

# Cín a olovo



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

- 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, 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



## **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, 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. je více než 30%)
- relativně dobře se olovo rozpouští i v kyselině octové, ve které je přítomen kyslík, nebo v jejích parách  $\Rightarrow$  **nedovoluje se používat polyvinylacetátová lepidla a nátěry ve vitrinách, kde jsou vystaveny olověné předměty** (při fotooxidaci PVAC může docházet k **uvolnění acetátových iontů**, které způsobují **korozí** 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)

$Nb_3Sn$  – supravodivé magnety

staniol, používaný dříve k balení čtených potravin, byl čistý cín, dnes alobal

## Cín a olovo jako materiál

- kovy se kterými se člověk seznámil již v dávných dobách
- výrobky z nich se dají lehko roztavit a znova odlít, měkkost a plasticita umožňují vyrábět z těchto kovů nejrůznější předměty
- na nejstarších předmětech nalezených v zemi popř. vodě jsou produkty koroze a zvláštní, velmi hutná patina (ve srovnání s předměty, které se zachovaly na vzduchu)
- jestliže se předměty z cínu našly v promrzající vrstvě zeminy, dochází k přeměně modifikace bílého cínu na šedý („cínový mor“) a předmět se rozpadá

# Koroze olova

- v atmosférických podmínkách olovo **zmatní**, pokrývá se tenkou vrstvou oxidů a dále nereaguje
- zato uložení v půdě je velmi destruktivní, dochází k **popraskání povrchu** předmětu, někdy i k jeho deformaci
- odolnost je podmíněna solnou pasivitou, tvořenou podle povahy prostředí oxidy, sírany, uhličitany a jejich kombinacemi
- v neutrálním prostředí je ochranná vrstva tvořena málo rozpustnými korozními produkty, nejvýrazněji olovo podléhá korozi v alkáliích
- hydroxidy alkalických kovů naleptávají jeho povrch, působí na něj také některé organické kyseliny jako je octová, gallová (z dubového dřeva) nebo máselná
- **korozní vrstvy mají bělavé zbarvení, skládají se z:**

oxidů:  $\text{PbO}$

uhličitánů:  $\text{PbCO}_3$  – cerussit,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$  – hydrocerussit

sulfidů:  $\text{PbS}$  - galenit

síranů:  $\text{PbSO}_4$  – anglesit (mccann, trentelman, possley, golding, 1999, s. 125, 127)

pyromorfit -  $(\text{PbCl}) \cdot \text{Pb}_4(\text{PO}_4)_3$

## 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

## 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 olovených 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
- 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



## Odstranění korozních produktů

- uhličitany olovnaté se dobře rozpouštějí v kyselinách - 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 2krát omyje horkou destilovanou vodou, ponoří se do teplého 10% 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 Chelaton 3

# Prevence cínového moru

- nejnebezpečnější je pro výrobky z cínu polymorfni 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
- vizuálně 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 včasém nálezu cínového moru se dá radikálně postupovat – odstranit napadená místa a doplnit novým kovem

## **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

## **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 **pocínování**

# **Pokovování olovem**

## *Elektrochemické způsoby*

- 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 - předmět, který se má očistit od oxido-solných nečistot, se připojí k anodě
- existuje i skupina elektrolytů pro galvanické pokovování olovem na bázi komplexních sloučenin olova – **bis(difosfáto)olovnatanu  $[\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$**   
vínanového komplexu  **$[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]^{2-}$**

# **Pokovování cínem**

## **Kyselé (cínaté) elektrolyty**

obsahují kation  $\text{Sn}^{2+}$

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

síran cínatý

kyselinu sírovou

přídatky 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

## Alkalické (cínatanové) elektrolyty

- obsahují anion  $\text{SnO}_2^{2-}$
- použití těchto elektrolytů umožňuje nejen pokovení povrchu (**katodický proces**), ale také cín rozpouštět (**anodický proces**)  $\Rightarrow$  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 docílí přidáním 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

## 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
- 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)**