

Metodiky konzervování anorg. materiálů - kovy II.

Ing. Alena Selucká

Metodické centrum konzervace, Technické muzeum v Brně,
Purkyňova 105, 612 00 Brno

tel.: 541 421 452

e-mail: selucka@technicalmuseum.cz



Měď - cuprum Cu

- Bod tání 1083 °C, měr. hmot. 8,94 g/cm³, 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)

Předměty – slitiny Cu



Mosazné hodiny –
Středočeské
muzeum, D. Perlík



Bronzový kohoutek



Mosazná spona



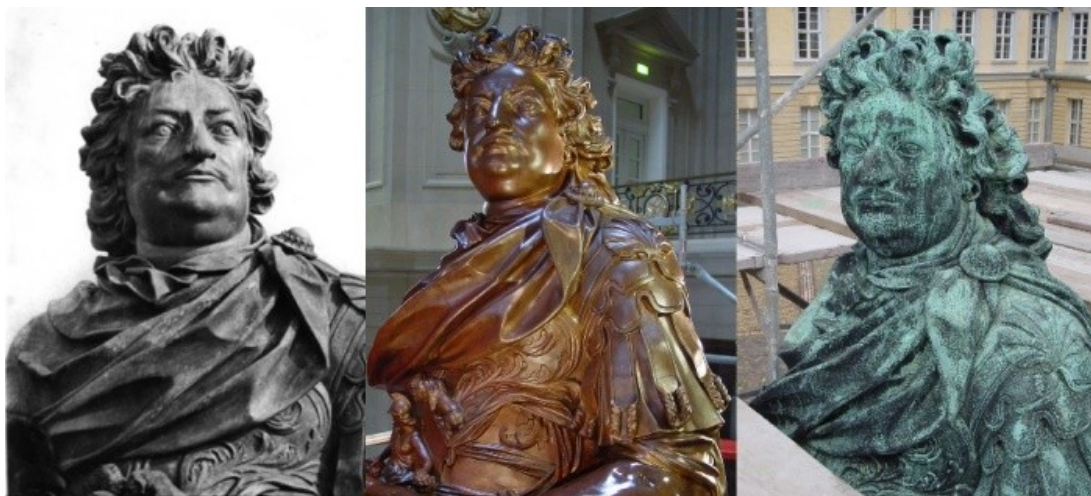
T. G. Masaryk,
bronz, Karviná



Měděné nádobí, Velká kuchyně, SZ
Hluboká n. Vltavou, NPÚ



Mosazná žardiniéra, SZ Hluboká n.
Vltavou, NPÚ



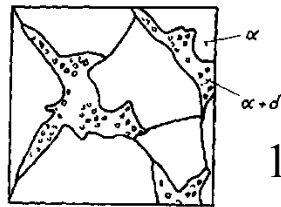
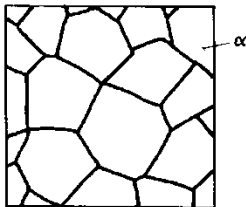
Fridrich Vilém I (Great Elector), vlevo bronzový odlitek stav z r. cca 1900 –
uprostřed galvanoplastika 1904 – vpravo bronzový odlitek , stav z r. 2004 , foto
Haber and Brander, Čištění kovů, TMB, 2016

Bronzy

■ Bronzy:

