

DRAHÉ KOVY

ZLATO

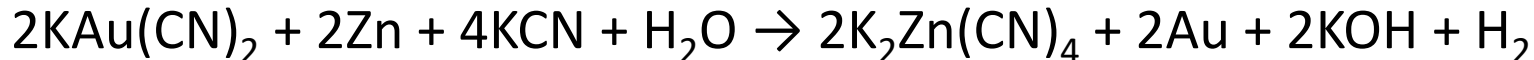
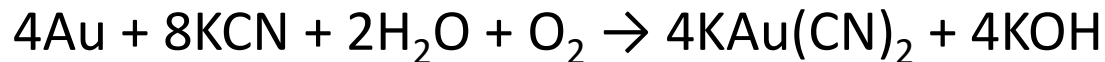
- Kov žluté barvy
- Kubická plošně centrovaná krystalová mřížka
- B_t 1063 °C
- Velmi tvárný, tepáním za studena lze vyrobit zlaté fólie (0,1 μ m)
https://www.youtube.com/watch?v=Gdh_b3fM6ts
- https://www.youtube.com/watch?v=i3dJmH7_nwI&ab_channel=SmithsonianChannel
- Vynikající chemická odolnost na vzduchu i v chemikáliích – nereaguje s O_2 (g), rozpouští se v kyanidech, lučavce královské (směs HNO_3 a HCl), v elementární rtuti (amalgám), ve směsi KI a I_2 (tenké vrstvy)
- Čisté zlato snadno podléhá opotřebení – ve slitinách s Ag , Cu , Ni , Pt , Pd
- Velmi dobře tepelně i elektricky vodivé
- Vyskytuje se především jako ryzí kov v křemenných žilách nebo jako elektrum (přirozená slitina Au a Ag)



VÝROBA A VYUŽITÍ

Získávání a výroba

- rýžování, amalgámový nebo chlorační postup získávání
- kyanidové loužení



Využití

- šperkařství,
 - pozlacování (plátkové fólie, galvanické, žárové),
 - průmysl (mikroelektronika), bankovníctví, zubní lékařství
-
- čistota se udává v karátech – čisté, ryzí zlato = 24 karátů
 - šperkařství – nejčastěji 14 karátové Au, slitiny Au-Ag-Cu – složení odpovídá barva

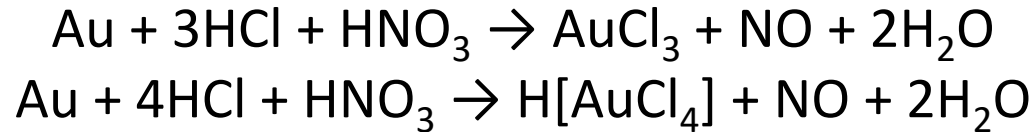


KOROZE Au

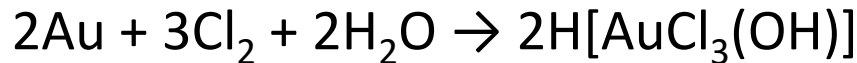
- Stabilní za všech podmínek
- Koroze Au je většinou projevem koroze kovu přidaného ke slitině (Ag, Cu)
- Korozní odolnost klesá s klesajícím obsahem Au

Rozpustnost

- V lučavce královské



- Ve vodném roztoku Cl_2



- Snadno reaguje s halogeny a jejich kyselinami



Tmavnutí a ztráta lesku – slitiny s vysokým obsahem Au - reakce se sulfidy

Ve vnějším prostředí většinou jako plátkové zlato – estetická i ochranná funkce (chrání méně ušlechtilý kov)



PRŮZKUM PŘEDMĚTŮ ZE SLITIN Au

- V muzeích nejčastěji šperky, hodinky, dózy, tabatěrky, pečetítka, flakony aj., předměty zlacené

Historie předmětu

Stav předmětu – rozsah poškození, předchozí zásahy a úpravy

Materiálové složení – slitina, pokovení, další materiály

- Ryzost a složení slitiny – puncovací značka, XRF, SEM/EDX, LA-ICP-MS, LIBS
- Pájky – Sn-Pb časté u šperků – znát složení a b_t
- Mastný povrch – způsoben leštící pastou (lůj, stearin, olej)
- Laky – většinou jen u náhražek Au – dvousložkové epoxidy – špatně odstranitelné, lépe za tepla, riziko pro kombinované materiály
- Pigmenty v lacích – zdání zlacení – tenká zčernalá vrstva Ag_2S může být zaměněna za zbytky zlacení (žlutá-hnědá-černá)
- Průzkum minerálů a org. materiálů



KONZERVOVÁNÍ PŘEDMĚTŮ Z Au

- Slitiny s více než 50 % Au (14 karátů a více) není třeba konzervovat
- Slitiny s vyšším obsahem legujících kovů korodují a je potřeba je konzervovat.

