

# **Metodiky konzervování předmětů vyrobených z anorganických materiálů I KOVY**

Ing. Alena Selucká

Technické muzeum v Brně, Purkyňova 105, 612 00 Brno

tel.: 541 421 452

e-mail:[selucka@technicalmuseum.cz](mailto:selucka@technicalmuseum.cz)

# Úvod

- Kovy významně ovlivnily vývoj lidské společnosti - *doba bronzová a železná*.
- Kovy resp. slitiny kovů se používají pro zhotovení nejrůznějších předmětů a jsou součástí sbírek mnoha muzeí a galerií.

# Historie používání kovů

TABLE 1.2. FIRST WIDESPREAD USE OF METALS

Metal	Approximate date of first widespread use
copper	~ 7000 B.C. (Near East) for native copper ~ 5000 B.C. (Near East) for smelted copper
lead	6000–5000 B.C. (Near East/Balkans)
gold	5000–4000 B.C. (Balkans)
tin	4000–3000 B.C. (Near East)
silver	4000–3000 B.C. (Balkans/Near East)
nickel	2000–1000 B.C. (Near East) for copper/nickel alloys
iron	1000–0 B.C. (Near East)
zinc	100–200 A.D. (Rome) for copper/zinc alloys 900–1000 A.D. (India) for zinc metal
aluminum	1800–1900 A.D. (Europe/United States)

Selwyn, L.: Metals and Corrosion, A Handbook for the Conservation Professional, 2004, s. 6.

# Kovové předměty ve sbírkách

- zbraně
- šperky
- součástí oděvů
- příbory, nádobí
- sochy
- mince
- hodinky
- vědecké přístroje
- automobily
- letadla
- zemědělské nástroje a zařízení
- a další

# Nejběžnější kovové materiály

- Svářkové železo
- Litina
- Ocel
- Korozivzdorná ocel
- Galvanizované železo
- Olovo a pájky
- Cín a jeho slitiny
- Zinek a jeho slitiny
- Zlato a jeho slitiny
- Stříbro a jeho slitiny
- Měď
- Bronz
- Mosaz

# Rozdělení kovů

- **Železné kovy**

- kujné železo (  $C \leq 0,2 \%$ ;  
svářkové železo do  $0,1 \%$  )
- ocel ( $0,2 - 2,14 \%$  C)
- litina (vyšší obsah C než oceli)

- **Neželezné kovy**

- těžké: Cu, Zn, Pb, Sn (bronzy, mosazi, pájky apod.)
- lehké: Al, Mg, Ti (jejich slitiny)

- **Podle dostupnosti a ceny**

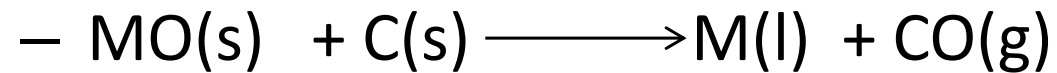
- Drahé kovy (např. Au, Ag, Pt)
- Ostatní (**obecné kovy**) (např. Al, Fe, Zn)

- **Podle stálosti na vzduchu:**

- Ušlechtilé (např. Pt, Au, Ag, Pd)
- Neušlechtilé (např. Fe, Zn, Mg)

# Získávání kovů z rud

- Tavení rud



Metal	Mineral	Chemical formula
aluminum	gibbsite	$\text{Al(OH)}_3$
copper	chalcocite	$\text{Cu}_2\text{S}$
gold	(native)	$\text{Au}$
iron	hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
lead	galena	$\text{PbS}$
nickel	pentlandite	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$
silver	argentite	$\text{Ag}_2\text{S}$
tin	cassiterite	$\text{SnO}_2$
zinc	smithsonite	$\text{ZnCO}_3$



TAVÍCÍ PEC

# Slitiny kovů

- Slitiny jsou soustavy tvořené základním kovem a přidanými prvky. Cílem je dosáhnout požadované kombinace vlastností (např. tvárnost, kujnost / pevnost, tvrdost):
  - Kombinace dvou kovů (popř. dalších složek): Cu + Sn (bronz), Cu + Zn (mosaz), Sn + Pb (pájka)
  - Kombinace kovu a nekovového prvku: Fe + C (ocel, litina), (+ Cr, Ni) nerez ocel
  - Kov + rtuť: amalgám (amalgám zlata, stříbra)



# Vlastnosti kovů

- dobrá elektrická a tepelná vodivost
- kovový lesk
- tvárné (kujné) v tuhém stavu
- v tekutém stavu je možné je odlévat do forem
- v roztoku vytvářejí kladně nabitě ionty (korodují)

# Identifikace kovů

- Barva kovů
- Barva korozních produktů
- Magnetické vlastnosti (Fe, Ni, korozní produkty)
- Hustota
- Chemické kapkové testy (chemical spot tests)
- Analytické metody identifikace (XRF, SEM-EDS, XRD, metalografie a další)
- Výrobní techniky (tváření/odlévání, obrábění, spojování, povrchová úprava) —————> značení, výrobní značky, puncy, ČSN ...

# Barva kovů a jejich korozních produktů



# Spot - test

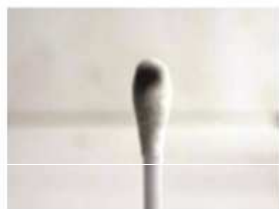
## RYCHLÝ DOKAZ Ag

### Princip:

S dichromanem draselným tvoří stříbrné ionty hnědočervenou sraženinu dichromanu stříbrného.

### Postup:

1. Vybere se vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci konc.  $\text{HNO}_3$ . Při odebrání a rozpuštění vzorku ve zkumavce zředíme po reakci kyselinu destilovanou vodou do získání čirého roztoku.



2. Na odebraný vzorek se přikápně 3% roztok dichromanu draselného.



3. Při pozitivní reakci na  $\text{Ag}^+$  vzniká výrazná hnědočervená sraženina.



## Stříbro / Ag

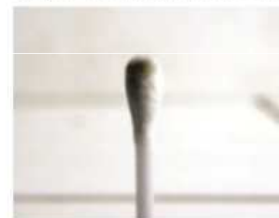
## PŘÍMÝ DOKAZ Ag

### Princip:

Stříbrné halogenidy se vlivem světla rozkládají na kovové stříbro.

### Postup:

1. Vybere se vhodný způsob odebrání vzorku za pomoci konc.  $\text{HNO}_3$ .



2. Do roztoku vzorku se přidá pár kapek 5% roztoku KCl, při pozitivní reakci na  $\text{Ag}^+$  vzniká bílá sraženina  $\text{AgCl}$ , která je rozpustná v amoniaku.

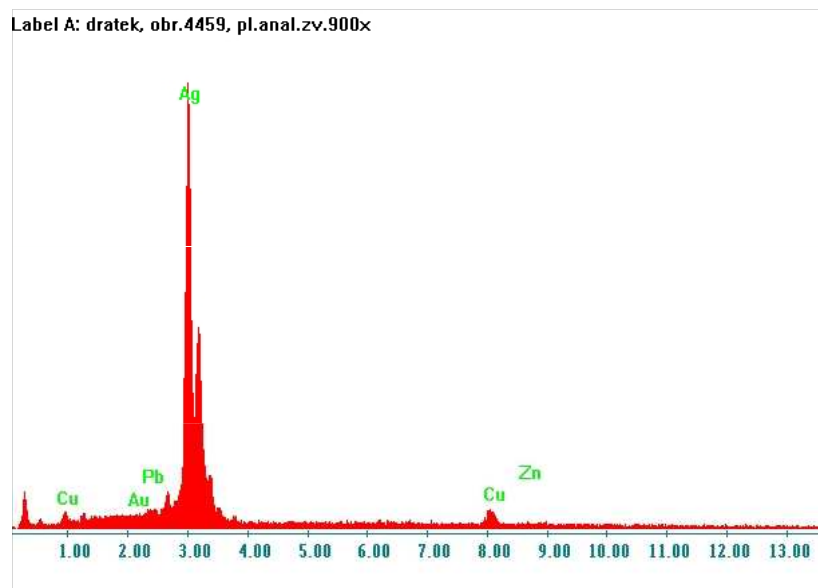


3. Vzniklá sraženina se při vystavení intenzivnímu světlu s podílem UV rozkládá a tmavne vylučováním elementárním stříbrem.



