

Návody ke cvičení

**Chemie a metodiky konzervování předmětů
vyrobených z anorganických materiálů I**

Jiří Příhoda, Alena Selucká, Richard Ševčík,

Marie Petlachová, Světlana Filípková

Brno 2013

Úloha č. 1: Příprava metalografických vzorků a jejich pozorování na světelném mikroskopu

Mezi základní metody průzkumu vlastností a technologie zpracování kovů a jejich slitin patří hodnocení jejich mikrostruktury neboli metalografický rozbor. Příprava materiálu – metalografického výbrusu pro pozorování a vyhodnocování struktury zahrnuje odběr vzorků, jejich preparaci, broušení, leštění a leptání. Mikroskopické zkoumání se provádí na metalografickém mikroskopu.

Odběr vzorků

Metalografický vzorek je část kovového předmětu, oddělený vhodným způsobem tak, aby byly zachovány veškeré jeho charakteristické znaky. Místo, způsob odběru vzorku a jejich počet se řídí účelem pozorování. Při odběru vzorku nesmí dojít k tepelnému nebo mechanickému ovlivnění struktury.

Preparování

Preparování vzorků má usnadnit a urychlit vlastní zhotovení metalografického výbrusu. Nejjednodušší způsob je zalití vzorků do samotvrdnoucích pryskyřic. Mezi moderní způsoby úpravy vzorků patří též zalisování do umělých hmot za tepla.

Broušení

Účelem broušení je dosáhnout minimální povrchové nerovnosti vzorku. Materiál je odebírán pomocí brusiva různé velikosti brusných zrn (brusné papíry nebo brusná plátna). Metalografické vzorky je možno brousit za sucha nebo za mokra. Z hlediska techniky se dělí broušení na ruční, mechanické a automatické.

Leštění

Po vybroušení je třeba z plochy výbrusu odstranit veškeré nerovnosti a rysky tak, aby vznikl zcela hladký povrch. Toho lze dosáhnout mechanickým leštěním. Při mechanickém leštění materiál s povrchu vzorku neubývá, vrcholky povrchové drsnosti jsou tlakem leštícího prášku deformovány a tím zhlazovány. Leštěním je materiál na povrchu vzorku tvářen do značné hloubky – vzniká deformovaná vrstva tzv. Beilbyho vrstva.

Leptání – vyvolání struktury

Na vyleštěném povrchu vzorku lze již pozorovat některé strukturní složky (grafit v litinách, nekovové částice a vměstky) a vady materiálu (praskliny, korozi, ap.), Aby bylo možné pozorovat

vlastní strukturu materiálu, je nutné odstranit u mechanicky leštěných vzorků tvářenou Beilbyho vrstvou a vhodným způsobem vyvolat mikrostrukturu. To se docílí chemickou cestou tj. leptáním vzorku pomocí chemických činidel (většinou alkoholické roztoky kyselin).

Pozorování na světelném mikroskopu

Mikroskopické zkoumání kovů a slitin se provádí na metalografických mikroskopech, v odraženém světle. Pozorování začínáme při malém zvětšení, což umožňuje pozorovat větší plochu a dává lepší představu o pravidelnosti struktury. S postupným zvětšováním zvětšení sledujeme tvar, velikost, množství a rozložení strukturních součástí. Dokumentace se provádí fotografickou cestou.

Pracovní postup

- Zásady pro odběr metalografického vzorku v kontextu s etikou konzervátorsko-restaurátorské profese (na ukázce vybraných typů kovových předmětů navrhnete vhodný způsob odběru vzorků).
- Popis způsobu preparování metalografických vzorků a druhů materiálů používaných pro jejich zalití nebo zalisování.
- Způsoby broušení a brousící prostředky.
- Postupy při ručním broušení vzorků a při mechanickém leštění.
- Chemické leptání vzorků, leptadla pro slitiny železa.
- Práce s mikroskopem.
- Pozorování struktur vybraných metalografických vzorků kovových materiálů (svářkové železo, ocel, litina, cínový bronz a další) na metalografickém mikroskopu a porovnání jejich struktury.

Úloha č. 2: Ošetření předmětů ze železa a jeho slitin – chemická a elektrolytická deionizace

Železo má přirozenou tendenci se měnit v korozní produkty. Korozní vrstvy se vytvářejí pomaleji v čistém prostředí, rychleji ve vlhkém prostředí a pokud jsou přítomny vodou rozpustné soli, zejména obsahující chloridové ionty Cl^- . Soli se dostávají do železných předmětů během jejich používání, manipulace nebo přímého vystavení nečistému prostředí (půda, mořský vzduch, ap.). Důležitou součástí konzervátorského postupu je odstranění těchto stimulátorů koroze tj. odsolení (desalinace, deionizace) ošetřovaných předmětů kontaminovaných chloridovými solemi.

Zadání

Na předložených vzorcích železných předmětů aplikujte níže uvedené postupy určené pro jejich desalinaci, účinek desalinace ověřte měřením koncentrace chloridových iontů pomocí orientační zkoušky dusičnanem stříbrným a potenciometricky (iontově selektivní elektrodou), výsledky měření u jednotlivých metod porovnejte.

Poznámka

Proces desalinace železných nálezů je časově náročná metoda, která může trvat až několik týdnů. Záměrem úlohy je příprava vhodných roztoků (ad 1 a 2) a aparatury (ad 3) pro odsolení železných předmětů, sledování průběhu desalinace s tím, že vyhodnocení účinnosti metod desalinace, tj. měření koncentrace chloridových iontů bude provedeno v následujících cvičeních. Studenti pod vedením pedagoga navrhnou vhodný režim pro stanovení periody měření Cl^- a vymývání lázní.

