

Materiály pro konzervování a restaurování kovů

Cín a olovo

Stříbro

Zlato

železné kovy (železo, ocel, litina)

železné kovy - (železo, ocel, litina)

- železné kovy se velmi používají v umění, architektuře, průmyslu a v lidových řemeslech.
- Při archeologických vykopávkách byly nalezeny předměty z černých kovů v různém stupni uchování ⇒ **nutnost jejich konzervace**
- Proces konzervování nebo restaurování předmětů z černých kovů (mříže, architektonické ozdobné prvky, mosty, historické technické předměty, domácí nářadí a zbraně) začíná zpravidla **odstraněním rzi** a nahromaděných vrstev barvy
- pokračuje **doplněním chybějících částí** (restaurování) a
- končí **ochranou proti budoucí korozi**.

železné kovy – *Problémy při konzervování, resp. restaurování, předmětů z černých kovů*

- Mnohé předměty ze železa (oceli, litiny) bývají doplňovány inkrustacemi (**zlato, stříbro, perlet'**)
- Ocel nese stopy speciálních úprav (brinýrování = černění železa) nebo výrobních postupů (kování, ražby nebo rytí).
- Přítomnost podobných ozdob nedovoluje používat mnohé běžné způsoby ošetření kovu (a to ani v případech lokálního čištění), přestože jejich působení lze kontrolovat.

železné kovy - *Proces koroze předmětů z černých kovů*

- Při působení vody, kyslíku, agresivních plynů ve vzduchu, a v případě archeologických vykopávek i solí, které jsou v půdě nebo mořské vodě, přecházejí železné kovy na chemicky stálé formy svých sloučenin.
- Tento přirozený proces přechodu kovů v oxidy, hydroxidy a soli začíná na povrchu, a proto je neočištěný povrch černých kovů vždy pokryt produkty koroze.
- Tloušťka těchto vrstev závisí na podmínkách, ve kterých se vrstva vytváří, a kolísá od setin do několika milimetrů;
- V případě archeologických předmětů často dochází k úplné přeměně kovu v produkty koroze.

Korozní vrstvu na výrobcích ze (železa, oceli, litiny) tvoří:

- směsi oxidů, křemičitanů, uhličitanů, chloridů a sulfidů železa
- v případě archeologických předmětů i různých vápenatých solí.

železné kovy - *Proces koroze předmětů z černých kovů*

- **Přítomnost produktů koroze ztěžuje nebo dokonce znemožňuje předmět prostudovat a mění často jeho vnější vzhled.**
- **Kromě toho, proces koroze se rozvíjí s postupujícím časem dokonce při příznivých podmínkách uložení.**
- **Mnohé koroze vzniklé soli jsou hygroskopické.**
- **Proto pórovité oxidové a hydroxidové vrstvy sorbují vodu ze vzduchu, což vede k další korozi.**
- **Přítomnost pórovitých vrstev solí a produktů koroze je nepřijatelná při konzervování muzejních sbírkových předmětů a barvení architektonických prvků z litiny a oceli.**
- **Proto bývá odstranění rzi a jiných korozních produktů součástí konzervování a restaurování výrobků z železného kovu.**

železné kovy - Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů

Odstranění chloridů je povinnou operací:

- Provádí se **louhováním předmětu v proudu destilované vody** nebo vyvařením (tyto práce jsou zdlouhavé a povrch kovu se v přítomnosti kyslíku ze vzduchu dodatečně oxiduje).
- Účinné je ošetření předmětů v nasyceném roztoku uhličitanu amonného nebo vodného roztoku amoniaku.
- Při této operaci se nahrazuje ion železa ve sloučenině kationtem amonným. Následné zahřátí na 300 °C vede k odstranění amonných solí z povrchové vrstvy produktů koroze - je třeba počítat s tím, že při termickém procesu může dojít k poškození silně zkorodovaných předmětů.
- Efektivní metodou odstranění chloridů je **ošetření předmětů roztoky hydroxidu lithného v ethanolu**. V alkalickém prostředí přecházejí chloridy železa na hydroxid. Vznikající chlorid lithný se dobře rozpouští v ethanolu a dá se odstranit dvoj- nebo trojnásobným promytím vodou. Nejprve se povrch předmětu zbaví vody pomocí methanolu nebo *isopropanolu*, pak se povrch ošetří 2 % roztokem hydroxidu lithného ve směsi ethanolu, methanolu a *isopropanolu*.

