného kovu v patinující lázni a vytváří se vrstva z oxidů a solí ⇒ každé další patinování vede částečnému rozpuštění kovu.

Nejvíce dochází k úbytkům kovu na výstupcích výrobků, což vede ke zhlazování mikroreliefu.

S touto skutečností je potřeba počítat při restaurování výrobků z mědi a slitin na bázi mědi.

K patinování se používají **polysulfidy draselné, sulfidy sodné a amonné**, které vytvářejí na povrchu při dostatečně vysokých koncentracích roztoků tmavě hnědé a černé vrstvy, při nízkých koncentracích (méně než 0,1 %) zlatavě hnědé.

Umělé patiny nejsou stálé v atmosférických podmínkách a patinované předměty je třeba chránit vrstvou vosku, laku nebo fermeže.

Tyto organické látky však mají jen dočasně plní svou ochrannou funkci, a pak se nerovnoměrně narušují. Přitom vrstva praská a olupuje se a vznikají přitom ohniska měnící se patiny.

Při opakovaném patinování je třeba všechny organické nátěry odstranit (organickými rozpouštědly, mechanickým způsobem nebo za pomoci abraziv, vyžiháním), což může být s ohledem na reliéf povrchu složitým úkolem.

Chemické metody procesu patinování zahrnují následující operace:

mechanické očištění povrchu

odstranění „divoké“ a narušené patiny (vzniká působením chloridů na povrch mědi a měděných slitin za vzniku jasně zeleného CuCl_2)
leptáním (nedoporučuje se - kromě odstranění oxidických vrstev se rozpouští i část kovu) **a dekapírováním**.

odmaštění

vlastní patinování

Sulfidické patinování výrobků z mědi a jejích slitin se provádí:

- nanesením roztoků na nahřátý nebo studený povrch
- ponořením celého předmětu do horkého nebo studeného roztoku
- působením patinovacího prostředku v plynné fázi

Možné odstíny při patinování mědi:

Hnědé (jednovrstvá patina)

Zelené a **modré** (dvouvrstvá patina)

Jiné odstíny

Složení patiny na mědi

Umělé oxidické a oxido-solné vrstvy se blíží svým složením přirozeným patinám.

Filmy různých odstínů hnědé barvy jsou **jednovrstvé** a jsou tvořeny, podobně jako u přirozených patin, **oxidem měďným**.

Zelené a modré umělé patiny se svou barvou přirozeným patinám podobají, jsou však **dvouvrstvé**. **Vnitřní vrstva je tvořena oxidem měďným a vnější vrstva zásaditými solemi mědi.**

„Sirná játra“

≡ **směs různých polysulfidů draselných s thiosíranem draselným.**

Tato látka se připraví protavením 1 hm. dílu síry s 1-2 hm. díly potaši po dobu 15-20 minut. Reakce se provádí za stálého míchání v porcelánové misce.

V přítomnosti vzduchu dochází k reakci mezi komponentami a vzniká hnědá viskózní hmota:



Nadbytečná síra dále reaguje se sulfidem draselným za vzniku polysulfidu draselného:



Pozn.: Sirná játra je nutno uchovávat v dobře uzavřených nádobách z tmavého skla.

Elektrochemické patinování

- **Elektrochemické metody patinování se mohou provádět nejen ve vanách, ale u jednotlivých dílů také pomocí speciálních elektrod.**
- **Pro tento účel se elektrody zhotovují z kartáče, u kterého jsou vyvedeny měděné (nebo ocelové) drátky směrem k základu kartáče.**
- **Předmět se ponoří do vany a připojuje se jako katoda, anody jsou měděné. Doba vzniku patiny je 5-10 minut při hustotě proudu 0,3-0,5 A/dm².**
- **Při elektrochemické anodické oxidaci mědi a měděných slitin v silně alkalickém prostředí je možno získat oxidické vrstvy různých odstínů – od teple černé až po olivově hnědou.**
- **Elektrochemické metody patinování se mohou používat i pro obnovení patiny na jednotlivých dílech.**

- **Měď a měděné slitiny se snadno oxidují na vzduchu působením kyslíku, sloučenin síry a oxidů dusíku.**
- **Ošetření nesmí změnit vnější vzhled předmětu, tedy nanášená vrstva musí být tenká a nesmí měnit optické vlastnosti povrchu.**
- **V praxi se často používají polymery pro vytváření ochranných vrstev – PBMA, PVB, PVAc, nitrocelulóзовé laky, včelí a syntetické vosky.**
- **Mnohé polymerní povlaky dávají očištěnému kovu necharakteristický lesk, relativně rychle stárnou, snadno se**
- **Ochrana mědi a jejích slitin nátěry na bázi čistých OKS není dostatečně trvanlivá v důsledku pórovitosti filmů a pronikání agresivních plynů. ⇒ nátěry obsahující inhibitory koroze. (benzotriazol v koncentraci 0,05-0,1 %.**

Povrch měděných předmětů je možno chránit před oxidací pokrytím voskem s přídavkem benzotriazolu.

Pro tento účel se vosk rozpouští v terpentýnové silici, benzotriazol v lihu.

vosk	10
terpentýnová silice	69,5
ethanol	20
benzotriazol	0,5