ODMAŠTĚNÍ

- Tuky, zbytky leštících past apod. – org. rozpouštědly (ethanol, benzin, aceton, xylen, trichlorethylen)
- Org. rozpouštědla nelze použít obsahuje-li předmět např.
 - organolity (lze je leštit),
 - jantar, gagat, celuloid, želvovina, slonovina – lze čistit vodou či vodným roztokem saponátu
 - lepené kameny (riziko rozlepení)
 - studené emaily (laky)



ODSTRANĚNÍ KOROZNÍCH PRODUKTŮ

- Korozní produkty legujících kovů
- Součástí šperku další „technické“ materiály – kovové fólie, papírové podložky (smáčivost)
- Slitiny Au nízké ryzosti
 - 10–20% vodný roztok CH_3COOH , HCOOH , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2SO_4
 - 3–5% vodný roztok Chelatonu III – nelze na zbytky zlacení, odstranění spolu s fragmenty Au
 - Průmyslově vyráběné prostředky s obsahem jemných abraziv a tenzidů
 - „živá voda“ – směs 2,5 g kys. salicylové ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) + 2 ml EtOH + 10 ml vodného roztoku NH_3 v 1 l vody
 - Org. materiály (jantar, gagat, korál, perla, některé minerály) – citlivé na kyseliny
- Předměty následně dobře opláchnout v destilované vodě
- Sušení při 60–80 °C 3–4 hodiny, org. materiály při laboratorní teplotě
- Lokální koroze – otryskání jemným abrazivem s vykrytím zbylého povrchu
- Nanášení tamponky na špejli – lokálně dobře vymýt

LEŠTĚNÍ A KONZERVACE

- **Vysokoryzostní** předměty není potřeba konzervovat, dostačuje přešetění
- **Nízkoryzostní** předměty se většinou konzervují stejně jako se konzervují předměty z legujícího kovu (většinou Cu – 3% benzotriazol v EtOH)
- **Pozlacené** předměty se konzervují stejně jako podkladový kov (Ag, mosaz,...)
- Následně opatřit lakem (Paraloid B72 – vybrat vhodné rozpouštědlo!), BTA
- Po důkladném zaschnutí lze opatřit silnou vrstvou silikonového oleje
- Nepoužívat ireversibilní laky – např. epoxidový lak
- **Konzervační prostředky nesmí narušit vzhled předmětu**

STŘÍBRO

- Kov bílé barvy
- Kubická plošně centrovaná krystalická mřížka
- B_t 960 °C
- Velmi tvárný, za studena lze vytepat do fólie o tloušťce zlomků mm
- Pevnost a tvrdost jsou nižší – zlepšují se dalšími kovy
- Nejvyšší elektrická vodivost
- Na vzduchu neoxiduje, ztrácí kovový lesk a tmavne
- Výskyt – obvykle ve sloučeninách, výjimečně jako ryzí kov, téměř vždy v příměsi s Au, minerály akantit a argentit Ag_2S , zdrojem jsou rudy Pb, Cu, Ni či Zn, získává se elektrolyticky
- Těžba – v minulosti v Kutné Hoře, Krušných horách, Českomoravské vrchovině



VÝROBA A VYUŽITÍ

Získávání a výroba

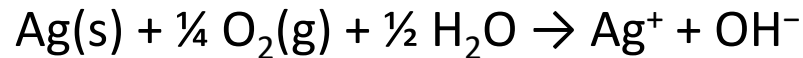
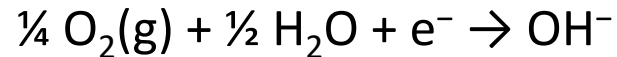
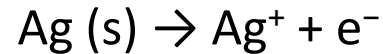
- rýžování, amalgámový postup získávání, vyluhování roztoky thiosíranů, kyanidové loužení
- elektrolytická rafinace

Využití

- čistý kov – elektronika (kontakty), zrcadla, reflexní skla, šperky,
- slitiny – Ag-Cu – vyšší pevnost, tvrdost a otěruvzdornost, snížení vodivosti – klenotnictví, elektronika
- Ag-Cu-Zn (Ni, Sn,) pájky
- slitiny Ag s malým obsahem prvků s vysokou afinitou k O₂ (Mg, Al, Ti, Be) – vysoká tvrdost a pevnost,
- zubní amalgámy (Hg-Ag-Sn-Cu)
- mince