Deionizace destilovanou vodou

- Desalinace železných předmětů se provádí ve vyměňované destilované vodě.
- Průběžně se měří koncentrace Cl^- . Jestliže nedochází ke zvyšování koncentrace Cl^- , lázeň je vyměněna za novou. Desalinace je ukončena při negativní zkoušce na přítomnost Cl^- .
- Předměty se po desalinaci vysuší v sušárně (120°C , 3 – 5 hod.).

Deionizace hydroxidem lithným

- Princip metody spočívá v máčení předmětů po dobu cca 30 min. v methanolickém roztoku 0,2 – 1 % hydroxidu lithného.
- Předměty jsou poté vymývány ve vyměňované destilované vodě.

- Průběžně se měří koncentrace Cl^- . Jestliže nedochází ke zvyšování koncentrace chloridů, lázeň je vyměněna za novou. Desalinace je ukončena při negativní zkoušce na přítomnost Cl^- .
- Předměty se po desalinaci vysuší v sušárně (120°C , 3 – 5 hod.).

Elektrolytická deionizace

Předměty položte do kovového nerez košíku a umístěte do skleněné vany naplněné roztokem s následujícím složením (objem roztoku zvolte tak, aby předměty byly ve vaně potopeny).

- 1 l destilovaná voda
- 8 g KH_2PO_4 (prim. fosforečnan draselný)
- 1 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (sek. fosforečnan sodný)
- 10 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (benzoan sodný)

1. Změřte pH elektrolytu.
2. Nerez košík zapojte ke zdroji el. proudu jako katodu. Anodou jsou dva pásy, vyrobené z titanu se speciální povrchovou úpravou.
3. Nastavte optimální elektrochemický potenciál železných předmětů pomocí merkurosulfátové elektrody ($\text{EMSE} = -1050 \pm 50 \text{ mV}$).
4. Průběžně kontrolujte nastavení hodnoty EMSE.
5. Zaznamenejte hodnoty zdroje proudu a napětí.
6. Průběžně se měří koncentrace Cl^- . Jestliže nedochází ke zvyšování koncentrace chloridů, lázeň je vyměněna za novou. Desalinace je ukončena při negativní zkoušce Cl^- .
7. Předměty se po desalinaci vysuší v sušárně (120°C , 3 – 5 hod.).

Kalibrační graf pro stanovení chloridů chloridovou elektrodou

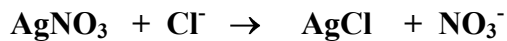
Chloridová elektroda patří do kategorie iontově-selektivních elektrod, která umožňuje jednoduché a pohodlné stanovení obsahu chloridů v roztoku. Elektroda poskytuje při měření odezvu kalibrovanou v milivoltech, kterou je zapotřebí překalibrovat na koncentraci chloridů.

Postup práce:

- V odměrné baňce o objemu 100 ml si připravíme si roztok 0,1 M NaCl a stanovíme odezvu chloridové elektrody.
- Z tohoto roztoku si odebereme do dalších dvou odměrných baněk 5 a 10 ml a doplníme po značku a opět stanovíme odezvu chloridové elektrody.
- Roztoky připravené v bodě 2 zředíme ještě 10x a stanovíme odezvu chloridové elektrody.

- Sestavíme tabulku koncentrací chloridů a odpovídající odezvy chloridové elektrody.
- Na milimetrový papír sestrojíme graf závislosti $E(\text{mV})=f(C_{\text{NaCl}})$.

Volumetrické stanovení chloridů metodou podle Mohra



Postup stanovení:

- Do titrační baňky odebereme 10 ml vzorku z deionizační lázně, přidáme cca 20 - 30 ml destilované vody a několik kapek indikátoru (roztok chromanu draselného).
- Titrujeme roztokem 0,01 M AgNO_3 do červenohnědého zbarvení suspenze.
- Na základě uvedené rovnice vypočítáme koncentraci chloridů a srovnáme s hodnotami získanými měřením chloridovou elektrodou.

Úloha č. 3: Ošetření předmětů ze železa a jeho slitin - průzkum předmětu, mechanické a chemické čištění

Železo je nejrozšířenějším a člověkem nejvíce používaným kovem. Již od r. 1000 př. n. l. se ze železa, a v menším množství i z oceli, vyráběly nejrůznější nástroje, zbraně, součástí oděvů apod. Chemicky čisté železo není vhodné jako materiál, protože je příliš měkké. Technicky se železo používá ve spojení s uhlíkem, který má rozhodující vliv na tvrdost, pevnost, houževnatost, dobrou tavitelnost, odlévatelnost a kujnost železného materiálu. Podle obsahu uhlíku rozlišujeme následující základní typy železných sloučenin: *oceli* (cca 0,05 až 2,14 % C) a *litiny* (2,14 až cca 5 % C). Železo s velmi malým obsahem uhlíku (cca 0,008 až 0,2 % C) bývá také nazýváno *svářkové železo*. *Legované oceli – slitiny* obsahují kromě uhlíku a příměsových prvků také prvky přísadové jako je chrom, nikl, molybden, vanad aj., které způsobují zásadní změnu vlastností těchto ocelí.

Železo vykazuje v přírodních podmínkách velmi nízkou odolnost proti korozi. Vznikající korozní vrstvy mohou mít odlišné chemické složení a zbarvení (červenohnědá rez – oxid-hydroxid železitý, černé sulfidy železa apod.), které jsou zejména v případě archeologických nálezů ovlivněny přítomností různých reakčních složek a typem půdního profilu. Některé z těchto korozních vrstev mohou mít do určité míry ochranný charakter proti další korozi, většinou se však jedná o degradační proces vedoucí až k úplné přeměně železa v korozní produkt.