# Instrumentální metody analýzy

- Elementární analýzy – chemické složení prvků (XRF, SEM-EDS,...)

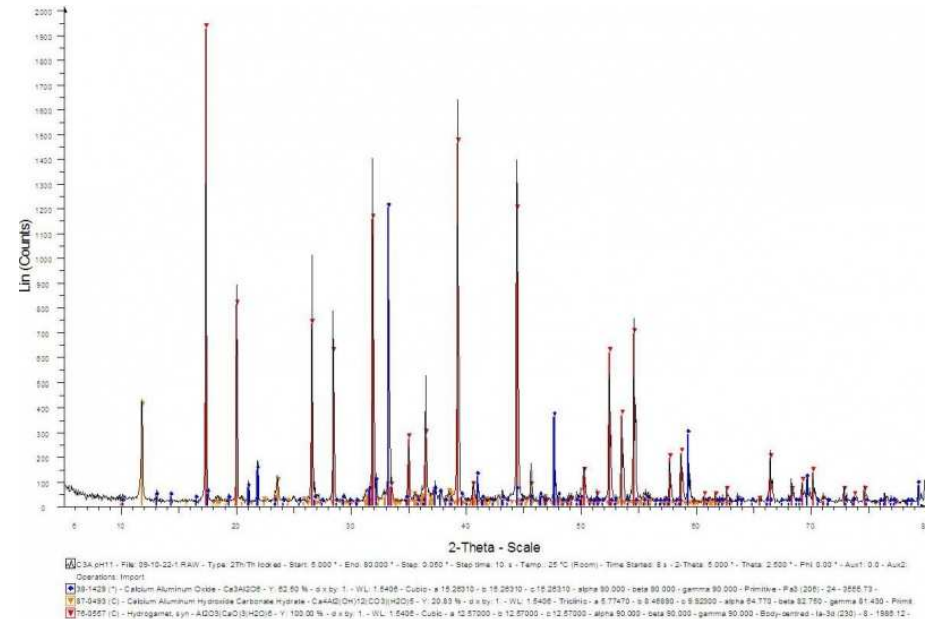
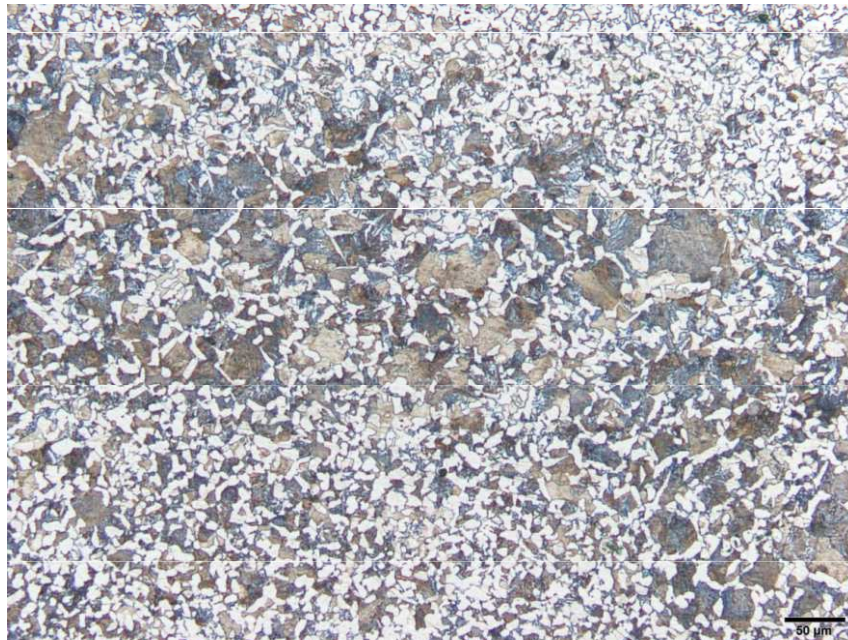


Element	Wt [%]
Ag	89,18
Cu	7,51
Pb	1,27
Zn	1,45
Au	0,59

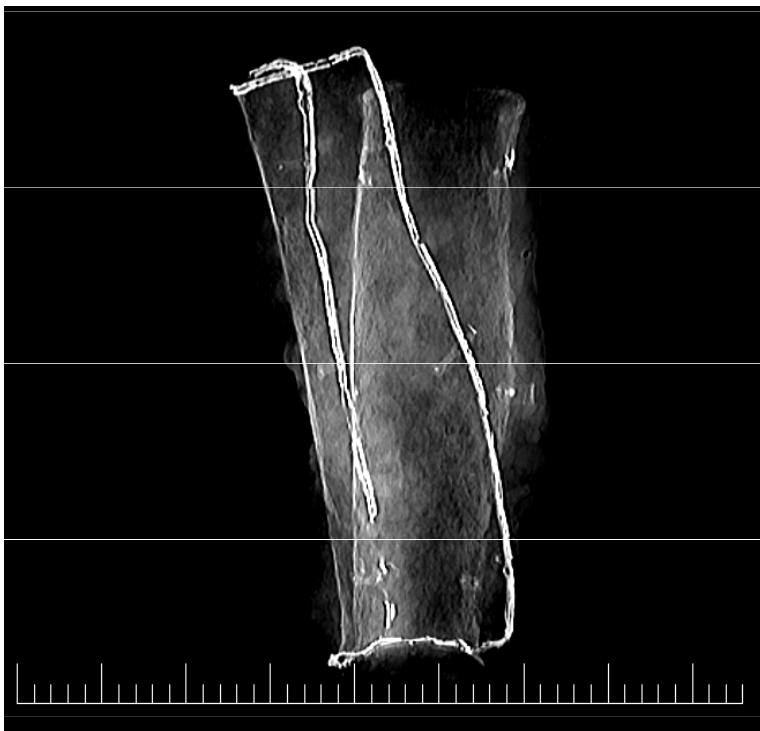


# Instrumentální metody analýzy

- Strukturní – fázová analýza (metalografie, RTG difrakce)



# Tomografie



římské náholenice,  
průzkum a konzervace  
MCK TMB

# Hustota kovů (g.cm-3)

(hmotnost na vzduchu) x (hustota kapaliny)

$$\text{Hustota předmětu} = \frac{\text{(hmotnost na vzduchu)} \times \text{(hustota kapaliny)}}{\text{(hmot. na vzduchu)} - \text{(hmot. v kapalině)}}$$

Metal	Density at 20°C (g cm <sup>-3</sup> )
aluminum	2.70
copper	8.96
gold	19.3
iron	7.87
lead	11.35
nickel	8.90
silver	10.5
tin	7.31
zinc	7.13

Voda – 0,998 g/cm<sup>3</sup>

Ethanol – 0,789 g/cm<sup>3</sup>



# Magnetické vlastnosti

- Fe, Ni, Co – silně magnetické kovy

(některé slitiny těchto kovů mohou magnetické vlastnosti ztrácet např. 34Cu-66Ni (Monelův kov) zahřátím na vyšší teplotu)

Korozní produkty železa jsou nemagnetické, kromě magnetitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Většina neželezných kovů (kromě Ni, Co) jsou nemagnetickými

# Nejčastější druhy poškození

- Mechanické poškození
  - poškrábání
  - deformace
  - opotřebení
- Fyzikálně - chemické poškození
  - koroze

# Koroze kovů

- **Elektrochemická koroze**

- **Oxidace (anoda)**



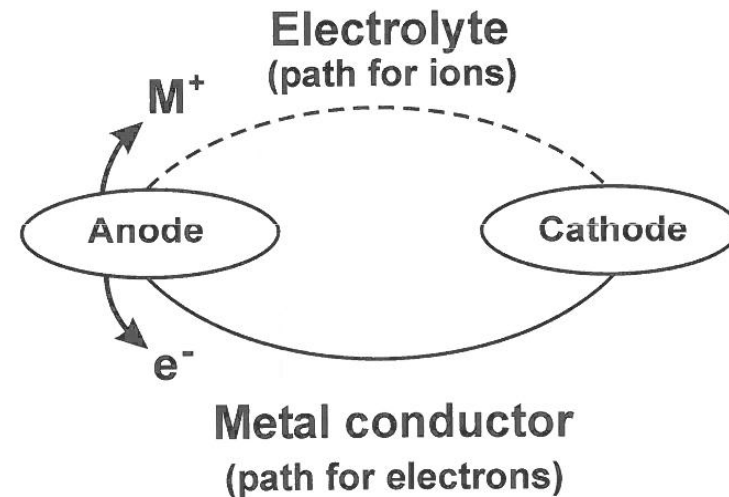
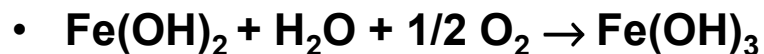
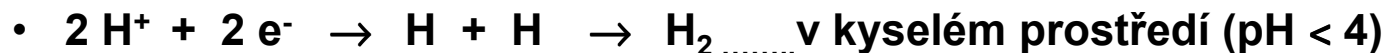
- **Redukce (katoda)**