KOROZE Ag

- V čistém vzdušném prostředí se povrch pokrývá slabou vrstvičkou Ag₂O
- Korozní produkty vizuálně mění vzhled, považovány za žádoucí, vznik je velmi pomalý



- Koroduje vlivem vlhkosti, přítomnosti S²⁻ nebo Cl⁻ za vzniku vrstev korozních produktů , např. černého akantitu (α-Ag₂S) či argentitu (β-Ag₂S), bílého chlorargyritu (AgCl) nebo žlutého bromargyritu (AgBr)
- Zdroje S – H₂S, OCS, spalování paliv s obsahem S, vulkanizovaná guma (latexové rukavice), vlna aj.
- Leštěné plochy jsou odolnější než reliéfy či nehomogenní plochy
- Lokální znečištění Cl⁻ (lidský pot) → AgCl, citlivý na světlo, časem tmavne
- Slitiny s Cu – ve vlhkém prostředí vznikají zelené korozní produkty Cu¹¹

Koroze archeologických předmětů

- Většinou slitiny Ag-Cu s obsahem Cu 10–70 % Cu
- Nálezy (mince, záušnice, prsteny aj.) jsou většinou pokryty různě silnou vrstvou zelených korozních produktů Cu
- Čisté stříbro – vlivem Cl^- obsažených v půdě \rightarrow AgCl – vrstva může obsahovat elementární Ag, vznikající redukcí Cl^-
- Vrstva může být silná až několik mm, má modrofialovou až černou barvu, relativně plastická

Zkřehnutí archeologických nálezů je způsobeno:

- a) interkrystalovým korozním napadením - způsobeno segregací Cu na hranicích zrn
- b) mikrostrukturálními změnami – srážející se nečistoty ze slitin zeslabují vazby mezi jednotlivými zrny



PRŮZKUM PŘEDMĚTŮ ZE SLITIN Ag

Historie předmětu

- čemu sloužil, kde byl umístěn, v jakém byl prostředí a s čím byl v kontaktu, jak bych ošetřován, opravován – rezidua olejů, tuků, vosků, krémů, potravin, leštících past, komerčních přípravků

Stav předmětu

Složení materiálu

- Ryzost a složení slitiny – puncovní značka, XRF, SEM/EDX, LA-ICP-MS, LIBS

STRÍBRO



999/1000



959/1000



925/1000



900/1000



835/1000



800/1000

ryzost



- Zlacení a jakým způsobem (v ohni – amalgámové, elektrolytické – galvaincké) – zbytky zlacení mohou být jen v záhybech
- Další druhy zdobení – niello, smalty, patiny,...
- Další materiály – sklo, minerály, perly



KONZERVOVÁNÍ PŘEDMĚTŮ Z Ag

- **Korozní produkty**
- **Mechanické poškození** – deformace způsobené pádem, tlakem; popraskání, rozlámání, odlomení, pnutí v materiálu, proražení, vrypy, matný povrch, poškození žárem (pájení, žíhání)
- **Chemické poškození** – vlivem chemických sloučenin obsažených v atmosféře, v chemických lázních, kontaktem s nevhodným materiálem
- **Nevhodné opravy** – Sn pájka, zpevňování podložením plechem (většinou jiný kov, připájený, přinýtovaný), vyplnění dutin (Sn, sádra, epoxidová pryskyřice), nevhodné povrchové úpravy
 - Odstraňování Sn pájek – mechanicky nebo chemicky – konc. HCl, elektrolytickou tamponáží (5% Chelaton III, 3% HCl)

DOPLŇOVÁNÍ

- Materiálem stejného složení – nezbytná znalost ryzosti
- Připevnění – lepení lepidly, pájení Ag pájkou (jen nelze-li jinak), pájení laserem

ODSTRAŇOVÁNÍ KOROZNÍCH PRODUKTŮ A NEČISTOT

- Tuky, vosky, oleje, laky, rezidua zlatnického mořidla (základ H_2SO_4) v dutinách či pórech a korozní produkty
- Pokud nedochází k degradaci pouze konzervace
- Odstranění mechanických nečistot
 - Prach – teplá voda s detergentem, nejlépe sprchováním (prach může poškrábat), následně houbičkou, silonovým kartáčkem
 - Tuky, vosky, oleje, staré laky, mastné nečistoty – rozpouštědla (EtOH, aceton, toluen, xylen, terpentýn...)
 - Zesíťované oleje (v lampách) – alkalická rozpouštědla (čpavková voda, NaOH)
- Těkavá rozpouštědla nechat dokonale odpařit,
- Vodné přípravky dokonale vypláchnout, předmět omýt vodou s detergentem, vypláchnout (případně dát vyluhovat – porézní, duté), zbytky vody odstranit EtOH a vysušit
- Zlacení – nesmí odpadávat vrstvička zlacení
- Niello – nelze pájet, nelze použít prostředky, které rozpouští Ag_2S
- Smalty – křehké, pouze suchou cestou, nelze ultrazvuk
- Zasazené kameny – čištění obrub pouze suchou cestou, případně navlhčenou textilií – vlhkost se nesmí dostat pod kámen, nelze ultrazvuk, vysoké teploty a chemikálie