Při konzervaci železných předmětů se mohou vyskytovat tři základní typy poškození předmětu:

- Předmět s dostatečně zachovalým kovovým jádrem (pouze povrchová koroze).
- Předmět se zbytkem kovového jádra (rozsáhlejší koroze, původní tvar a povrch předmětu je již tvořen korozními produkty).
- Předmět bez kovového jádra (totální přeměna kovu v korozní produkty).
- V rámci konzervátorského postupu je průzkum korozních produktů potřebný pro určení rozsahu a příčin poškození ošetřovaného předmětu, zjištění přítomnosti dalších materiálů (např. organické zbytky, jiné kovy) a v neposlední řadě také stanovení rozsahu a způsobu čištění.

Postup práce

- Na předložených vzorcích různě zkorodovaných železných předmětů (svářkové železo, ocel, litina) proveďte základní průzkum rozsahu poškození a porovnejte typ korozních produktů.
- Hodnocený předmět označte a poznamenejte základní identifikační údaje (název, evid. č., původ, datace, hmotnost, rozměry, popř. další informace).
- Zhodnoťte typ a rozsah korozních produktů. Použijte vizuální hodnocení a pozorování pomocí stereomikroskopu. Zjištěné informace zaznamenejte (zabarvení, aktivní koroze, praskliny, přítomnost dalších materiálů atd.).
- Odhadněte rozsah koroze (předmět s kovovým jádrem – bez jádra), jako pomůcku použijte magnet, prodiskutujte možnost použití rentgenového snímku.
- Zjištěné informace vyhodnoťte a srovnajte u jednotlivých zadaných vzorků.
- Na základě vyhodnocených informací získaných během průzkumu navrhněte vhodný způsob ošetření jednotlivých předmětů a metody čištění.
- Aplikujte níže uvedené metody čištění na předložených vzorcích železných předmětů dle vyhodnocení provedeném v prvním bodě postupu práce.

a) Mechanické čištění

1. Pod dohledem pedagoga použijte různé nástroje (kartáče, brusku apod.) pro odstranění korozních vrstev. Během práce používejte ochranné pomůcky (rukavice a brýle).
2. Po očištění předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
3. Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.

b) Chemické čištění

Odrezování pomocí roztoku kyseliny fosforečné

Předmět ponořte do následujícího roztoku:

- | | |
|---|----------|
| • 85 % kyselina orthofosforečná | 237 ml |
| • n-butylalkohol | 37 ml |
| • inhibitor, např. dibenzylsulfoxid (DBS) nebo thiomocovina | 0,2 g |
| • destilovaná voda | 1 000 ml |

1. Proces odrezování urychlete pomocí ocelového kartáče. Během odrezování používejte ochranné pomůcky (rukavice, zástěru apod.).

2. Po očištění předmět opláchněte v destilované vodě, vysušte v sušárně při teplotě 120 °C.
3. Po zchladnutí předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
4. Předmět umístěte do PE sáčku s označením a vložte jej do exsikátoru (předmět je připraven pro následující kroky konzervátorského zásahu).
5. Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění.

Lokální odrezování pastou na bázi kyseliny fosforečné

- Připravte pastu z buničité vaty (popř. filtračního papíru) prosycenou koncentrovanou kyselinou fosforečnou do vhodné konzistence.
- Pasta se přenáší na poškozenou plochu předmětu špachtlí nebo rukou v gumové rukavici.
- Po zaschnutí pasty se předmět opláchne teplým 5 % roztokem kyseliny fosforečné a celý postup se opakuje.
- Po očištění předmět opláchněte v destilované vodě, vysušte jej v sušárně při teplotě okolo 120 °C.
- Po zchladnutí předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Předmět umístěte do PE sáčku s označením a vložte jej do exsikátoru (předmět je připraven pro následující kroky konzervátorského zásahu).
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění.

Pomůcky

Zkušební vzorky železných předmětů, ochranné pomůcky (gumové rukavice, gumová zástěra, brýle), stereomikroskop, váhy, nástroje (skalpel, ocelové kartáče, špachtle, mikrovrtáčky a kotoučové brusky, popř. otryskávací zařízení), větší magnet, popř. jako ukázka rentgenové snímky poškozených železných předmětů, chemikálie, sušárna, exsikátor.

Literatura:

- Základy muzejní konzervace, Moravské zemské muzeum, Brno, 1989.
- Nikitin, Mel'nikova: Chemie v konzervátorské a restaurátorské praxi, Masarykova univerzita v Brně, 2003.
- Stambolov, T.: The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Arts, Amsterdam, 1985.

c) Ošetření předmětů ze železa: povrchová úprava – tanátování, pasivace, konzervace

Pro zvýšení ochranných vlastností se na železné předměty aplikují různé druhy nátěrů jako jsou vosky, oleje, laky, barvy aj., které mají za cíl omezit přístup kyslíku a vzdušné vlhkosti na povrch kovu. Povrchová úprava tanátováním je jedním z dalších preferovaných způsobů ochrany železných předmětů, podobně jako metody pasivace (vytváření ochranných konverzních vrstev na povrchu kovu).

Zadání

Na předložených vzorcích železných předmětů aplikujte vybrané metody povrchových úprav.

Tanátování

Tanátování se může aplikovat na slabě i silně zkorodovaný železný předmět. Tanin je komplex organických kyselin, které se nacházejí v mnoha rostlinách. Se železným povrchem vytváří ochrannou modro - černou vrstvu. Vzhledem k zabarvení vzniklé ochranné vrstvy se hodí tento druh nátěru zejména pro svářkové železo nebo litinu, uložené v interiéru.

Na předložených vzorcích železných předmětů aplikujte nátěr tanátem dle návodu.

Železný předmět očistěte a odmastěte.