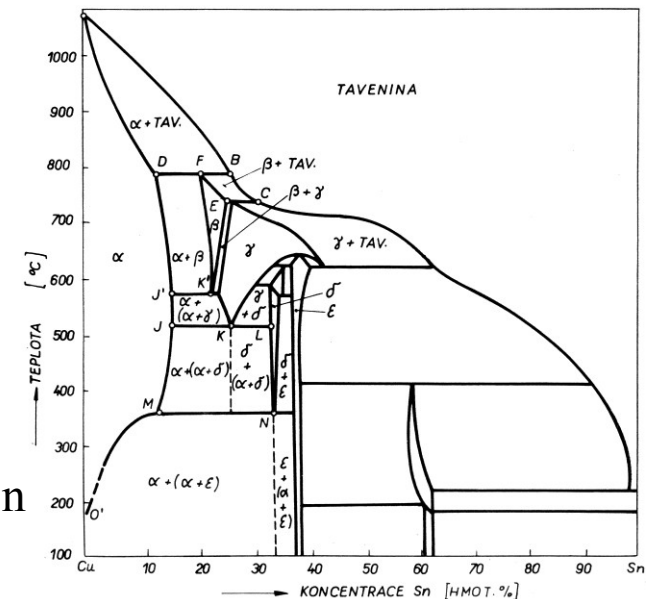
- **k tváření** 8 - 10 % Sn - červeno-žlutý, dobře zpracovatelný za studena; kovací teploty 800 °C
- **k odlévání** 10 -14% Sn (max. 10 – 20 % Sn)- žlutý, pevný a křehký, těžko zprac. za studena (obrácená difuze bronzů, povrch má vyšší obsah Sn než jádro)
 - 20 až 25 % Sn - šedá **zvonovina**
 - 30 % - bílá **zrcadlovin**
 - Červené bronzy Cu-Sn-Zn (Pb)
 - **umělecký bronz** na lití soch, (5-6% Sn, 6-6%Zn,5%Pb)
 - **dělovina** (10 % Sn, 2 % Zn)

5 % Sn



14 % Sn

struktura cínového bronzu



Bronzy



Socha Odvahy, markraběte Jošta,
r. 2015, Brno, autor Jaroslav Róna

Mosazi

- Mosazi k tváření cca 70 %Cu, kovací teploty 800 – 600°C
 - 10 - 15 % Zn - červený **tombak** (bižuterie), hudební nástroje (70 % Cu)
 - 28 až 36 % Zn - zlatá mosaz (šperky, ozdobné předměty)
- Mosazi k odlévání 58 – 63 % Cu (1-2 % Pb)
- Speciální mosazi:
 - Niklové mosazi (odolnost proti korozi, leštitelnost) – **alpaka** (pakfong, nepravé stříbro) 21 % Zn, 14 % Ni
- Tvrdé pájky
 - Mosazné 42-54 % Cu, T tání= 840-880°C
 - Stříbrné (Cu-Zn-Ag), T = 720°C
 - Niklové (Cu-Zn-Ni), T = 900°C

přezka - bronzová spona, mosazná ploténka



Mosazi



Astrologické
hodiny, British
Museum, 1712



Mince, 2 st. L. n. L. British Museum



Alpaka, bílá
mosaz
Cu-Zn-Ni

Měď - historie

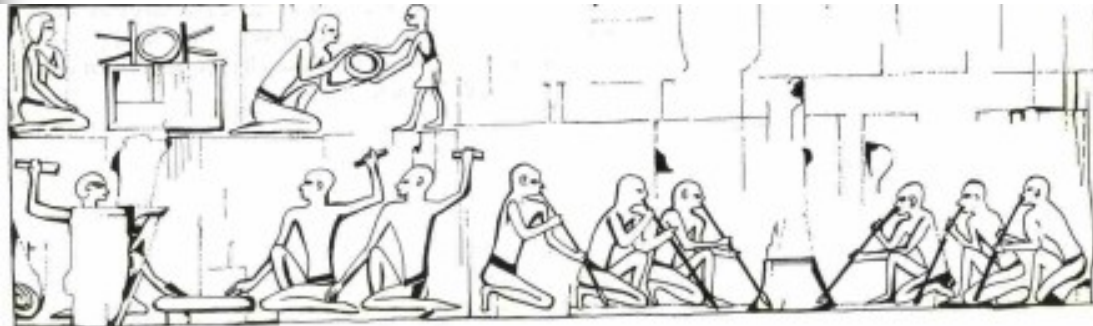
- Doba měděná (měď v ryzí v přírodě, nestarší nálezy až 7 tis. př. n. l.; později tepaní a žíhání mědi)
- Doba bronzová - slévání mědi a cínu, vznik nové slitiny bronzu (3300 – 1000 př. n. l.)