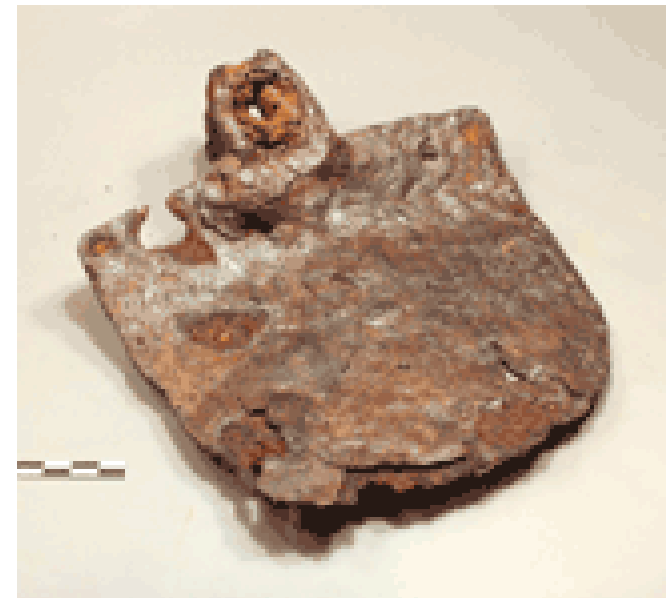
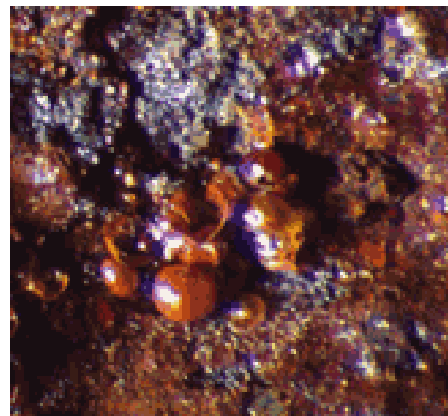
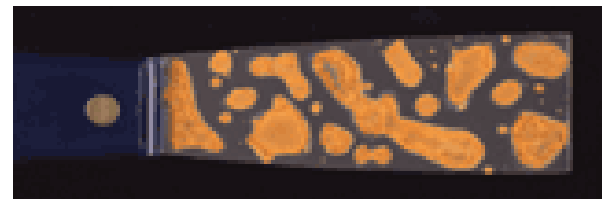
- Redukcí kyslíku



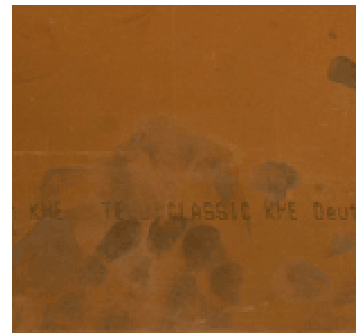
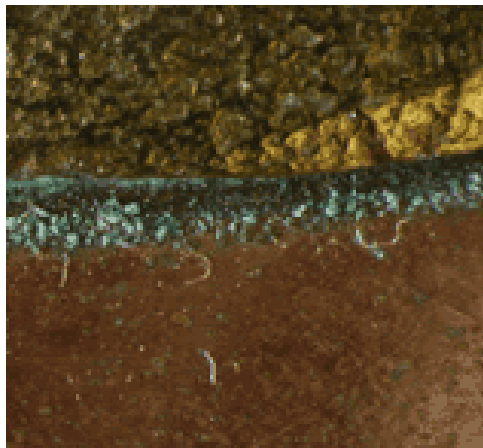
- Vylučováním vodíku



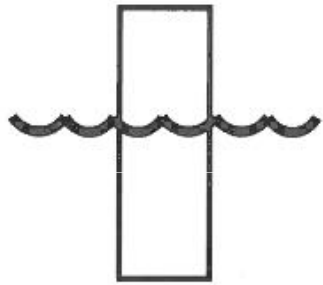
# Koroze železa



# Koroze mědi

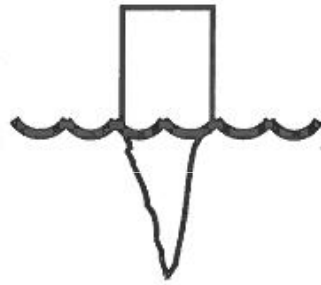


# Chování kovů v elektrolytu



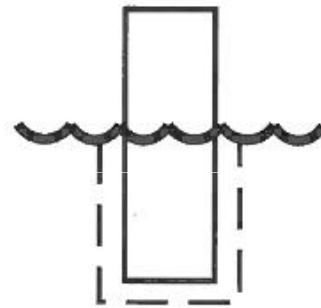
**Immune**

Au, Pt



**Active**

Fe, Cu, ...



**Passive**

Zn, Al

# Příčiny koroze

- voda, kyslík
- $\text{Cl}^-$  (NaCl, KCl)
- organické kyseliny (uvolňované během degradace organických materiálů)
- anorganické kyseliny ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ )
- lidský pot
- $\text{H}_2\text{S}$ , COS
- prach
- vzájemný kontakt různých kovů

# Doporučení pro uložení

- Stabilní klima:

$T = 15 - 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$RV = 45 - 55 \%$  (pro kovy s org. materiály); obecně 40 – 60 %

$RV = 30 - 40 \%$  (pro samostatné kovy), běžně pod 60 %;

$RV \leq 20 \%$  (pro Fe nálezy s aktivní chloridovou korozi)

- Intenzita osvětlení do 300 lx; UV pod  $75 \mu\text{W}/\text{lm}$
- Omezit prach a polutanty
- Nedotýkat se holýma rukama (zejména leštěné kovové povrchy)



# Rizikové faktory

<b>Kov</b>	<b>Rizikové faktory</b>	<b>Poškození</b>
zlato	rtuť, kyanidy	usnadnění rozpouštění
stříbro	sirovodík, sírany, chloridy, lidský pot	černání, koroze
měď a její slitiny	zvýšená vlhkost, oxid siřičitý, oxid uhličitý, ozón, chloridy, sirovodík, čpavek, organické kyseliny, lidský pot	koroze, důlková koroze, tvorba neušlechtilé patiny
železo	zvýšená vlhkost, oxid siřičitý, sírany, chloridy, lidský pot	koroze, důlková koroze
cín	zvýšená vlhkost, organické kyseliny a aldehydy, lidský pot, dlouhodobě nízká teplota	koroze, rozpad krystalické struktury (cínový mor – je následkem dlouhodobě nízké teploty)
zinek, olovo	zvýšená vlhkost, oxid uhličitý, sirovodík, organické kyseliny a aldehydy, lidský pot	koroze
různé kovy kromě zlata	uskladnění různých kovů pohromadě ve vzájemném kontaktu	elektrochemicky urychlená koroze méně ušlechtilého kovu

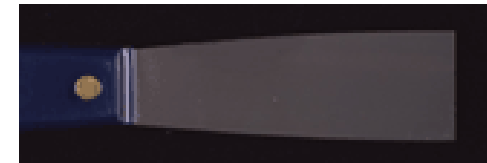
Tab.: Preventivní péče o historické objekty a sbírky v nich uložené, Praha 2002

# Literatura

- J. M. Cronyn: The Elements of Archaeological Conservation, New York & London, 1990
- Storage of Metals: CCI Notes 9/2, Canadian Conservation Institute, 1995
- Recognising of Active Corrosion, CCI Notes 9/1, Canadian Conservation Institute, 1997
- V. Ustohal: Kovy a slitiny, Moravské zemské muzeum, 1992
- Základy muzejní konzervace, Moravské zemské muzeum, 1989
- K. Taubel a kol.: Zlatnictví, stříbrnictví a klenotnictví, SNTL Praha, 1989
- Stabilizace železných archeologických nálezů, sborník z workshopu, 4.-5.11.2002, Brno.
- Preventivní péče o historické objekty a sbírky v nich uložené, Státní ústav památkové péče, Praha, 2002

