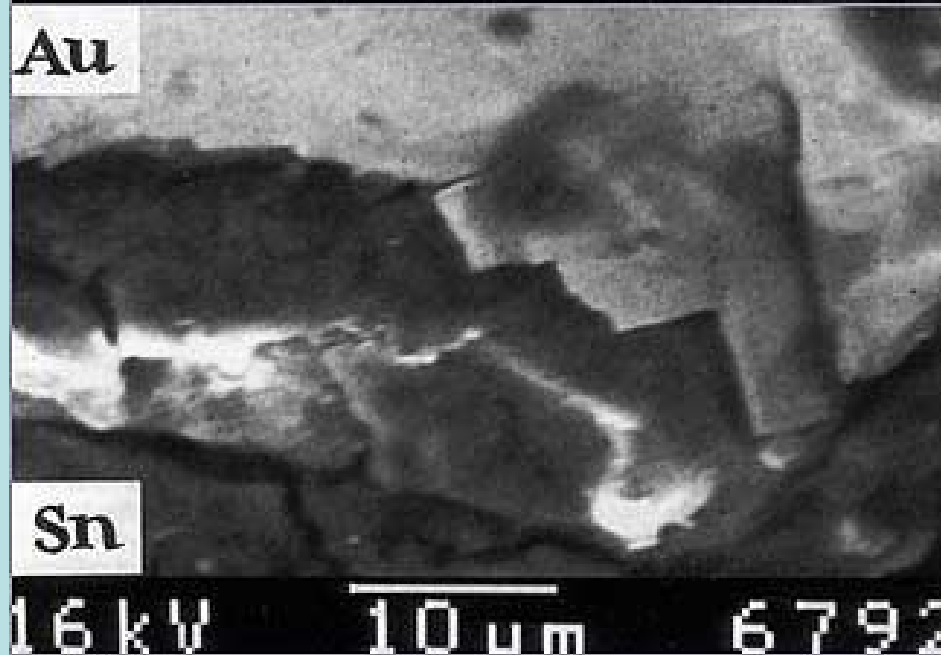
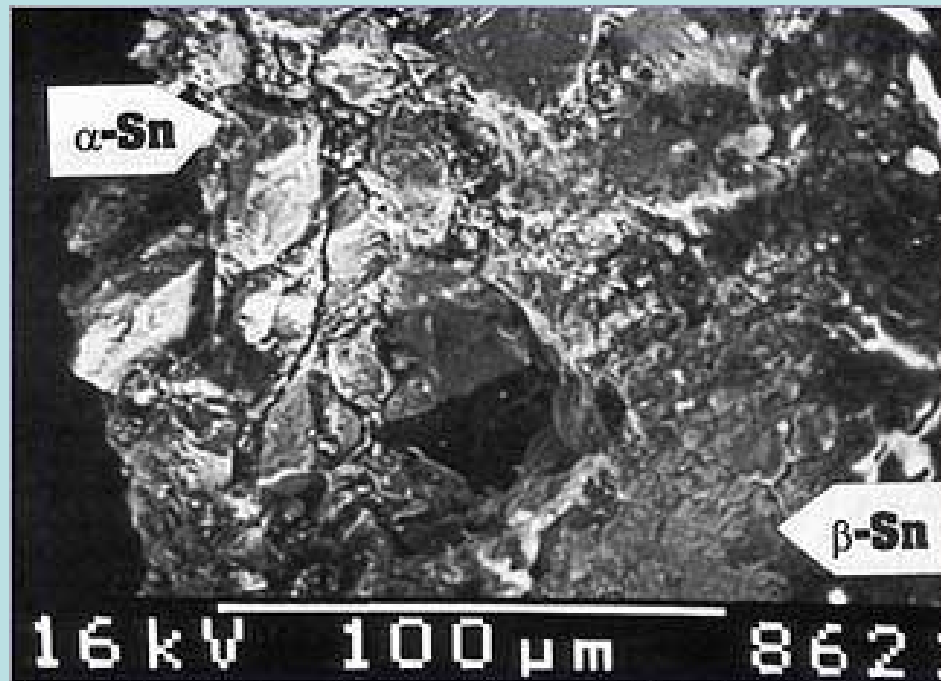