Připravte 10 % roztok tanátu dle návodu:

- 100 g taninu
- 900 ml destilovaná voda
- 50 ml ethanol
- 2 ml konc. kyselina ortho fosforečná

Tanin je lehký, nažloutlý prášek. Během vážení pracujte s ochrannou maskou a rukavicemi. Ethanol funguje jako smáčedlo a zlepšuje průnik roztoku do porézních vrstev předmětu. Kyselina fosforečná snižuje pH roztoku a aktivizuje železo pro reakci s taninem. Navíc kyselina fosforečná vytváří ze železem fosforečnan železnatý, který chrání železný povrch. **Rozpouštění roztoku lze urychlit jeho zahříváním.**

- Změřte pH roztoku, jeho hodnota by měla být okolo 2,2 až 2,4. Jestliže pH roztoku je vyšší jak pH 2,4, přidejte pár kapek kyseliny fosforečné.

- Roztok tanátu nanášejte na povrch železa pomocí jemných zubních kartáčků, pracujte v rukavicích. Nanáší se vždy jedna vrstva, která se nechá zaschnout a pak se aplikují další (alespoň čtyři nátěry).

Pasivace povrchu předmětu

Fosfátování

Předmět se ponoří do 3 % horké kyseliny fosforečné na dobu cca 2 – 3 min., po vyjmutí se osuší čistou bavlněnou látkou a dosuší v sušárně. Poté se povrch předmětu konzervuje.

Chromátování

Předmět se ponoří do 0,5 – 1 % vodného roztoku chromanů nebo dichromanů alkalických kovů, při teplotě 70 – 100 °C, po dobu 1 – 2 min. Předmět se vysuší a konzervuje.

Závěrečná konzervace na bázi organických povlaků

Závěrečná konzervace železných předmětů se provede nátěrem nebo ponorem vybranými konzervačními prostředky (laky, vosky, oleje, apod.).

Diskutujete výhody a nevýhody jednotlivých konzervačních prostředků vzhledem k jejich použití v exteriéru a interiéru, stavu poškození ošetřovaných předmětů a jejich údržby.

Úloha č. 4: Zhotovení kopie pomocí galvanoplastiky

Galvanoplastika je metoda pořizování kopií, při které se do připravené formy, sejmuté z originálu, vylučuje pomocí stejnosměrného elektrického proudu z galvanické lázně skořepina kovu. V muzejnictví se galvanoplastika používá pro zhotovení kopií zejména drobnějších předmětů např. nábytkového kování, knižní spony, medaile apod.

Příprava formy a zhotovení kopie

Formy se v minulosti připravovaly ze sádry, olova a jeho slitin, vosku nebo gutaperči. Dnes je nejrozšířenějším materiálem Lukopren. Je to silikonový kaučuk, který dokonale kopíruje povrch a tvar předmětu, ale je i pružný, snese i poněkud vyšší teplotu, než je pokojová a formy z něj vyrobené jsou mnohonásobně použitelné. Zvodivění lukoprenové formy se provádí jemným měděným práškem, který se na formu aplikuje měkkým štětcem a dokonale se zapracuje do povrchu formy.

Vlastní výroba měděné galvanokopie probíhá při pokojové teplotě v elektrolytické lázni. Elektrolytem je 20 % roztok síranu měďnatého v destilované vodě s přídavkem 16 ml koncentrované kyseliny sírové do 1 litru lázně a 10 ml/l čistého lihu. Lázeň je nutno po úplném rozpuštění přefiltrovat. Ke zhotovování galvanokopií je nutný měděný anodový plech, ze kterého se pomocí stejnosměrného elektrického proudu a elektrolytu přenáší ionty mědi na zvodivěnou formu (katodu) a zde vytváří kovovou (měděnou) kopii. Velikost anody a kopie je v poměru 1:1. Vzdálenost anody a katody v lázni je minimálně 150 mm. Doporučené hodnoty proudu jsou v rozmezí 2 až 2,7 A/dm².

Postup práce: Použijte připravenou lukoprenovou formu (např. otisk medaile) pro zhotovení měděné kopie pomocí galvanoplastiky:

- Formu odmastěte a potřete práškovou mědí pomocí jemného štětce.
- Připravte dostatečné množství lázně – elektrolytu dle výše uvedeného návodu.
- Připravte dostatečně velkou nádobu např. skleněné akvárium.
- Formu společně s měděnou anodou umístěte dle připravené nádoby s elektrolytem a připojte ke zdroji el. proudu dle doporučených hodnot proudové hustoty.
- Sledujte proces vylučování mědi na katodě, především to, zda vyloučený kov rovnoměrně pokryl celou plochu formy. Pokud tomu tak není, je nutno vypnout el. proud, vyjmout formu z lázně, opláchnout v destilované vodě, nevodivá místa znovu zvodivět a znovu pod proudem zavěsit do lázně. Tento proces neustále opakovat, až je celý povrch formy pokrytý

rovnouměrnou vrstvou růžové mědi. Vyloučení dostatečné vrstvy kovu na anodě, tloušťky asi 0,2 – 0,3 mm, trvá přibližně 8 hodin.

Poznámka

Po skončení elektrolýzy následuje vyjmutí kopie z formy včetně ostříhání a obroušení okrajů. Dále následuje povrchová úprava a to buď patinování či pokovení jiným kovem, např. zlacení, stříbření, mosazení apod. Celý proces zhotovení kopie pomocí galvanoplastiky nelze zvládnout během čtyřhodinového cvičení. Cílem cvičení je proto zejména příprava formy, elektrolytu a zapojení aparatury pro galvanoplastiku. Ukončení galvanoplastiky a následná povrchová úprava kopie bude provedena v následujícím cvičení.

