Materiály pro konzervování a restaurování mědi a jejích slitin

Měď

- kov charakteristické červené barvy, hustoty 8,93 g/cm^3, b.t. 1083 °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

Bronzy

- slitiny mědi s cínem (hliníkem, křemíkem a některými jinými kovy) se nazývají **bronzy**
- jejich teplota tání je podstatně nižší než u mědi
- cínové bronzy 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

Mosazi

- slitiny mědi se zinkem (4-40 %), někdy s přídavkem olova, cínu, železa, niklu a jiných kovů jsou **mosazi**
- jako **tombak** se označují slitiny mědi (84-90 %) a zinku (10-16 %), tedy mosazi s vyšším obsahem mědi
- tvrdost, 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

Směsi mědi s niklem

alpaka (argentan, pakfong, čínské stříbro)

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

- výroba drahých předmětů a klenotnických výrobků (často imitace 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)

Směsi imitujících zlato

- 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

charakteristika slitiny	**hmotnostní podíl komponent (%)**				
	měď	***zinek***	***hliník***	***nikl***	***cín***
s krásnou zlatou barvou	90,0	10,0	-	-	-
záměna lístkového zlata	77,0 66,7	23,0 33,3	-	-	-
náhrada pozlaceného drátu	84,5 88,0	15,0 10,0	0,5 -	- 2,0	- -
s charakteristickou barvou zlata	60,0 75,0	25,0 -	- 25,0	- -	15,0 -
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 66,0	11,0 18,0	24,5 16,0	0,15 -	5,0 -	0,35 -	- -
licí slitina pro imitace stříbra	55,0 58,0 60,0	16,0 20,0 15,0	29,0 19,0 23,0	- - -	- - -	- - -	- 3,0 2,0
slitina pro ražení	49,0 46,0	12,0 20,0	39,0 34,0	- -	- -	- -	- -
„stříbrná“ fólie	-	-	10,0	-	90,0	-	-
pozlátkové „stříbro“	-	-	8,3	-	91,0	0,4	0,3

Odmaštění povrchu

- bronzové skulptury v exteriéru bývají často chráněny (patinovány) různými voskovými směsmi
- předměty lidového umění a archeologické nálezy mají nezřídka 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
xylen	2,20
tetrachlorethylen	1,70
benzin	1,30
lakový benzin	0,90
petrolej	0,65

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 nánosu 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 hexametafosforečnanu sodného, jímž se dají odstranit vápencové nově vytvořené tvary, zemina a hlína

10 % Chelaton III

- 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 PVAlk a PVAD (polyvinylacetátová disperze s obsahem glycerinu nebo jiného víceatomového alkoholy 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

Elektrochemické způsoby čištění mědi a měděných slitin

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/dm^2
- elektrolýzu je možné provádět lokálně pomocí tyčové elektrody uzavřené do skleněné trubice, skrze kterou se pomalu dopravuje na očišťované místo elektrolyt

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 zahřívat

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
smáčecí schopnost

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.

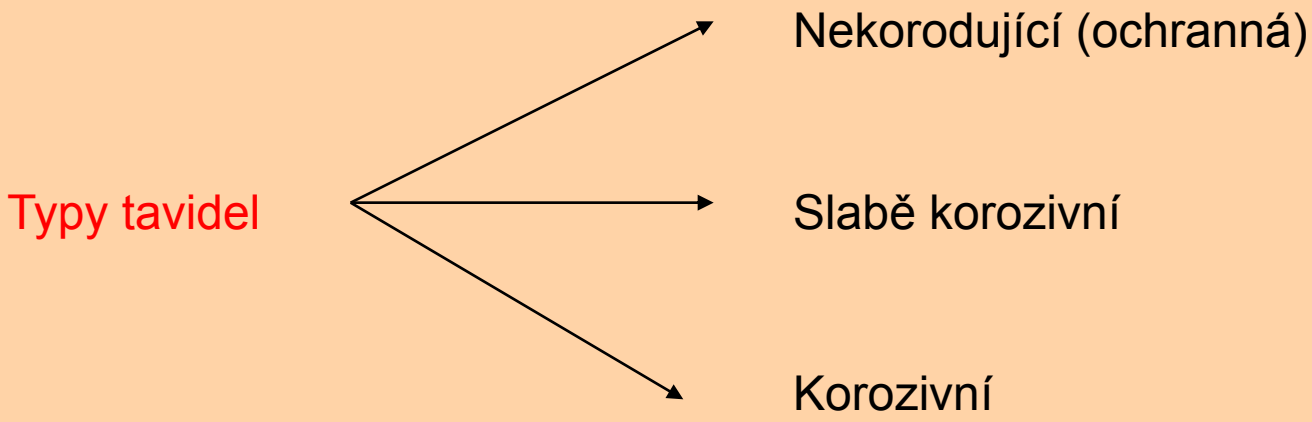
Do stříbrných pájek se kromě stříbra přidává měď, zinek, kadmium, cín, fosfor, mangan a nikl.

Smáčení povrchu při pájení

- 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



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, *iso*propanol), 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 ≡ 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

Úprava povrchu předmětů z mědi a jejích slitin patinováním

- *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 nálezech 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 $\Rightarrow$ každé další patinování vede částečnému rozpuštění kovu
- nejvíce dochází k úbytkům kovu na výstupcích výrobků, což vede ke zhlazování mikroreliéfu
- 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, vyžíháním), 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 (odřezáním)
- 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:

$$4\ K_2CO_3 + 6S + O_2 \rightarrow 2\ K_2S + 2\ K_2S_2O_3 + 4\ CO_2$$

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

$$K_2S + (n-1)\ S \rightarrow K_2S_n$$ (n je nejčastěji 4-5)

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/dm^2
- 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

Inhibitory koroze a konzervační povlaky

- 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, nitrocelulózové 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 vosků není dostatečně trvanlivá v důsledku pórovitosti filmů a pronikání agresivních plynů $\Rightarrow$ 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**