# Železo - ferrum Fe

- Bod tání 1538 °C, měr. hmot. 7,85 g/cm<sup>3</sup>, barva bílá, magnetický kov
- Svářkové železo (do 0,1 % C), korozní vrstvy mají struktura podobnou jako dřevo
- Ocel (obsah uhlíku do 2 %) nekorodovaná má stříbře šedou barvu
- Litina (obsah uhlíku nad 2 %) – šedo stříbřitá barva (pánev, kříže, nádobí,
- Korozivzdorná ocel (nerez ocel, obsahuje Cr, Ni) – stříbrná barva (kuchyňské náčiní, dekorativní architekt. prvky, průmysl)



# Železo - ferrum Fe



Pomník Jana Palacha v Praze – Dům syna (nerez ocel)  
a Dům matky (patinující ocel - Corten)

# Povrchové úpravy - výzdoba

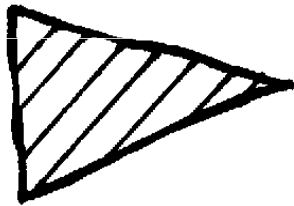
- černění, modření
- rytí
- inleje
- pokovování (cínování, poměďování, zlacení, stříbření, chromování, niklování, žárové stříkání povlaky zinkem - šopování atd.)
- smaltování
- damask

Cínované středověké zámky, dle  
ing. J. Josefa, NM Praha

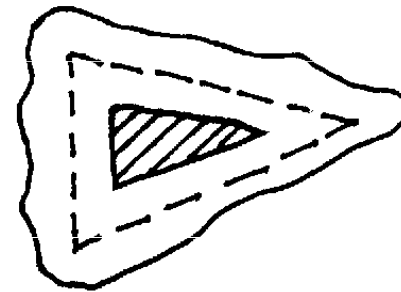


# Koroze železa

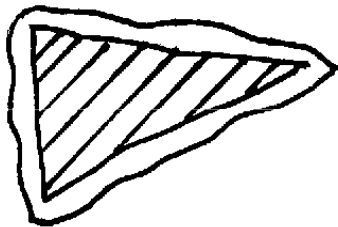
- rozsah koroze



povrchová koroze



objemné korozní produkty -  
velmi slabé kovové jádro; **tvar  
předmětu je tvořen korozními  
produkty**



korozní produkty + kovové jádro zachované

# Konzervace železa

- **Průzkum**

- dochovalo se kovové jádro?
- stanovit rozsah odstranění korozních vrstev (kde je původní povrch předmětu?) – **odstranění korozních produktů / zachování korozních prod.**
- dochované zbytky jiných kovů, apod.?

- **Metody čištění**

- mechanicky (broušení, otryskávání)
- fyzikálně - laser
- chemicky (odrezovací lázeň)
- elektrolyticky
- plazmochemicky

- **Stabilizace**

- nepřímá (kontrola RV, T, silikagel, vypařovací inhibitory, odstranění O<sub>2</sub> )
- tanátování
- desalinace

- **Povrchová úprava**

- pasivace
- lakem (např. Paraloid B72), voskem (např. včelí vosk)

*Detail povrchu čepele s fragmenty textilu*



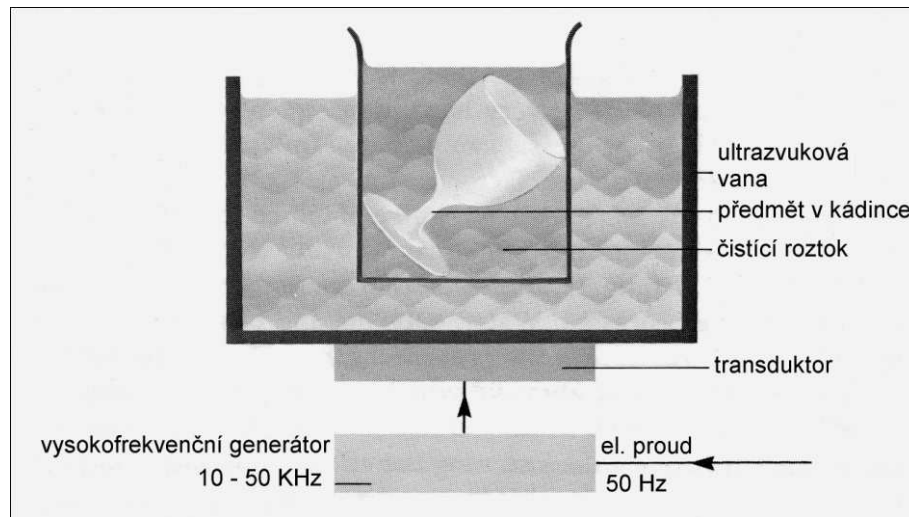
# Čištění povrchu

- Mechanicky:
- A) znečištění prachem/ slabá povrchová koroze
  - otření prachu, vysávání, ofukování vzduchem
  - jemné silonové kartáče
  - ocelová vata 00-00 + olej
- B) hrubší korozní vrstva
  - ocelové kartáče, rotační nástroje, zubotechnické brusky
  - tlaková voda/pára
  - vibrační nástroje – ultrazvuk (lokální skalpely)
  - otryskávání (abrasivo – korund (oxid hlinitý), skleněná balotina)





# Mechanické čištění



Mikrotrýskávací zařízení –  
Středočeské muzeum v Roztokách  
u Prahy

# Čištění povrchu

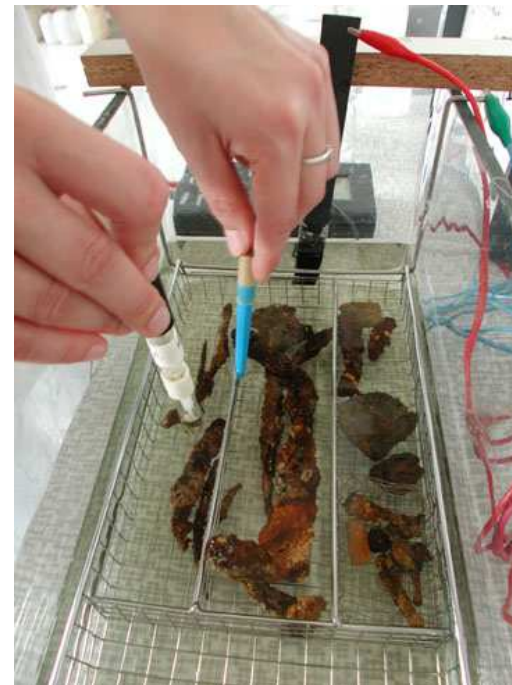
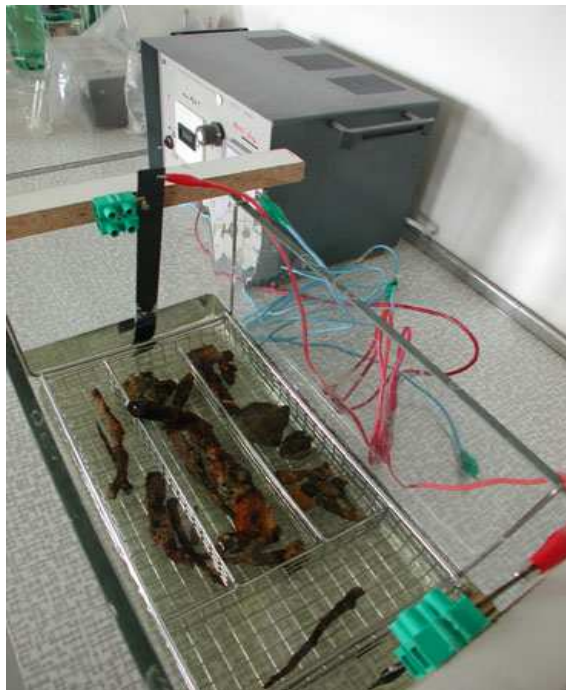
- Chemicky:
  - Voda a vodné prostředí (tenzidy neionické např. Syntapony – odstraňování hydrofobních nečistot tj. oleje, saze
  - Organická rozpouštědla – odmašťování a odstraňování konzervačních vrstev a nefunkčních nátěrů
  - Alkalické roztoky (NaOH, Pragolod) - odstraňování organických nátěrů
  - Kyselé roztoky (dříve na bázi kys. fosforečné) – čištění od korozní vrstvy
  - Komplexotvorná činidla - dvojsodná sůl kyseliny EDTA - Chelaton III