Úloha č. 5: Ošetření předmětů ze stříbra a jeho slitin

Stříbrné předměty, resp. slitiny stříbra a mědi, se vyskytují v muzejních sbírkách poměrně často – archeologické nálezy nebo historické a novodobé předměty (např. příbory, šperky aj.) U stříbra se vyskytují převážně dva typy koroze: sulfidová a chloridová. Ošetření těchto předmětů zahrnuje zejména průzkum, čištění a povrchovou úpravu.

Pracovní postup: Na vzorcích stříbrných předmětů proveďte jejich základní průzkum:

- Hodnocený předmět označte a poznamenejte základní identifikační údaje (název, evid. č., původ, datace, hmotnost, rozměry, popř. další informace).
- Zjistěte důležité znaky určující, zda se jedná o mincovní stříbro nebo postříbření (plátováním nebo galvanicky).
- Posuďte způsob zhotovení předmětu např. pájení, dutá místa apod..
- Zhodnoťte typ a rozsah korozních produktů. Použijte vizuální hodnocení a pozorování pomocí stereomikroskopu.
- Zjištěné informace vyhodnoťte a srovnajte u jednotlivých zadaných vzorků.
- Na základě vyhodnocených informací získaných během průzkumu navrhnete vhodný způsob ošetření jednotlivých předmětů a metody čištění.
- Diskutujte možnosti čištění vzhledem k charakteru předmětů.
- Pod dohledem pedagoga aplikujte uvedené metody čištění a povrchové úpravy na předložených vzorcích stříbrných předmětů.

Odstranění sulfidu stříbrného

Mechanické čištění:

- Pro odstranění zejména slabších vrstev Ag_2S použijte komerční přípravky (pasty, vatu).
- Lešticí pastu lze připravit též z plavené křídly v destilované vodě s několika kapkami čpavku.
- Po očištění předmět opláchněte v destilované vodě a osušte.
- Předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.

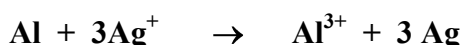
Chemické čištění:

- Pro chemické čištění se používá 5 – 15 % roztoky organických nebo anorganických kyselin (např. kyselina mravenčí, citronová nebo fosforečná).
- Pro čištění stříbra lze použít také nasycený roztok Chelatonu 3 za zvýšené teploty.
- Čištění a odmašťování stříbra se provádí ve vodném roztoku Chelatonu 3 v ultrazvukovém přístroji.

- Předmět by měl být ponořen v roztoku co nejméně; bezpečnější je ho aplikovat lokálně, pomocí vatových tampónů (zejména obsahuje-li předmět dutá místa apod.).
- Po očištění předmět důkladně opláchněte v destilované vodě a osušte.
- Předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.

Elektrochemická redukce:

Stříbrný předmět se umístí společně s hliníkovou elektrodou do nádoby s 20 % NaCO₃ a zahřívá se. Přičemž dochází k redukci iontů stříbra zpět na kov dle reakce:



- Po očištění předmět důkladně opláchněte v destilované vodě a osušte.
- Předmět zvažte a zaznamenejte úbytek hmotnosti.
- Popište výhody a nevýhody uvedeného způsobu čištění korozních vrstev.
- Odstranění chloridu stříbrného

Pro odstranění AgCl se používá zředěný čpavek nebo 5 % roztok thiomocoviny s přídavkem detergentu.

Katodická polarizace:

Katodická polarizace se provádí v lázni 3% vodného roztoku NaHCO₃, přičemž předmět je v lázni zapojen nejprve jako katoda. Anoda je z korozi-vzdorné oceli a proudovou hustotu je nutné nastavit na hodnotu přibližně 100 A/m². Doba rozrušování korozních produktů je maximálně 1 minuta. Současně s polarizací dochází k vývoji vodíku a sulfanu, a proto je na závěr nutné předmět na cca 1-2 vteřiny zapojit ve stejné lázni jako anodu.

Zbytky rozrušených korozních vrstev se po ukončení katodické polarizace z povrchu předmětu snadno mechanicky odstraní pomocí komerčně dostupných čistících prostředků (čisticí vata) nebo pomocí buničité vaty a oxidu hořečnatého.

Pasivace: Chemická pasivace se provádí roztokem dusitanu sodného. Předměty se ponoří do 15 – 20 % vodného roztoku dusitanu sodného za laboratorní teploty na 20 min. Následuje oplach destilovanou vodou, vysušení a závěrečná konzervace.

Závěrečná ochrana a konzervace: Černání stříbra lze minimalizovat obalením předmětu do hedvábného papíru (neobsahující síru) popř. do papíru nebo látky s obsahem inhibitoru a utěsněním do polyethylenového sáčku.

Lakování nebo voskování není příliš doporučováno pro závěrečnou konzervaci stříbra. Nicméně v případě vystavení předmětů je možné použít např. mikrokrystalický vosk.

Úloha č. 6: Ošetření předmětů z mědi a jejich slitin - průzkum, stabilizace

Měď sehrála důležitou roli ve vývoji lidstva. Předměty ze slitin mědi se vyskytují poměrně často v muzejních sbírkách (archeologické nálezy, mosazné součásti různých zařízení a přístrojů, hudební nástroje apod.), ale bývají také použity pro zhotovení uměleckých objektů vystavených v exteriéru. Podle charakteru prostředí se může u měděných předmětů projevit různý stupeň koroze, od nepatrných skvrn až po silnější korozní vrstvy. Konzervace předmětů může být prováděna za účelem zachování nebo odstranění patiny.

Pracovní postup

Na předložených vzorcích různých předmětů ze slitin mědi (např. tombak, mosaz, bronz) proveďte jejich **základní průzkum**. Hodnocený předmět označte a poznamenejte základní identifikační údaje (název, evid. č., původ, datace, hmotnost, rozměry, popř. další informace).