železné kovy - *Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů*

Elektrochemické způsoby odstranění koroze

- Při elektrochemickém odstraňování chloridového aniontu v 2-3 % roztocích NaOH nebo KOH se železný předmět připojí k zápornému pólu zdroje napětí.
- Jako anoda slouží olověná nebo železná deska. Proces se provádí při nízkém napětí (2-12 V) a proudové hustotě 2-10 A/dm².
- Během tohoto procesu je nezbytné vyměňovat každodenně elektrolyt do té doby, dokud je v něm přítomen chlorid a zkouška s AgNO₃ je pozitivní (přítomný chlorid tvoří nerozpustnou bílou sraženinu AgCl).
- Po skončení elektrochemického procesu se předmět důkladně omyje od hydroxidu, promývá se inhibujícím roztokem chromanu (v koncentrací 1-5 %), usuší se a konzervuje voskem nebo polymerními směsmi, které obsahují inhibitor koroze.
- **Pozn. Sloučeniny Cr^{VI} patří mezi vysoce toxické látky**

železné kovy - *Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů*

Další metody odstranění koroze

roztoky **minerálních nebo organických kyselin** s přídavkem 1-2 % **inhibitoru kyslíkové koroze** - urotropinu, tanninu, pyrokatechinu, hydrochinonu nebo mentholu.

- **Nejefektivněji působí roztok obsahující 35 % kyseliny orthofosforečné a 5-10 % kyseliny chlorovodíkové.**
- **Roztoky kyselin sírové a chlorovodíkové umožňují poměrně rychle odstranit produkty koroze, ale vždy naleptávají samotný kov. Aby se tomu zabránilo, přidávají se do roztoků kyselin inhibitory koroze.**
- **Např. do 1M roztoku kyseliny sírové je účelné přidat thiosemikarbazid, thiomocovinu, hexamin, trifenylfosfan, benzotriazol**

železné kovy - Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů

Z organických kyselin jsou efektivní:

kyselina thioglykolová
kyselina citronová
kyselina mravenčí
kyselina šťavelová

Tyto kyseliny, podobně i **Chelaton III** dobře rozpouštějí oxidy a hydroxidy železa a dostatečně pomalu reagují s kompaktním kovem.

Přídavek Chelatonu III a inhibitorů koroze (urotropin) do roztoků organických kyselin zcela potlačuje další korozi kovu.

železné kovy - *Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů*

Přeměna produktů koroze

- Jestliže je na povrchu železného předmětu nezbytné zachovat produkty koroze (např. u archeologických předmětů, pak jde o jejich stabilizaci), je třeba je přeměnit.
- Redukční ošetření se provádí v 3 - 5 % vodném roztoku NaOH a siřičitanu sodného Na_2SO_3 .
- Oxidy železa přitom přecházejí v nejstálejší sloučeninu – magnetit Fe_3O_4 , který má vysokou hustotu ve srovnání s jinými kyslíkatými sloučeninami železa.

železné kovy - *Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů*

Odstraňování jednotlivých ložisek koroze

V tomto případě se **na úseky zkorodovaného kovu** působí **pastou ze zinkového prášku a 15 % roztoku NaOH**, který se zahustí např. směsí z PVAk s Chelatonem III a glycerinu.

Směsi na bázi PVAk (nebo polyvinylacetátové disperze) mají značnou viskozitu, neroztékají se po povrchu, ale zůstanou v místě kontaktu, Chelaton III se rychle spotřebovává.

Difuze účinných látek z viskózní hmoty je zpomalena, což umožňuje snímat dostatečně tenké vrstvy produktů koroze.

Množství Chelatonu III může být různé, mění se přitom čisticí schopnost směsi.

Do **směsí na bázi PVAc se přidává kyselina orthofosforečná a tannin**. Tento způsob nejen kov očišťuje, ale zároveň se také konzervuje jeho povrch.

Po odpaření vody se na ošetřovaném povrchu tvoří elastický film, který se odstraňuje z povrchu kovu společně s rozpuštěnými produkty koroze.

železné kovy - *Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů*

Vrstevnaté odstraňování solných a oxidických produktů

Používají se roztoky filmotvorných polymerů – polyelektrolytů, kterými jsou kopolymery akrylové nebo vinylové řady obsahující karboxylovou skupinu.

Jejich nanesení na korozními produkty pokrytý povrch působí pouze na vrstvy, které jsou v bezprostředním styku s viskózní hmotou polymerního elektrolytu. Difuze se zde prakticky neprojevuje.

Po odpaření rozpouštědla se vzniklý film snímá společně s produkty reakce karboxylových skupin kopolymeru se solemi kovů a vápníku přítomných na povrchu kovu.

Aby se usnadnilo odstranění filmu přidávají se do polymerních roztoků antiadhezivní přísady – glycerin, ethylenglykol, aj.

železné kovy - Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů

Použití nízkoteplotního plazmatu

Očištění povrchů černých kovů (event. i drahých kovů a jejich slitin) od produktů koroze se dá provést redukcí v *nízkoteplotním plynovém plazmatu* pomocí různých zařízení, např. plazmové tužky.

Plazma obsahuje značné množství chemicky aktivních iontů, radikálů, atomů a molekul ve vzbuzeném stavu.