# Stabilizace korozních vrstev

- Desalinace:
  - **alkalická (siřičitanová) metoda** (siřičitan sodný, hydroxid sodný, 60°C) – 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 0,5 M NaOH
  - **zahřívání destilované vody** (cca 60 – 100 °C)
  - **kys. askorbová** (kys. askorbová, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan sodný)
  - **hydrazinhydrát** (hydrazinhydrát, kys. benzoová)
  - **elektrochemické** (anody z upraveného titanu, prim. fosforečnan draselný, sek. fosforečnan sodný, benzoan sodný)
  - **alkoholová** (alkoholový roztok LiOH (1%))
- Stabilizátory rzi (konvertory rzi) - taniny

# Desalinace

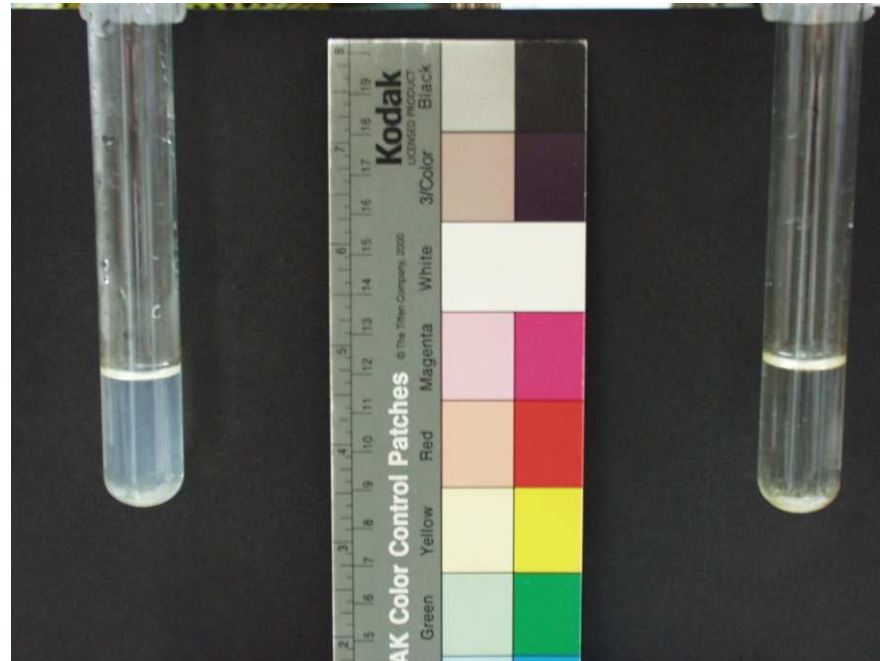
- Odstranění chloridových solí



elektrolytická desalinace  
železných nálezů

# Desalinace

- Kvalitativní test chloridových iontů v roztoku (0,2 M AgNO<sub>3</sub>)



## Taniny v konzervaci kovů

- **Tanátování** - stabilizace rzi archeologických a historických železných předmětů



Barokní kříž, Muzeum  
Českého Krasu,  
dle A. Havlínové



## Taniny v konzervaci kovů

- **Tanátování** - stabilizace rzi u podkorodovaných barevných (malba na železe)



Barokní kříž, Muzeum  
Českého Krasu,  
dle A. Havlínové



Ukřižování z Kobylí, poč. 20. stol.

# Vysoušení

- Železné předměty sušíme v elektrické sušárně po dobu minimálně 5 hod. a při teplotě 110°C
- Následně musí předměty zchladnout v exsikátoru se silikagelem.
- Předměty s objemnou korozní vrstvou je nutno vysušovat postupně (teplota vzrůstá od 20 až ke 110°C).



# Lepení, tmelení

- **pro lepení kovů lze použít:** akrylátová lepidla, glykoldiakrylátová lepidla, kyanoakrylátová lepidla, lepidla na bázi chloroprenového kaučuku, epoxidová lepidla, polyurethanová a silikonová elastomerní lepidla
- **na lepení kovů se nedoporučuje** používat lepidla na bázi polyvinylacetátu (nebezpečí uvolnění kyseliny octové – Pb, Cu)
- **tmel** – lepidlo + plnivo (např. balotina) + anorg. pigmenty

# Závěrečná konzervace

- **PARALOID B 72** (max. 10 % roztok v xylenu, acetonu, etanolu atd.)
- **VEROPAL D 709** (max. 10% roztok v toluenu nebo xylenu)
- **Mikrokrystalické vosky - REVAX 30, COSMOLOID H 80 atd.** (nejčastěji naředěné v benzínu nebo solventní naftě)
  - Vrstvy se nejčastěji kombinují tak, že první vrstvu tvoří akrylátový lak, druhou mikrokrystalický vosk.
  - Vhodné je použití impregnace za sníženého tlaku

# Uložení

- **RV < 60 %**, teplota **18 - 25 °C**, osvětlenost do **200 lx**  
energie UV pod **75 μW/lm**
- **Kontrola stavu cca za 2 roky**
- **Ochranný obal** – dle charakteru předmětu (např. PE fólie) – lze přidat prostředky pro vysušení mikroklimatu (silikagel) nebo vypařovací korozní inhibitory



# Měď - cuprum Cu

- Bod tání 1083 °C, měr. hmot. 8,94 g/cm<sup>3</sup>, barva červená
- Vysoká tvárnost, houževnatost, výborné tepelné a elektrické vlastnosti, velmi dobrá odolnost proti korozi, nemagnetická
- zdobení - rytí, cizelování, zlacení, postříbření, inleje, email, patinování
- Druhy slitin Cu:
  1. Vysokomednaté slitiny (více než 96 % Cu)
  2. Bronzy (slitiny Cu a dalších prvků – nejčastěji Sn)
  3. Mosazi (slitiny Cu a Zn)

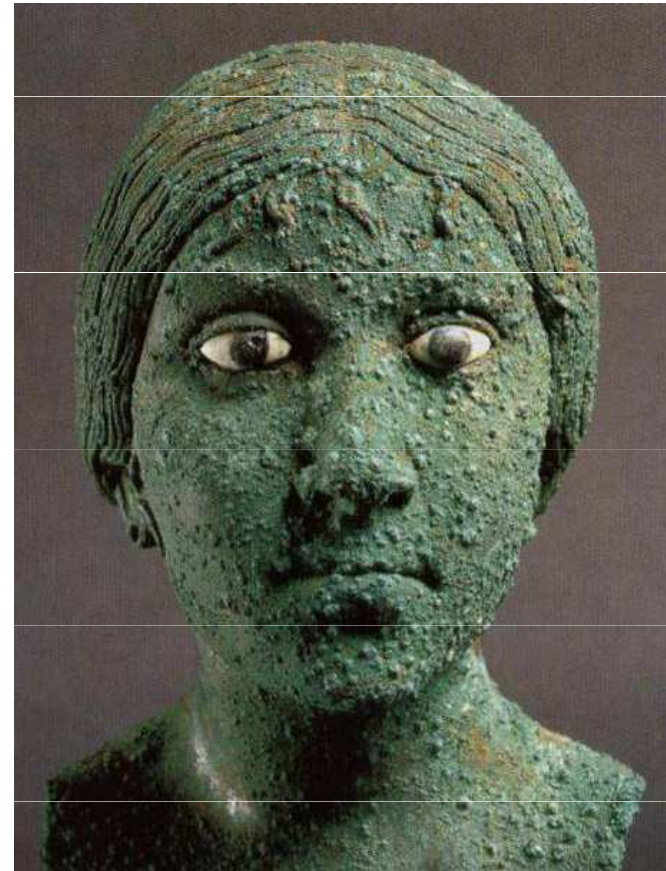
# Měď - cuprum Cu

- Druhy slitin Cu:
  1. Vysokoměďnaté slitiny (více než 96 % Cu), vlastnosti podobné čisté mědi
    - Historické materiály: arsenová měď – asi 2 % As (max. 7 %), zlepšení tvrdosti.
  2. Bronzy (slitiny Cu a dalších prvků – nejčastěji Sn)
  3. Mosazi (slitiny Cu a Zn)