Dýka, 2300 – 1600 BC (doba bronzová), British Museum



Soubor předmětů (doba bronzová), British Museum



Obraz z hrobky Ebe v Egyptě, tavení kovu v peci pomocí dmýchání ústy přes rákos, L. Jílek: Historie hutnických technologií, Metal 2003

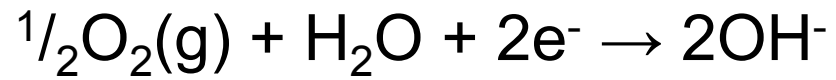
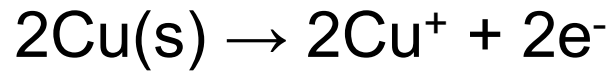
Měď - historie

- Doba bronzová (3300 – 1000 př. N. l.)
 - Naše území (2100 – 700 př. n. l.):
 - Únětická kultura
 - Mohylová kultura
 - Kultura popelnicových polí

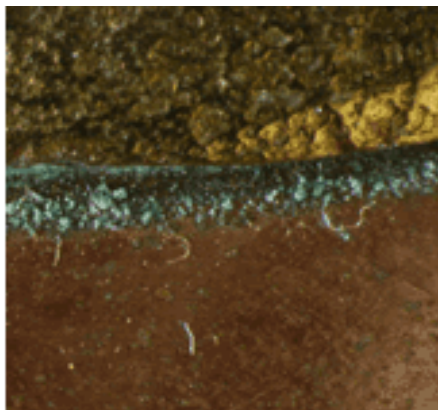


<https://www.archeologiemusov.cz/virtualni-muzeum/2-doba-bronzova/?page=1>

Koroze



Koroze





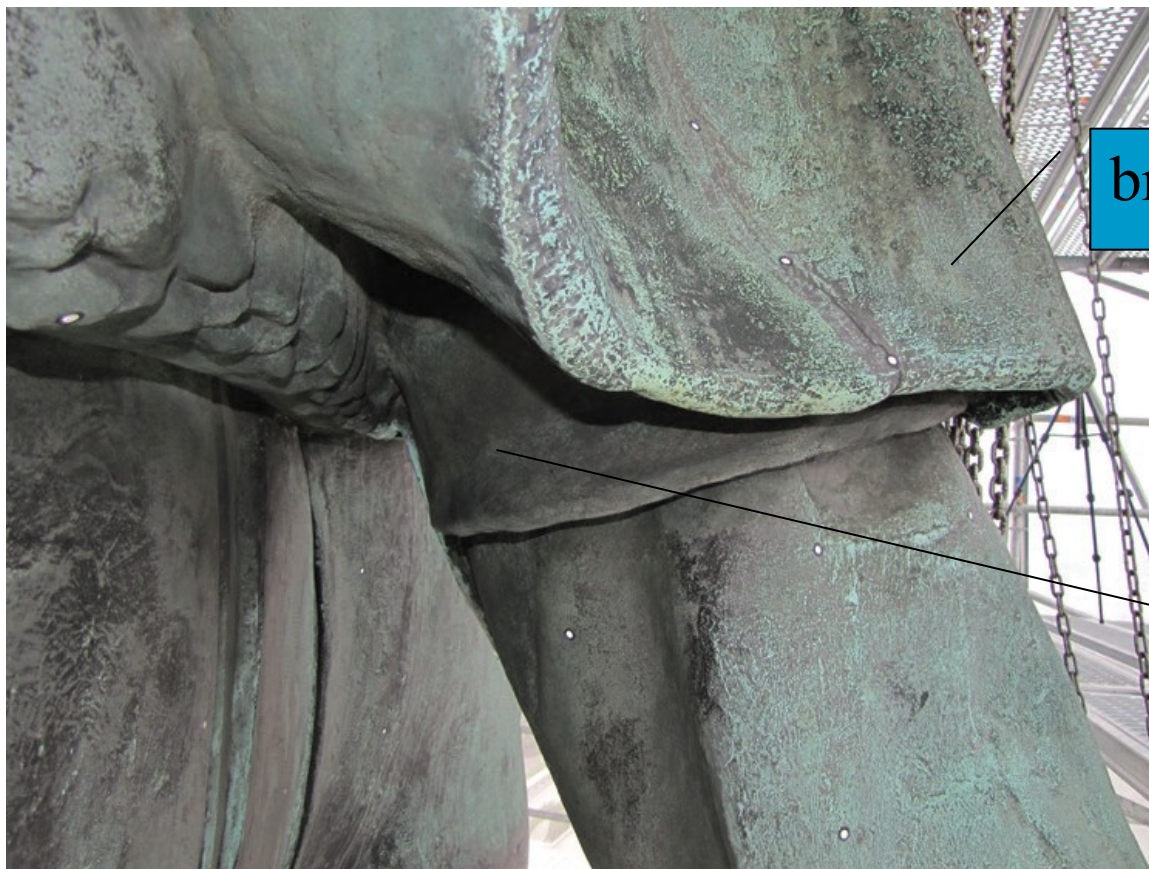
Koroze

- vnitřní prostředí – cuprit (oxid měďný), sulfidy mědi – tmavnutí,
- venkovní prostředí – ve vlhkém prostředí – uhličitany mědi (malachit, azurit), vlivem znečištění se vytvářejí sírany a chloridy mědi (vymývají se vodou rozpustné soli) – brochantit, antlerit (sírany mědi)
- půda – chloridy (půda/atmosféra – nemoc bronzu)

Korozní produkty mědi

- Cu_2O - červeno-hnědý cuprit
- CuO - černý (při teplotě 400 - 600°C) tenorit