V ČR se provádí plazmatická redukce pomocí H_2 , plazma se budí ve vakuu pomocí vysokofrekvenčního výboje, pracovní teplota se pohybuje obvykle v rozmezí 200-400 °C.

Tato metoda dovoluje provést redukcí objektů z úplně nebo téměř úplně korodovaného železa a může být použita pro silně zoxidované archeologické předměty ze železa a různých kovů (např. inkrustovaných nebo plátovaných stříbrem, zlatem).

Ošetření ve vodných roztocích může vést k ubývání povrchů nebo rozpuštění oxidů pod vrstvou drahého kovu.

železné kovy - *Odstraňování solí a produktů koroze z povrchu černých kovů*

Termická redukce zoxidovaného železa

- Provádí se oxidem uhelnatým se ve výjimečných případech v elektrické peci pod vrstvou dřevného uhlí při omezeném přívodu vzduchu za teploty 800 °C.
- Doba pobytu předmětu v zahřívané zóně závisí na obsahu oxidu uhličitého v odcházejících plynech. Minimální a konstantní množství CO₂ svědčí o dokonalé redukci oxidů železa na kov.
- Termická redukce zoxidovaného železa vodíkem se snadno provádí v trubkových pecích s regulovatelnou teplotou po délce trubky. Do reakční části pece se zavádí amoniak, který se na katalyzátoru při 400-600 °C rozkládá na dusík a vodík. Odcházející plyny, které obsahují značné množství nezreagovaného vodíku, se spalují.
- Předměty po termické redukci oxidů železa mívají velký povrch („houbovitý“ kov), proto se důkladně promývají nejprve ve vařícím roztoku NaOH, potom v destilované vodě a nakonec se suší. Pak se předměty ošetří ochrannými prostředky – akryláty nebo epoxidovými pryskyřicemi.

železné kovy - *Odstranění nečistot organického původu*

Organická rozpouštědla pro odmaštění

- **Tetrachlorethylen, nebo trichlorethylen (používají se dvě nebo tři čerstvé porce).**
- **Trichlorethylen se ve vodě pomalu hydrolyzuje za vzniku kyseliny chlorovodíkové, a proto se do něj přidával pro stabilizaci triethanolamin, monobutylamin nebo urotropin v množstvích 0,01-0,02 g/l rozpouštědla.**
- **Tetrachlorethylen je stálejší a prakticky nehydrolyzuje.**
- **Při odmašťování leštěných povrchů se k chlorovaným uhlovodíkům přidávaly povrchově aktivní látky v množství 1-3 g/l rozpouštědla.**
- **Pro odstranění odolnějších nečistot se používají vhodné směsi rozpouštědel.**
- **Dnes se použití těchto chlorovaných uhlovodíků nedoporučuje.**

železné kovy - Odstranění nečistot organického původu

Vodné mycí směsi

- Očištění povrchů od tuků rostlinného nebo živočišného původu a od vosků se ve speciálních případech dá provést **roztoky alkálií**.
- Minerální oleje se v alkáliích nerozpouštějí, ale v přítomnosti emulgátorů (povrchově aktivní látky, vodní sklo Na_2SiO_3 aj.) však mohou tvořit vodné emulze.
- Lze pracovat s horkými nebo studenými mycími soustavami.

Př.

	g/l
NaOH nebo KOH	5-15
fosforečnan sodný, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	15-35
soda kalcinovaná, Na_2CO_3	15-35
emulgátor	3-10

železné kovy - *Odstranění nečistot organického původu*

Elektrochemický způsob odstranění organických nečistot (a koroze)

- **Provádí se v alkalickém roztoku. Složení roztoku, který se při tomto způsobu používá, je přibližně stejné jako při odmašťování, ale bez přídavku emulgátoru.**
- **Proces se vede při teplotě pracovního roztoku 60-80 °C a proudové hustotě 20-100 A/m².**
- **Při katodickém procesu se katoda sytí vodíkem, kov se stává křehkým, a proto se mění polarita: 3-10 minut je předmět připojen na katodu a pak 1-3 minuty na anodu.**
- **Tenkostěnné předměty lze podrobovat pouze anodickému procesu.**
- **Během procesu dochází k elektrochemické redukci oxidů železa a jejich oddělení od kovu vznikajícím vodíkem. Při anodovém procesu se na anodě tvoří kyslík, který mechanicky odděluje částice oxidů železa.**
- **Anodický proces vyžaduje zvláštní pozornost, neboť může dojít k naleptání povrchu a změně jeho struktury.**

železné kovy - Fosfatizace povrchu a použití konvertorů rzi

- **Fosfatizace** vede k vytvoření tenké (5-50 μm) jemně krystalické vrstvy na povrchu kovu.
- Tato vrstva je tvořena nerozpustnými fosforečnany železa, manganu a zinku.
- V závislosti na podmínkách se barva fosfátových vrstev mění od šedé do železné.
- Fosfátová vrstva má dobré izolační vlastnosti, což zabraňuje vzniku elektrochemické koroze na povrchu kovů.
- Dobře lpí na povrchu kovu, přičemž je dostatečně pórovitá. Lze proto na ni nanášet ochranné lakové nebo voskové vrstvy.
- Fosfatizace nevadí dalším úpravám předmětu (brinýrování, černění, mědění, zlcení), neboť se při tomto způsobu úpravy povrchu zachovává.