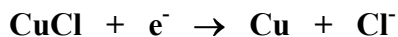
- Zjistěte důležité znaky vzhledem k druhu použité slitiny.
- Zhodnoťte typ a rozsah korozních produktů (ušlechtilá/neušlechtilá patina; bronzová nemoc). Použijte vizuální hodnocení a pozorování pomocí stereomikroskopu.
- Zjištěné informace vyhodnoťte a srovnajte u jednotlivých zadaných vzorků.
- Na základě vyhodnocených informací získaných během průzkumu navrhnete vhodný způsob ošetření jednotlivých předmětů a metody čištění.
- Diskutujte možnosti čištění vzhledem k charakteru předmětů.
- Pod dohledem pedagoga aplikujte níže uvedené **metody konzervace** na předložených vzorcích měděných předmětů dle vyhodnocení provedeném v zadání.

a) Elektrolytická redukce bronzových předmětů

Bronzové archeologické předměty bývají napadeny tzv. *bronzovou nemocí*. Příčinou tohoto poškození je chlorid měďný (nantokit), přítomný v korozních vrstvách, který vlivem kyslíku a vlhkosti oxiduje na chlorid měďnatý (paratakamit). Tento korozní produkt se projevuje jako šedo-zelené práškovité skvrny na povrchu kovu, způsobující poškození patiny a stimulující korozní proces, který vede až k úplné degradaci předmětu.



Pracovní postup: Redukce chloridu měďného probíhá dle schématu:



- Připravte elektrolyt 5 % seskvikarbonát sodný $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$
- Změřte pH elektrolytu.
- Změřte koncentraci Cl^- v elektrolytu (např. potenciometricky pomocí chloridové iontové selektivní elektrody).
- Připravte vhodnou nádobu (např. akvárium) pro umístění elektrolytu a předmětu.
- Předmět zapojte na katodu; anodou je nerezový ocelový plech.
- Pomocí merkurosulfátové elektrody nastavte optimální elektrodotový potenciál katody (-0,74 V).
- Poznamenejte hodnoty proudu a napětí zdroje.
- Průběžně kontrolujte koncentraci Cl^- v elektrolytu. Pokud nedochází ke zvyšování koncentrace chloridů, lázeň je vyměněna za novou. Stabilizace je ukončena při koncentraci Cl^- odpovídající čistému elektrolytu.
- Průběžně kontrolujte změnu zbarvení patiny.
- Po ukončení stabilizace je předmět vymýván v destilované vodě a vysušen v sušárně, následuje pasivace a povrchová úprava.
- Vyhodnoťte průběh stabilizace: množství odstraněných chloridů, barevné změny patiny.

Poznámka

Stabilizace bronzového předmětu trvá cca 1 týden, proto ukončení procesu stabilizace a jeho **vyhodnocení bude provedeno v následujícím cvičení.**

b) Patinování mědi

Na měděné plíšky aplikujte vybrané patinovací roztoky pomocí štětečku, tampónu nebo hadříku, přičemž je nutné štěteček či tampón roztokem pouze lehce ovlhčit a roztok důkladně rozetřít. V případě nanášení silné vrstvy patinovacího roztoku a vzniku viditelných kapek na povrchu plíšku dojde k utvoření silné vrstvy patiny, která se však z povrchu kovu snadno stírá. Po nanesení roztoku nechte vrstvu zaschnout a po čase patinování opakujte, až se docílí žádaného odstínu patiny. Svá pozorování zapište.

Světle zelená patina na hnědém pozadí

Dusičnan měďnatý	200 g	Aplikace:
Chlorid sodný	200 g	2x denně po 5 dní,
Voda	1 l	nanášení tamponem

Modrozelená patina na světlehnědém pozadí, polomatná (2111)

Octan měďnatý	20 g	Aplikace :
Chlorid amonný	35 g	za studena, několikrát denně
Voda	1 l	

Zelená patina na šedohnědém pozadí, polomatná (2128)

Dusičnan měďnatý	200 g	Aplikace:
Chlorid sodný	200 g	ponořením do vroucího roztoku
Voda	1 l	(30 minut)

Modrozelená patina na hnědém pozadí, polomatná (2133)

Síran amonný	105 g	
Síran měďnatý	3,5 g	Aplikace:
Konc. amoniak	2 ml	2x denně po několik dní
Voda	1 l	

Úloha č. 7: Ošetření předmětů z mědi a jejich slitin – čištění, povrchová úprava

Odstranění patiny

- Na předložených vzorcích slitin mědi použijte níže uvedené metody čištění. Porovnejte účinnost jednotlivých chemických roztoků při odstraňování korozních vrstev.
- Známa metoda je založená na působení nasyceného vodného roztoku Chelatonu 3. Proces čištění se může urychlit vyšší teplotou lázně a mechanickým odstraňováním korozních vrstev pomocí silonového kartáčku.
- Masivní a pevné předměty je možné čistit v ultrazvukovém zařízení ve vodném roztoku Chelatonu 3 nebo ve zředěné kyselině fosforečné.
- Další metoda je založena na působení roztoku kyseliny citronové (cca 40 g/l).
- Pro čištění bronzů se používá také alkalická Rochellova sůl (50 g/l NaOH + 150 g/l vlnan draselno - sodný).
- Po čištění se předmět opláchně destilovanou vodou a vysuší se. Dále se aplikuje pasivace a závěrečná konzervace.

Stabilizace pomocí inhibitoru

- Standardní postup stabilizace měděných předmětů spočívá v jejich ponoření do 3 % benzotriazolu (BTA) v ethylalkoholu za pokojové teploty na dobu cca 24 hodin (účinnost lze zvýšit aplikací za vakua).
- Předmět je poté opláchnut v ethylalkoholu a vysušen.
- Závěrečnou konzervaci lze provést lakem (např. 15 % Paraloid B 72 v ethylalkoholu) a včelím voskem.