# Koroze mědi

- Ušlechtilá / neušlechtilá patina



# Koroze mědi

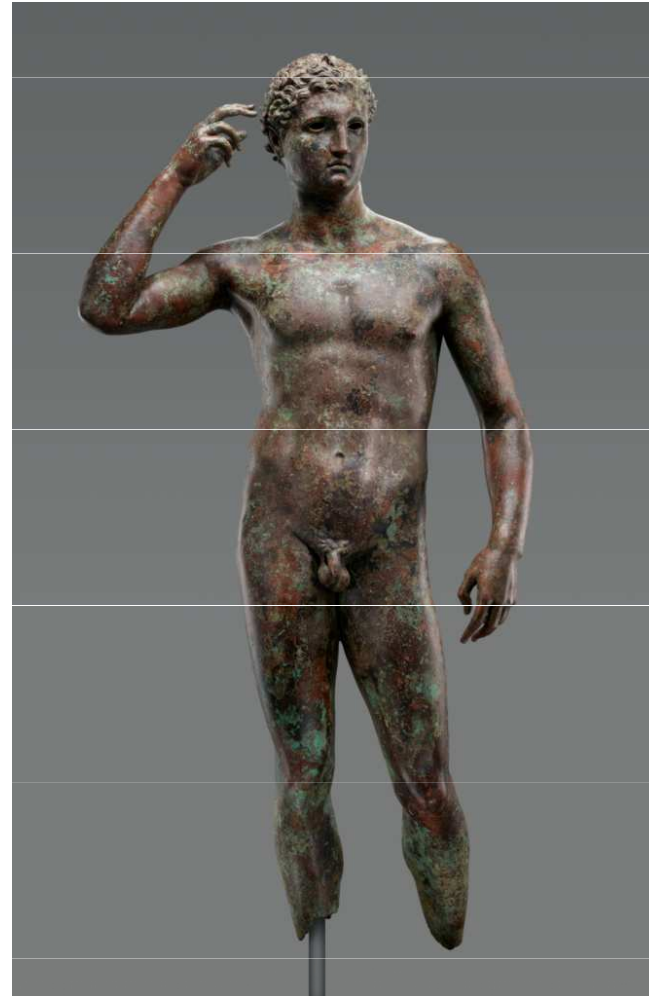
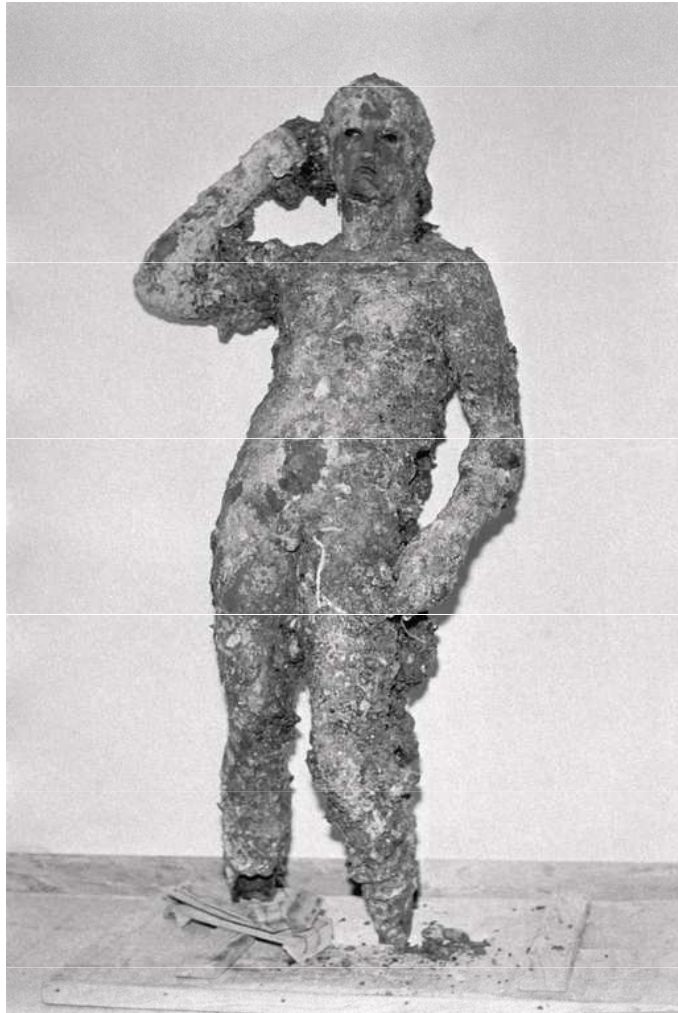
- Ušlechtilá patina



Josef, J., Čištění kovů, 2016: Příklad tzv. ušlechtilé patiny na bronzové brýlovité sponě archeologického původu. Západočeské muzeum v Plzni



## Koroze půdní/atmosférická - nemoc bronzu



Obr.: Victorious Youths (The Getty Bronze), bronz s měděnými inleji, 300 – 100 BC., Řecko, The Getty Conservation Institute (nalezeno v moři v r. 1964);



# Metody konzervace Cu

- **Průzkum**
  - Posouzení konstrukčních prvků (sochy v exteriéru)
  - Povrchová úprava – pokovení, umělá/přirozená patina; ušlechtilá/divoká patina
  - Cu je toxická pro živé organismy - uchování fragmentů organ. látek v korozních vrstvách a okolí předmětu např. vláken, otisků kůže
  - Endoskopie, RTG, metalografie, XRF, IČ spektroskopie (organická pojiva), stratigrafie vrstev
- **zachování nebo odstranění patiny ?**



*Bronzové sekyrky,  
ušlechtilá patina,  
Středočeské  
muzeum v  
Roztokách u Prahy,*



*Únětické bronzové prsteny -  
dochované otisky prstů*

# Čištění

- **Mechanické čištění**
  - Očištění povrchu včetně zachování patiny:
    - Srážená křída, mletá pemza
    - Ultrazvuk, otryskávání (balotina, mleté ořechové skořápky, plastová drť)
    - laser
  - Vodní parsek (objekty v exteriéru, odstranění korozních produktů)
- **Chemické čištění**
  - Odstranění patiny (ponor, lokálně – tampony, pastami)
    - Chelaton III (5 – 10%)
    - Alkalická Rochelská sůl (50 g NaOH/l + 150 g/l vinan sodno-draselný)
    - Alkalický glycerin (150 g/l NaOH + 40 ml/l glycerinu)
    - Roztok kys. citronové (25 g/l kys. Citronové + 14 ml/l 25% amoniaku)
    - (anorg. kyseliny H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> – pouze výjimečně – čištění povrchu pro přípravu pokovení)
- Oplach ve vyměňované destilované vodě (následně etylalkohol)
- Sušení: 80 – 90 °C, 4 – 5 hod.; horký vzduch; infralampy, předeřáté piliny ?

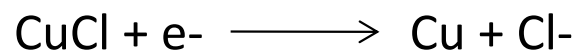
# Čištění



The Lamp with Eroses from Vani, 250 – 100 BC, Turecko,  
<http://www.getty.edu/art/collection/video/399887/conserving-bronze:-the-lamp-with-erotes-from-vani/>

# Stabilizace korozních produktů

- nepřímá (kontrola RV, T, silikagel, vypařovací inhibitory, odstranění O<sub>2</sub>)
- benzotriazol - BTA (3 % v etylalkoholu, 1 -3 dny) - pozor karcinogenní, toxická látka !
- Vyluhování v destilované vodě (ultrazvuk) – málo efektivní
- elektrolyticky - stabilizace nemoci bronzu (5 % seskviuhličitan sodný Na<sub>3</sub>H(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- /NaHCO<sub>3</sub> . Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/; E<sub>K</sub> = - 0,1 V)



# Povrchová úprava

- Konzervační prostředky
  - Laky + BTA (Paraloid B72, B44, Veropal KP 709);
  - Incralac (vč. BTA)
  - Mikrokrystalické vosky (Revax, KRNB)
  - Včelí vosk
  - Silikonové oleje (Lukoil) – pohyblivé části