# Materiály pro konzervování a restaurování kovů

<b>Cín a olovo</b>

**Cín(Sn)** - stříbrobílý, lesklý kov, (b.t. 231,9 °C)

- ❖ **Cín** je měkký a plastický kov, odolný vůči působení většiny vnějších vlivů.
- ❖ Na vzduchu se stává matným. Vznikající oxidová vrstva je stálá a po dlouhou dobu si zachovává své vlastnosti.
- ❖ Je polymorfní (tj. existuje ve více krystalografických modifikacích), kompaktní  $\beta$ -modifikace (**bílý cín**) je stálá nad 13,2 °C.
  - ❖ pod touto teplotou se  $\beta$ -modifikace přeměňuje na práškovitou  $\alpha$ -modifikaci (šedý cín).
  - ❖ Tento proces se urychluje při dalším snížení teploty nebo „napadení“ bílého cínu částicemi šedého cínu. Tento jev je znám jako „**cínový mor**“ a vede k úplnému rozpadu cínového předmětu.
- ❖ Cín patří k amfoterním prvkům a v kyselém prostředí tvoří soli divalentního cínu ( $\text{SnSO}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ).
- ❖ V alkalickém prostředí tvoří cín cínatany, např.  $\text{Na}_2\text{SnO}_2$ , a cíničitany ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ).



### **Olovo (Pb)** - měkký, kujný a plastický kov šedé barvy

- ❖ Má namodralý nádech na čerstvém řezu. Na vzduchu rychle matní.
- ❖ Olovo je vůbec nejměkčím kovem mezi běžnými těžkými kovy. Značná měkkost (dá se do něj rýpat nehtem) vyžaduje při restaurování předmětů z olova opatrnost.
- ❖ Ve zředěných kyselinách se olovo prakticky nerozpouští. V některých případech se na povrchu olova účinkem kyselin objevuje nerozpustná vrstva, která chrání kov před dalším působením kyseliny. Tak např. v kyselině sírové se tvoří nerozpustný síran, v kyselině chlorovodíkové těžko rozpustný chlorid (**ale je rozpustný v horké vodě**).
- ❖ Dobře se olovo rozpouští v konc. kyselině dusičné, která má oxidační vlastnosti (tj. má více než cca 30 %  $\text{HNO}_3$ ).
- ❖ Relativně dobře se olovo rozpouští i v kyselině octové, ve které je přítomen kyslík, nebo v jejích parách. Z tohoto důvodu se nedovoluje používat **polyvinylacetátová lepidla a nátěry ve vitrinách**, kde jsou vystaveny olověné předměty. Při fotooxidaci PVAc může docházet k uvolnění acetátových iontů, které způsobují korozi olova.

## Cín a olovo – Slitiny

**pájka** - Sn/Pb

**bronz** - Cu/Sn

**ložiskový kov** - Sn/Pb/Cu (ložiska železničních vagónů, dieselových lokomotiv)

**liteřina** - Pb/Sb/Sn

**cínová slitina** - Sn/Sb/Cu (dekorativní a užitková slitina – kávové a čajové servisy, svícny atd.)

slitina 90 až 95 % Sn s Pb s dalšími prvky je pro zvukové vlastnosti velmi ceněna při **výrobě varhanních píšťal** (např. varhany v londýnské koncertní síni Royal Albert Hall mají 10 000 píšťal a obsahují 150 t Sn)

Sn a jeho slitiny se jako lázeň roztaveného kovu používají při výrobě plaveného skla

$Nb_3Sn$  – supravodivé magnety

**staniol**, používaný dříve k balení čtených potravin, byl čistý cín. Dnes se používají hliníkové folie (alobal).

## **Cín a olovo jako materiál**

**Cín a olovo** (vedle mědi, zlata a stříbra) patří ke kovům, se kterými se člověk seznámil již v dávných dobách.

Výrobky z těchto kovů se dají lehko roztavit a znova odlít, měkkost a plasticita umožňují vyrábět z těchto kovů nejrůznější předměty.

Na jejich povrchu jsou produkty koroze a zvláštní patina, která je ve srovnání s předměty, které se zachovaly na vzduchu, velmi hutná.

Jestliže se předměty z cínu našly v promrzající vrstvě zeminy, pak zpravidla dochází k přeměně modifikace bílého cínu na šedý („cínový mor“) a předmět se rozpadá.