Poznámka

BTA je karcinogenní látka, a proto je nutné při práci dodržovat příslušná bezpečnostní opatření (zabránit vdechování BTA ve formě prášku; používat ochranné rukavice při práci s roztokem atd).

Úloha č. 8: Identifikace kovů – důkazové reakce

Měď

Měď je červenavě zbarvený kov vysoké tvárnosti, houževnatosti, výborné tepelné a elektrické vodivosti. Ve sbírkách se nachází hlavně v podobě slitin. Nejčastěji se vyskytuje slitina s cínem tedy bronz nebo slitina se zinkem tedy mosaz. Většina slitin obsahuje také jiné příměsné prvky. Slitiny mají širokou paletu barevnosti a těžko se od sebe vizuálně odlišují. Měď má dobrou odolnost proti korozi, je stálá i na vlhkém vzduchu, dobře odolává přímořským klimatickým podmínkám.

Při delší expozici se povrch pokrývá zelenomodrými korozními produkty se spodní vrstvou oxidu měďného – kupritu (červený). Korozními produkty jsou nejčastěji směsné uhličitany, sírany a chloridy mědi, často bazického charakteru (podvojně soli s hydroxidy). V konzervátorské praxi je pro korozní vrstvy zaužívaný termín patina. U mědi rozeznáváme kompaktní a stabilní ušlechtilou patinu a neušlechtilou patinu. Nesoudržné korozní produkty neušlechtilé patiny poskytují vhodnou variantu odebrání vzorku pro jednoduchou kvalitativní analýzu.

Rizikové faktory : Dubové dřevo, lepenky (látky uvolňující kys. octovou, nebo mravenčí), keratin (látky uvolňující sulfan, síru), sírany, chloridy (lidský pot).

Důkaz mědi

Rychlý důkaz:

Štětíčkou namočenou do koncentrované kyseliny dusičné setřeme vzorek kovu, vodou ze štětíčky spláchneme do zkumavky (cca 1,5 cm výšky zkumavky). Po přikápnutí 10% vodného roztoku amoniaku roztok zmodrá.

Přímý důkaz:

Vzorek odebereme a do zkumavky převedeme stejně jako v předchozím případě. Přikápneme 1% vodný roztok benzoinoximu a přidáme několik kapek 10% vodného roztoku amoniaku do zeleného zbarvení.

K odebrání vzorků lze v obou případech použít i zředěnou kyselinu dusičnou (maximálně však 1:1)

Bronz nebo mosaz?

Častým problémem při materiálové identifikaci je rozeznání slitin mědi. Díky mnoha podobným chemicko-fyzikálním vlastnostem se zejména bronzy od mosazi rozlišují špatně, díky dominantnímu zastoupení mědi ve slitinách. Měď poskytuje barevnější důkazové reakce jako Zn a Sn. Cín a zinek tvoří většinou bílé sraženiny, které mají podobné chemické vlastnosti. Proto je potřebné ze stanovované směsi Cu oddělit srážením se sulfanem nebo alkalickým sulfidem. Sulfidy cínu a zinku jsou na rozdíl od CuS rozpustné v zřed. HCl, zatímco sulfid měďnatý zůstává ve formě sraženiny. Po odstranění rušivé mědi, je možné rozeznat cín od zinku za pomoci difenyltiokarbazonu (Ditizon), který poskytuje se zinkem červený rozpustný chelát, s cínem neposkytuje barevnou reakci. Jednoduchou orientační zkoušku můžeme provést za pomoci alkalického polysulfidu (sirná játra). Bronz díky obsahu cínu ochotněji na svém povrchu přechází na sulfidickou vrstvu než mosaz. Tento test není však jednoznačný a značně záleží na složení slitiny, hlavně na přítomnosti dalších prvků (Si, Ag, atd.) Důležitým faktorem jsou vlastnosti zkoušeného povrchu, jeho drsnost a kvalita odmaštění. Můžeme předpokládat, že na povrch který byl očištěn zřed. HNO₃ po aplikaci polysulfidu sodného (250g NaOH+140g S) se na bronzu objeví okamžitá vrstva sulfidu měďnatého, kdežto na stejně ošetřeném povrchu z mosazi je reakce méně zřetelná.

Stříbro Ag

Stříbro je ušlechtilý bílý kov s nejlepší elektrickou a tepelnou vodivostí mezi kovy, má výbornou kujnost a tažnost. Ag je stálý na vzduchu i ve vodě, ztrácí lesk působením sulfanu (vznik Ag₂S). Sulfidické korozní produkty stříbra mají černý vzhled, barevná změna nastává už při malých koncentracích sulfanu v okolí. Ztrátu lesku a původního povrchu mohou zapříčinit také chloridy. Stříbro se špatně rozpouští, pro analýzu jsou vhodné jeho korozní produkty, které jdou převést do roztoku i pomocí zředěné HNO₃. Díky používání od pravěku, ušlechtilosti a dostupnosti je stříbro bohatě zastoupeno v muzejních sbírkách. Jeho výskyt v ryzí podobě je však vzácnější. Nejhojnější je zastoupena slitina s mědí tzv. sterling.

Rizikové faktory : Organické látky uvolňující sulfan (keratin), sulfidy, chloridy (lidský pot).

Rychlý důkaz:

Princip:

S dichromanem draselným tvoří stříbrné ionty hnědočervenou sraženinu dichromanu stříbrného. Při pokusu je třeba dát pozor na vhodné pH (přidat hydroxid).