Fosfatizace se považuje za jeden z nadějných způsobů ochrany povrchu kovu.

železné kovy - Fosfatizace povrchu a použití konvertorů rzi

Zbytky čerstvé rzi lze odstranit 3-5 % roztokem kyseliny sírové s následným omytím a louhováním v roztoku sody.

Aby se získal pevný a rovnoměrně pokrytý povrch kovu, je nutné zpočátku provést aktivaci.

Krátkodobé ponoření do roztoku následujícího složení na dobu 3-5 minut odstraňuje z povrchu zbytky inhibujících látek a předchozí pasivaci a kov se aktivuje.

	%
kyselina orthofosforečná, konc.	55
fluorid sodný	2
voda	43

železné kovy - Fosfatizace povrchu a použití konvertorů rzi

Složení fosfatizačních lázní

složení roztoku		podmínky použití		barva fosfátové vrstvy
komponenty	obsah, g	pracovní teplota, °C	trvání procesu, min	
Roztok 1				
fosforečnan zinečnatý dusičnan zinečnatý kyselina orthofosforečná, konc. voda	33-35 49-53 13-15 do 1 litru	90-98	5-10	od šedé do tmavě šedé
Roztok 2				
fosforečnan zinečnatý dusičnan zinečnatý uhličitan sodný louh sodný dusitan sodný voda	9-10 80-85 4-5 4-5 0,3-0,5 do 1 litru	18-25	10-15	světle šedá
Roztok 3 používá pro imitaci brinýrování i u lesklých povrchů, zbraní i brnění, výrobků lidových řemesel a v klenotnictví.				
kyselina orthofosforečná, konc. dusičnan vápenatý oxid manganičitý voda	4-5 70-100 10-20 do 1 litru	95-98	40-50	černá
Roztok 4				
hexametafosforečnan sodný chlorid vápenatý (bezv.) nebo octan olovnatý (resp. zinečnatý) voda	10 3,6 do 1 litru	18-25	60-120	bezbarvý

železné kovy - Fosfatizace povrchu a použití konvertorů rzi

- **Železné předměty** se silnějšími vrstvami produktů koroze lze fosfatizací také **konzervovat**.
- Na povrchu se vytvářejí krystalické nebo amorfnní vrstvy fosfátů, které chrání kov před další korozí.
- V tomto případě se k fosfatizování používá roztok následujícího složení:

	g
hexametafosforečnan sodný	10
chlorid vápenatý (bezv.)	3,2
dusičnan sodný	0,05
voda	do 1 litru

Pozn. : Proces se provádí při laboratorní teplotě, pH roztoku 5,6.

Přeměna rzi na kov

Tanátování

- K přeměně rzi se používá **20 % vodně-alkoholický roztok tanninu**.
- Tannin v přítomnosti kyseliny fosforečné vytváří komplexní soli, které pasivují povrch černých kovů.
- Ochranná stálá vrstva se tvoří při několikerém nanášením roztoku, jednotlivé vrstvy se nechají zaschnout. Konečného efektu se docílí za několik dní.
- V případě značné koroze se jako účinnější jeví roztok tanninu s přídavkem koncentrované kyseliny orthofosforečné (do 10 %).
- Vrstvy na bázi tanninu chrání povrch po dobu jednoho měsíce.
- Proto je nutné při dlouhodobé ochraně pokrývat povrch ochrannými nátěry nebo filmotvornými směsmi.

železné kovy - Fosfatizace povrchu a použití konvertorů rzi

Dlouhodobá ochrana povrchů černých kovů před korozí

může být zajištěna:

směsmi na bázi přírodních a syntetických vosků,
modifikovaných olejů
polymerními vrstvami

Ochranné směsi průmyslového původu obsahují ropné oleje, ceresin, petrolatum a také inhibitory koroze - oxidovaný ceresin nebo petrolatum, nitrované oleje, lithné soli kyseliny 12-oxystearinové, estery kyseliny alkenyljantarové, aminy nebo amidy.

parafin	10
petrolatum (nebo ceresin)	50
polyisobutylem	0,1
benzinový extrakt oxidovaného ceresinu (inhibitor koroze)	0,5
vřetenový, válcový nebo průmyslový olej	do 100