PASIVACE

- Ochrana před černáním
- Vylučováním Al_2O_3 , TiO_2 , MgO na povrchu vzniká ochranný film – snižuje náchylnost k sulfidické korozi
- Základním roztokem je síran příslušného kovu, např. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ s přesně upraveným pH (NH_3 , H_2SO_4) stabilizovaný přísávkem org. kyseliny (šťávelová, vinná, citronová)
- Předmět se zavěsí do lázně jako katoda, anodou je korozivzdorná ocel, proudová hustota $100 \text{ A} \cdot \text{m}^2$
- Po pasivaci se předmět důkladně opláchne, finální pH vody musí být alespoň 6
- Bezproudá pasivace – 23% tetrafluoroboritan cínatý
- Nejjednodušší – pasivace 15-20% NaNO_2
- Samotná pasivace nechrání dlouhodobě a dostatečně - potřeba nátěru laku

KONZERVACE LAKEM, VOSKEM, OLEJEM

- **Laky** – Paraloid B72 v xylenu, Veropal KP 709 v xylenu
 - Stříkáním, natíráním, ponorem, ponorem za sníženého tlaku
 - Ponorem nelze lakovat duté předměty (střenky příborů)
 - Vůbec nelze lakovat pohyblivé části (řetízky)
 - Práce v digestoři nebo s ochranou maskou
- **Vosky** – včelí vosky rozpuštěné v benzínu
 - Pohyblivé části (řetízky) – nejlépe na mírně nahřátý předmět, přebytečný vosk se po zaschnutí setře suchou měkkou textilií – krátkodobá ochrana
- **Silikonové oleje** – nevhodné
- Zasazené kameny – lak nesmí zatéct pod kámen
- Filigrán – lze i ponorem, po vyjmutí okamžitě vyfoukat přebytečný lak ze spirálek filigránu
- Nalakované předměty musí volně a dostatečně vyschnout (alespoň 24h)

ARCHEO Ag PŘEDMĚTY

- Materiálové složení (XRF)
- Stav předmětu - RTG snímky –praskliny, detaily konstrukce, ražbu, výzdobu aj.
- Cílem je odstranit korozní produkty Cu a odkrytí původního kovového povrchu (např. ražba mincí)
 - Chemické čištění – 5–10% $C_6H_8O_7$, 5–10% Chelaton III, plazmochemické ošetření (do 180 °C)
 - Alkalická Rochellova sůl – na mince
 - Chemické čištění se vždy kombinuje s mechanickým
- Rozdělení příkorodovaných mincí – nikdy pouze silou – kombinace mech. a chem. čištění
- Nálezy téměř ryzího Ag – pokryty modro-fialovou až černou vrstvou AgCl či AgBr, až několik mm – nejsou křehké, ale plastické, obtížně odstranitelné
 - Mechanicky
 - Mnohdy tvořen jen korozními produkty – alkalický dithioničtan (2 g NaOH, 2,5 g $Na_2S_2O_4$ na 50 ml destilované vody) redukuje vrstvu zpět na Ag a konsoliduje jádro
- Po chemickém čištění vždy dokonale vymýt
- Nálezy se v průběhu zpevňují (Paraloid B72), případně skeletují
- Lepení – gelovými kyanakrylátovými lepidly
- Inhibitor – 3% BTA – ponor na několik hodin až dní, s následným oplachem EtOH
- Závěrečná konzervace po vysušení – Paraloid B72

PREVENTIVNÍ KONZERVACE

- Zabezpečení před krádeží – trezor, trezorová místnost s úložným systémem
- Nevyžadují speciální podmínky uložení, většinou se podmínky řídí dle materiálu, se kterým jsou kombinovány
- 40-50% RH, 18-20 °C
- Vyvarovat se velkým teplotním skokům
- Šperky
 - manipulace vždy nad podložkou
 - Vždy v bavlněných rukavicích
 - Přenášet na podložkách, v etuích, krabičkách
 - Speciální obaly k transportu
- Některé materiály se kterými jsou drahé kovy kombinovány mohou být citlivé na světlo (akvarel na miniaturách) či teplo (opál)