# Povrchová úprava



Jan Žižka – Vítkov, restaurováno  
Houska/Douda, 2011

# Zlato – aurum Au



- Velmi tvárný žlutý kov, vynikající chemická odolnost na vzduchu i v chemikáliích, teplota tání 1063°C
- Většinou se používá jako slitina s Ag, Ag, Cu, Ni, Pt, Pd
- Čistota (ryzost) – např. 585/1000 tj. 58,5 % ryzího zlata; karáty (1 karát – 41,66/1000 tj. 0,04166 g Au/ 1 g slitiny)
  - Ryzí zlato – 24 karátů
  - Běžně pro šperky 585/1000 (14 karátů), slitina Au-Ag-Cu; šperky na zakázku 18 kt. (cca 75 % Au), dentální lékařství, elektrické kontakty (22 kt.cca 90 % Au)
  - Legováním se mění barva slitiny:
    - Ternární diagram slitiny Au-Ag-Cu
    - Bílé zlato Au-Ni-Cu nebo Au-Ni-Pd (levnější náhrada platiny)
- Technicky zdobení
  - Tepání, rytí, cizelování (gravírování), matování, patinování, email, vsazování drahých kamenů a organolytů



# Zlato - historie



The Blessington lunula, 2400 – 2000 BC – doba bronzová, Irsko – Blessington, The British Museum



Část zlaté náušnice, doba římská, 2. stol. BC, The British Museum



Zlatý gombík, 9. stol., Velká Morava, Mikulčice



## Značení – české současné puncovní značky dle Puncovního úřadu

ZLATO						
ryzost	999/1000	986/1000	900/1000	750/1000	585/1000	
STŘÍBRO						
ryzost	999/1000	959/1000	925/1000	900/1000	835/1000	800/1000
PLATINA						
ryzost	999/1000	950/1000	900/1000	850/1000	800/1000	

Součástí značení je též identifikační značka výrobní nebo odpovědnostní (obchodník) – pomáhají najít autora nebo původ výrobku.

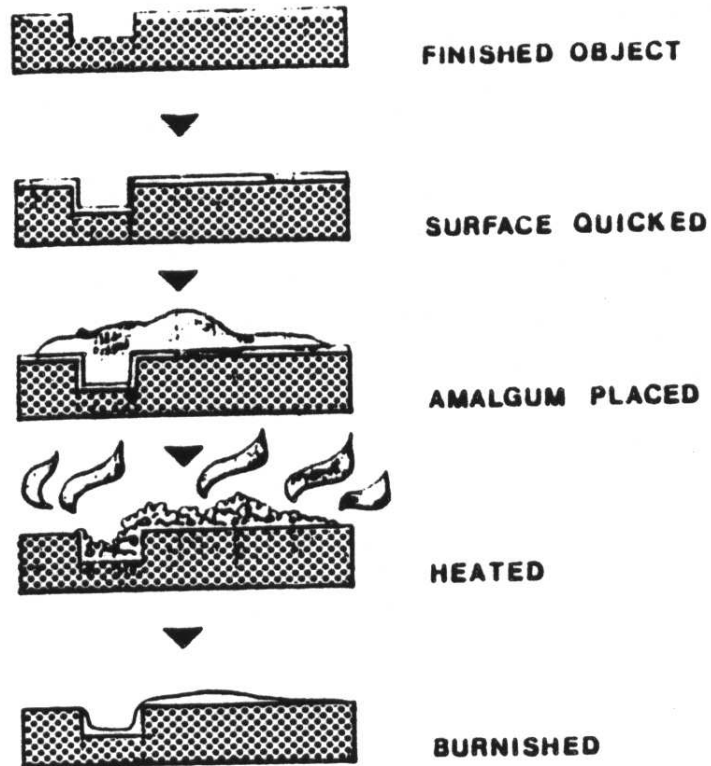


Hlava čejky – 14kt. Zlato, platná značka do r. 1993

# Povrchové zlacení

- Plátkové zlacení
- Žárové zlacení (amalgám Au)
- Galvanické zlacení
- Práškovým zlatem
- Náhražky – tzv. dublé (mosaz svárově plátovaná Au),

# Zlacení - žárové



**Fire Gilding**



# Koroze zlata

- Stabilní kov za všech běžných podmínek (rozpouští se v kyanidech, lučavce královské a rtuti)
- Ve slitinách s nižší ryzostí Au klesá jeho korozní odolnost (koroze zejména Ag, Cu)
- Ztráta lesku, tmavnutí – reakcí se sírou (hlavně slitiny Au-Ag)

# Průzkum

- Materiál – složení slitiny, puncovní značky, pokovení, pájky, minerály, organické materiály:
  - Zkouška ryzosti na bulžníku, XRF
  - Určení minerálů – barva, zkouška tvrdosti (Mohsova stupnice tvrdosti minerálů) – např. ametyst, topas, diamand
  - Organické materiály (tzv. organolyty: perla, korál/jantar,...)
  - Syntetické materiály (imitace drahých kamenů)
  - Kameny lepené z několika minerálů (dublety, triplety – např. křišťál-lepidlo-smaragd)
- Rozsah poškození, předešlé zásahy

# Konzervace;

- Odmaštění – ethanol, benzin, aceton ...
  - Nelze použít u zdobení organickými materiály (např. jantar, želvovina, slonovina), studenými emaily, celuloidem, některých imitací drahých kamenů, smaragdů...
  - U zdobení emaily a kameny s prasklinami nepoužívat ultrazvuk !
- Odstranění korozních produktů
  - U slitin s nízkou ryzostí Au: 10 - 20 % kys. citronové, octové, Chelaton III (většina org. materiálů a některé minerály jsou citlivé na kyseliny)
  - Oplach destilovanou vodou, vysušení 60 – 80 °C, 3 – 4 hod. (pozor na minerály!)
- Leštění, konzervace
  - Slitiny zlata nízké ryzosti – obdobně jako Cu (např. Paraloid B72, BTA v ethanolu)

# Stříbro - argentum Ag

- Bod tání 960°C, měr. hmot. 10,5 g/cm<sup>3</sup>, barva bílá
- Velmi tvárné, vynikající elektrická vodivost, pevnost a tvrdost čistého Ag nízká (ve slitinách se zlepšuje)
- Na vzduchu neoxiduje, po čase reaguje se sirnými sloučeninami – Ag<sub>2</sub>S
- Slitiny:
  - **Ag – Cu:**
    - ryzost stříbra (obsah stříbra ve slitině Ag + Cu), dříve – 1 lot = 62,5/1000:
    - č.1 - 959/1000 (britská norma „Britannia“ tj. 95,8 % Ag, r. 1697 - 1720)
    - č.2 - 925/1000 (Šterlinková norma - „Sterling Silver“ tj. 92,5 % Ag, od r. 1720)
    - č.3 - 900/1000
  - **Stříbrné pájky: Ag-Cu-Zn (Ni, Sn)**
    - Pevné, houževnaté spoje, s dobrou el. vodivostí; pájení slitin Cu, Ni, ocelí
  - **Náhražka** – alpaka (pakfong, nové stříbro): Cu-Zn-Ni (obecně - bílé mosazi; v zahraničí - German Silver, argentan, Nickle-Silver ...), bývá postříbřená

# Postříbření



- postříbření
  - *základový kov:*
    - měď a její slitiny
    - železo
    - pod galvanické pokovení - kov Britannia (Britannia Metal) - slitina Sn + Cu + Sb označ. EPBM ; slitina Ag + Ni - označ. EPNS
    - alpaka
  - *metody postříbření*
    - plátování
    - Sheffield Plate (r. 1743 - 1830)
    - Elektrochemicky (bezproudově v pokovovacích lázních)
    - galvanicky (od pol. 19. stol.)
- technicky zdobení -
  - Rytí (gilošování – strojové rytí), cizelování, gravírování – rytí ozdob, matování, patinování, zlacení, niello, email



# Stříbro v muzejních sbírkách

- Vázy, svícny, stolní soupravy, zapalovače, pudřenky, šperky, atd.
- Liturgické předměty
- Výrobky jsou označovány výrobními značkami a číslem ryzosti



*Scheffieldské stříbro,  
Encyklopedie starožitností,  
1995*

# Alpaka

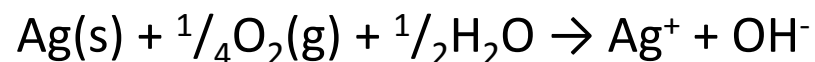
- Cu-Ni-Zn



# Koroze stříbra

Anodická reakce  $\text{Ag(s)} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$