## **Olovo a cín - Čištění povrchu předmětů z cínu a olova**

- ❖ **Běžné znečištění předmětů z cínu a olova se dá provést za pomoci horké vody, mýdla, měkké štětky a flanelu.**
- ❖ **Po očištění a promytí v čisté vodě se předmět vytře flanelem a vysuší se teplým vzduchem.**
- ❖ **Odstranění organických nečistot (olej, lak, barva, atd.) se provádí organickými rozpouštědly, přičemž pro olovo se nedoporučuje používat chlorované uhlovodíky a estery, jestliže nemáme jistotu, že první neobsahují volné chloridy a druhé acetátové anionty a ionty organických kyselin.**

## **Olovo a cín - Redukce a konverze korozních produktů u olova**

**Korozní produkty** jsou obvykle tvořeny **uhličitanem olovnatým** se stopami **oxidu a chloridu olovnatého**.

Často lze najít mezi produkty koroze **sulfid olovnatý** v podobě černošedých jemně krystalických útvarů na povrchu kovu.

Sulfid olovnatý se snadno tvoří na kovovém povrchu při působení sulfanu. (v malířství je známé tmavnutí olověných bělob, což je rovněž způsobeno vznikem sulfidu olovnatého).

Na starých předmětech z olova vytváří nálet sulfidu olovnatého šedou patinu, která se obvykle neodstraňuje.

Korozní produkty mají větší objem než původní kov, a proto se předmět bortí.

**Pozn.:** Relativně často se setkáváme s napadením výrobků z olova mastnými kyselinami a kyselinou octovou, které vznikají při destrukci olejových barev a laků, nátěrů a lepidel na bázi PVAc.



## Ostranění korozních produktů

**Uhličitany olovnaté** se dobře rozpouštějí v kyselinách. Používá se 10 % kyselina chlorovodíková (u nás se nedoporučuje), do které se předmět ponoří na tak dlouho, dokud se vytěsňuje plyn ( $\text{CO}_2$ ). Pak se předmět 2x omyje horkou destilovanou vodou, ponoří se do teplého 10 %-ního roztoku octanu amonného, ve kterém se předmět ponechá do úplného odstranění produktů koroze.

Octan amonný rozpouští **oxid olovnatý**, který je nerozpustný v kyselině chlorovodíkové. Po skončení práce se předmět důkladně omyje vodou a vysuší se.

Pro očištění od oxido-solných produktů koroze je účinný 10 % roztok disodné soli EDTA (Chelaton 3).

Nejnebezpečnější je pro výrobky z cínu polymorfnní přeměna  $\beta \rightarrow \alpha$

- Při tomto přechodu dochází k náhlému vzrůstu objemu (až o 25,6 %) a kompaktní kov se rozpadá na šedý prášek („šedý cín“).
- Nejrychleji probíhá tento proces při teplotě – 33 °C a značně se urychluje, jsou-li přítomna zárodečná centra  $\alpha$ -modifikace.
- V podmínkách muzejního deponování při stálých teplotách se cínový mor rozvíjí relativně pomalu.
- Vizuelně se napadení cínu pozná podle vzduť různých rozměrů, které se při dotyku rozpadají na černošedý krystalický prášek.
- Protože krystaly šedého cínu mohou „nakazit“ zdravý kov, je třeba sbírkové předměty s podezřením na tvoření  $\alpha$ -modifikace izolovat.
- Je nutné se také vyvarovat třeba jen krátkodobého prochlazení předmětů, včetně převozů za chladného počasí.
- Při včasném nálezu cínového moru se dá radikálně postupovat – odstranit napadená místa a doplnit novým kovem.

## Olovo a cín - Čištění povrchu olova

- Není-li cínový mor přítomen anebo napadení je nepatrné (černé tečky), pak se výrobky z cínu čistí od produktů koroze a podrobí se dlouhodobému ohřívání (4-6 hodin) ponořením do roztaveného parafinu (115-120 °C).
- Povrch korodovaných cínových předmětů je možné také očistit hliníkovým nebo zinkovým práškem, smíchaným s koncentrovaným roztokem NaOH.
- Pro čištění povrchu olova se dají také použít elektrochemické způsoby čištění. Tyto způsoby však nejsou pro předměty zcela bezpečné, protože olovo se snadno v alkalických roztocích narušuje.

## Olovo a cín – Restaurování napadených předmětů

Základním způsobem restaurování cínových předmětů napadených cínovým morem je **elektrochemická regenerace** jejich povrchu spočívající v odstranění  $\alpha$ -cínu a lokálním nebo celkovém elektrochemickém pokovení čistým kovem (cínování).