Prímý důkaz:

Na špičku špachtličky nabere vzorek znečištěného stříbra, nasypeme do zkumavky, přidáme asi 2 ml (asi 2 cm vysoké) zředěné kyseliny dusičné (asi 1:2, HNO₃:voda). Pozorujeme rozpouštění stříbra v kyselině, únik bublinek oxidů dusíku (hnědé páry nad roztokem). Po rozpouštění kovu přikápneme několik kapek 7% roztoku chloridu draselného, vzniká bílá nerozpustná sraženina chloridu stříbrného. Po chvilce stání je možné na světle s UV složkou pozorovat vznik elementárního stříbra – bílá barva sraženiny se mění na stříbrno-fialovou.

Pozn. Bílá sraženina AgCl se přidávkem vodného roztoku NH₃ rozpouští za vzniku komplexu [Ag(NH₃)₂]Cl. Uvedené reakce lze využít jako potvrzení, že se jedná opravdu o sraženinu AgCl.

Železo Fe

Železo je kov leskle bílé barvy, měkký, dobře tvárný a malé pevnosti. Existuje ve dvou krystalografických modifikacích. Ve sbírkách je zastoupeno výlučně ve slitinách s uhlíkem a příměšovými prvky. Podle vlastností daných zastoupením množství uhlíku je možno dělit na oceli (do 2,1 %), surová železa a litiny. Slitiny železa se na vzduchu pokrývají vrstvou oxidů a oxid-hydroxidů. Na chemickou stálost má vliv hlavně přítomnost vody a stimulujících prvků jako chloridy a sírany. Typickými korozními produkty jsou různé formy FeO(OH) a oxidů –

Fe₂O₃, Fe₃O₄. Korozní produkty, kromě magnetitu, Fe₃O₄, se snadno rozpouští při nízkém pH. Jako jeden z mála kovů je ferromagnetický a společně s jeho typickými korozními produkty, proto nebývá problém s identifikací. Železo má v iontovém stavu výbornou migrační schopnost. V půdním prostředí často dochází k povrchové kontaminaci neželezných předmětů ionty železa a takto kontaminovaný povrch lze chybně analyzovat jako železný. Často také dochází ke kontaminaci a následné mineralizaci organického materiálu, který je v kontaktu se železným předmětem.

Rizikové faktory: RV nad 30 %, sírany, chloridy (lidský pot, prach, dezinfekční prostředky na bázi chlornanu sodného).

Rychlý důkaz:

Odběr vzorku lze provést koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, do níž namočíme štětičku s vatou. Spláchneme do zkumavky, přidáme 1% vodný roztok hexakynoželezitanu draselného. V přítomnosti Fe³⁺ dojde ke vzniku Berlínské modři – roztok se zabarví do modra.

Ionty železnaté Fe²⁺ dokážeme přidáním 1% vodného roztoku hexakynoželezitanu draselného. Dochází opět k modrému zabarvení a vzniku Thurnbullovy modři. V případě zkorodovaných

železných předmětů však důkaz Fe^{2+} bývá negativní, protože železnaté kationy jsou zoxidovány na Fe^{3+} .

Přímý důkaz:

Odběr vzorku provedeme stejně jako v předcházejícím případě, spláchneme do zkumavky a přidáme 3% roztok 1,10-fenantrolinu. Roztok se zbarví do červenohněda.

Pro odběr vzorku je možné použít i kyselinu dusičnou, je však nutno počítat s tím, že dojde k oxidaci železnatých kationů na železité.

Hliník Al

Hliník je neušlechtilý, stříbrně šedý, kujný kov, který je dobře vodivý (tepelně i elektricky). Do masové výroby se začal dostávat začátkem 20. století a proto je zastoupen ve sbírkách hlavně u novodobých předmětů. Zušlechťuje se tvorbou slitin s Mg, Si, Cu a Ag. Hliník má amfoterní vlastnosti a rozpouští se jak v při nízkém pH, tak při vysokém. Nejstabilnější je v oblasti pH 4 – 10. V této oblasti má výrazné pasivační vlastnosti a pokrývá se kompaktní vrstvou hydratovaného oxidu hlinitého, která má ochranný charakter. Slitiny hliníku jsou významnými konstrukčními materiály především v letectví. Hliníkové slitiny bývají často poškozovány bodovou korozí a elektrochemickou korozí ve spojení například se železem. Velmi korozivně působí na hliník rtuť a její rozpustné soli, stejně tak jako chloridy a látky schopné narušovat pasivační vrstvu na povrchu kovu. Hliník se dá snadno identifikovat díky své malé hustotě a dobré vodivosti.

Rizikové faktory : Dubové dřevo, lepenky (látky uvolňující kys. octovou nebo mravenčí), chloridy, rtuť, mechanické poškození (lidský pot).

Důkaz hliníku

1) Hliníkový předmět otřeme štětičkou namočenou ve zředěné HCl (omocit ve vodě a pak v koncentrované HCl), smotek opláchneme vodou ze štětičky do zkumavky (cca 2 ml). Pak přidáme 1-2 kapky alizarinu S, pozorujeme žluté zbarvení roztoku. Pak upravíme pH pomocí 7-10% NaOH do fialového zbarvení a přidáváme 10% roztok kyseliny octové do červeného (oranžového) zbarvení.

2) Odběr Al stejným způsobem jako v bodě 1. Štětičkou vytvoříme na filtračním papíře skvrnu velikosti asi 1 cm^2 . Na tuto skvrnu přidáme jednu kapku alizarinu S. Filtrační papír položíme na

otevřenou baňku si 10% roztokem amoniaku a sledujeme změnu barvy ze žluté na červenofialovou (trvá asi 2-5 minut). Pak na polovinu skvrny přikápneme 10% kyselinu octovou – vznik červenooranžové barvy.

Pozor, je dobré zkusit slepý pokus s destilovanou vodou, filtrační papír může obsahovat hliník a pak by pokus vyšel pozitivně, i kdyby hliník v odebíraném vzorku nebyl. Je proto lépe provádět důkaz dle bodu 1).