Katodická reakce  $\frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$



- Černání stříbra vlivem sirovodíku-  $\text{Ag}_2\text{S}$
- Kontaminace povrchu chloridy –  $\text{AgCl}$
- Vysoká relativní vlhkost, slitiny Ag-Cu
  - zelené korozní produkty
- Archeologické nálezy – interkrystalická koroze, zkřehnutí Ag (segregace mědi na hranicích zrn, které přednostně korodují)



Koroze na povrchu stříbrného kalichu vlivem kontaktu s lidským potem, dle D. Perlík

# Korozní produkty stříbra

- sulfid stříbrný  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (argentit),  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  (akantit) - černý
- chlorid stříbrný  $\text{AgCl}$  (chlorargyrit) – šedý
- bromid stříbrný  $\text{AgBr}$  (bromargyrit) – žlutý
- zelené krusty (slitiny  $\text{Ag}$  s vyšším obsahem  $\text{Cu}$ )
- jiné případy (galvanický článek  $\text{Ag}$  s  $\text{Fe}$ )



*Koroze stříbrných mincí, Středočeské muzeum  
v Roztokách u Prahy, D. Perlík*



*stříbrný náramek pokrytý korozní vrstvou železa*

# Průzkum

- Složení materiálu – puncovní značky, zkouška ryzosti, určení chemického složení XRF
- Určení technicky postříbření, zlacení; typy uzávěrů, spojů – pozor na ocelové pružinky!
- Zdobící a výrobní techniky – niello, filligrán, drahé kameny, organické materiály, apod. – dutiny, spoje.
- Rozsah poškození, předešlé zásahy, historie použití předmětu (stopy čištění – oleje, vosky, čisticí pasty apod.)

# Čištění s



- Odstranění mastnoty, mechanických nečistot
  - Destilovaná voda s neionogenním tenzidem
  - Organická rozpouštědla (ethylalkohol, aceton, benzin, ....)
  - Vysušení
- Mechanické odstraňování korozních produktů
  - Srážená křída (srážený  $\text{CaCO}_3$ ) s čpavkovou vodou (pomocí štětinových kartáčků)
  - Omytí destilovanou vodou (ultrazvuk)
  - Vysušení  $90^\circ\text{C}$
- Chemické čištění (výjimečně)
  - 10% kys. citronová
  - 5 – 10% Chelaton III (odstranění korozních produktů)
- Elektrochemické
  - Galvanický kontakt Ag s neušlechtilým kovem (Al, Zn), 20%  $\text{NaCO}_3$

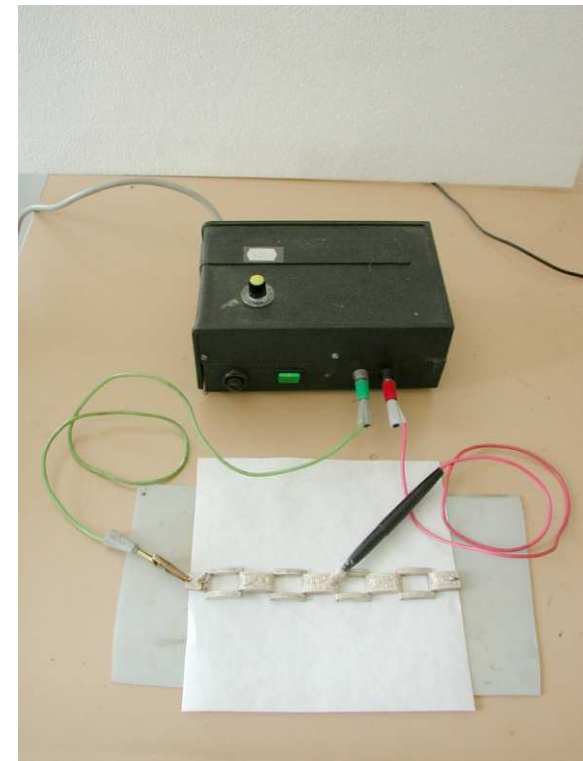




# Elektrolytické čištění



Elektrolyt 3%  $\text{NaHCO}_3$ ,  
 $E_k = -1000 \text{ mV}$

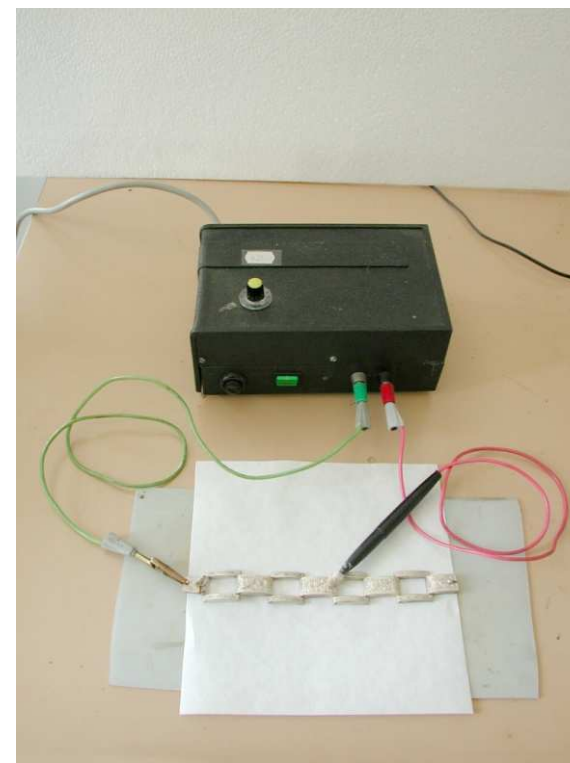
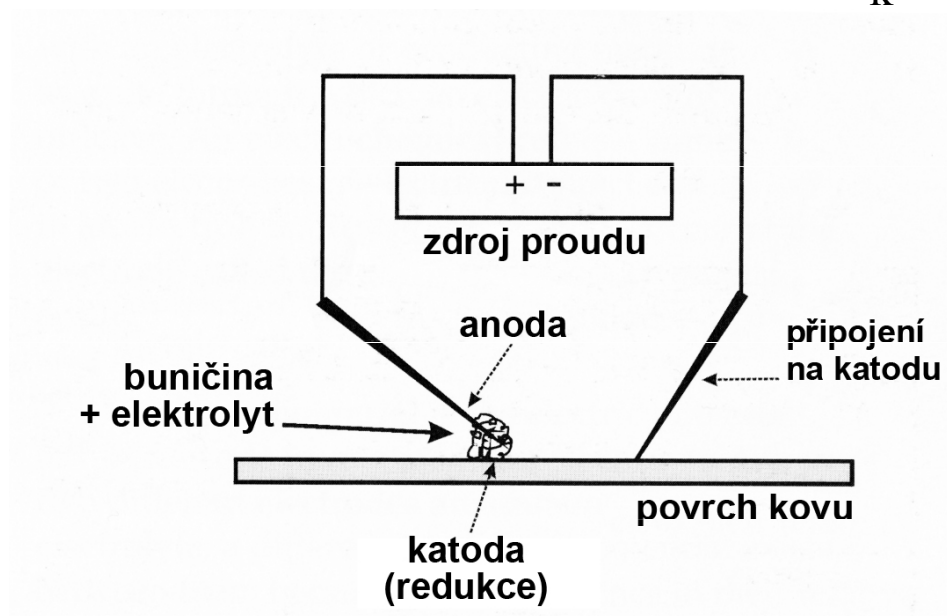


lokální elektrolyt. čištění

# Elektrolytické čištění

Elektrolyt 3%  $\text{NaHCO}_3$ ,

$$E_k = -1000 \text{ mV}$$



lokální elektrolyt. čištění



# Povrchová úprava

- Pasivace
    - 15-20% dusitan sodný (ponor cca 30 min.)
    - Opakovaný oplach dest. vodou
  - Konzervace
    - Lakem Paraloid B72, Veropal KP 709
    - Bělený včelí vosk (pohyblivé části – řetízky)
- <https://www.youtube.com/watch?v=W53dgFZVig>  
(odkaz – výroba sousoší sv. Vojtěcha do katedrály sv. Víta, 2018)

# Rizikové faktory pro Ag

- materiály obsahující sloučeniny síry (např. vlna, plst', guma vulkanizovaná sírou – latex rukavice)
- chloridy
- lidský pot