## Elektrochemické způsoby pokovování

- Pro pokovení olovem se používají hlavně kyselé elektrolyty . Nejběžnější jsou **elektrolyty fluoroboritanové, fenolsulfonové a fluorokřemičitanové**.
- Použití nacházejí i elektrolyty na bázi **olovnatanu  $\text{PbO}_2^{2-}$** . Tyto elektrolyty se dají použít i pro rozpouštění olova. V tomto případě se předmět, který se má očistit od oxido-solných nečistot, připojí k anodě.
- Existuje i skupina elektrolytů pro galvanické pokovování olovem na bázi komplexních sloučenin olova –

**bis(difosfáto)olovnatanu  $[\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  a**

**vínanového komplexu (tartráty olovnaté)  $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$  .**

## Kyselé elektrolyty

obsahují kation  $\text{Sn}^{2+}$ .

Nejjednoduššími kyselými elektrolyty pro galvanické cínování jsou elektrolyty síranové, které obsahují:

síran cínatý,

kyselinu sírovou

přídavky, zlepšující kvalitu povrchu (fenol, kresol, sulfonovaný kresol, emulgátory).

- Aby se zvýšila elektrická vodivost elektrolytu, přidávají se do něj soli, např. do elektrolytu s kyselinou sírovou se přidá **síran sodný**.
- Přítomnost povrchově aktivních látek a koloidních látek (např. želatiny) zlepšuje strukturu pokrytí kovem. Je to důležité při elektrochemickém „obnovování“ povrchů výrobků se složitým profilem.

### Př. Síranového elektrolytu

složení elektrolytu		pracovní podmínky	
komponenty	obsah, g/l	teplota, ° C	proudová hustota A/dm <sup>2</sup>
síran cínatý	40-50	15-25	1-2
kyselina sírová, konc.	50-80		
síran sodný, bezv.	50-70		
emulgátor	2-5		

### Cínatanové (alkalické) elektrolyty

- obsahují anion  $\text{SnO}_3^{2-}$
- mají značnou vylučovací schopnost,
- použití těchto elektrolytů umožňuje nejen pokovení povrchu (**katodický proces**), ale také cín rozpouštět (**anodický proces**).
- takto se dají tyto elektrolyty použít na ošetření jednotlivých míst  $\alpha$ -cínu (boj s cínovým morem).
- pro tento účel se používají zahuštěné elektrolyty, což se docíluje přidavkem Na-KMC.
- jako katody se používají cínové fólie nebo pruty. V důsledku vysoké vylučovací schopnosti se cínatanové elektrolyty hodí pro pokovení složitých reliéfů.
- elektrochemické pokovení cínem se provádí při laboratorní teplotě. V tomto případě je zapotřebí proudovou hustotu významně snížit, vede to však k pomalejšímu vylučování cínu.

**Př. cínatanového elektrolytu**

složení elektrolytu		pracovní podmínky	
komponenty	obsah, g/l	teplota, ° C	proudová hustota A/dm <sup>2</sup>
<i>Elektrolyt 1</i>			
cínatan sodný	50-100	60-80	1-2
NaOH	10-15		
octan sodný	15-20		
<i>Elektrolyt 2</i>			
cínatan draselný	150-165	80-90	6-10
KOH	20-25		



## Olovo a cín - Ochranné vrstvy na cínu a olovu

- Cín a olovo se na vzduchu postupně pokrývají oxidickou vrstvou (matní), která má nejen ochranou, ale i dekorativní funkci.
- Přítomnost matové vrstvy na povrchu kovu dělá problémy při výběru ochranných prostředků (**polybutylmethakrylové laky** dávají povrchu intenzivní lesk).

▪ **Organokřemičité laky** mají pórovitou strukturu, skrz kterou mohou pronikat vodní páry a agresivní plyny (bohužel).

Do těchto směsí je však možné přidávat inhibitory koroze.  
(např. **kvarterní amonné soli**).

▪ Mnohé z nich (např. chlorid oktadecylamonný) vytvářejí při nanesení z vodně-alkoholického roztoku na povrch kovu celoplošné ochranné monomolekulární adsorpční vrstvy.

▪ Efektivními inhibitory koroze jsou organokřemičité sloučeniny obsahující v molekulovém řetězci atom dusíku (aminoalkylpolysiloxany, aminoalkylalkoxysiloxany, polyorganosilazany).