- Cu_2S , CuS - černo-modrý chalkocit
- černé korozní produkty - i v případě vyššího obsahu Ag nebo Pb ve slitině
- $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ - zelený malachit
- $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ - modrý azurit
- $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ - žluto-zelená (venkovní atmosféra) brochantit ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$)
- $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ – antlerit ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) – tmavě zelený
- $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ - atakamit
- $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ - světle zelený paratacamit

Koroze ve venkovním prostředí



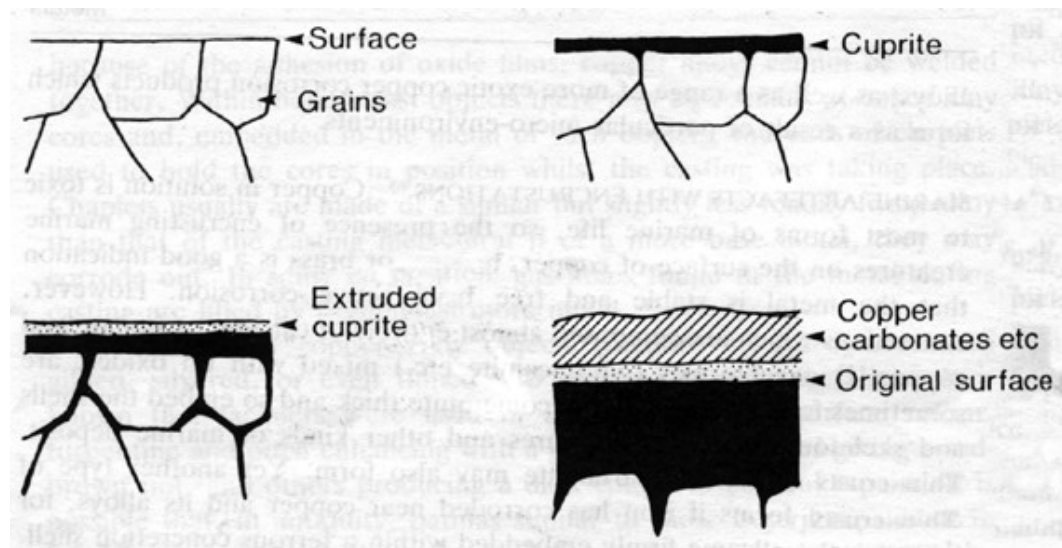
brochantit

antlerit

Houska, I.: Čištění kovů, 2016: Detail povrchu sochy s různým zabarvením patiny (od zelené až po černé korozní produkty), stav před ošetřením

Koroze mědi ve venkovním prostředí

- Vznik korozních produktů



Obr.: J.M: Cronyn: The Elements of Archaeological Conservation, 1990, s.219

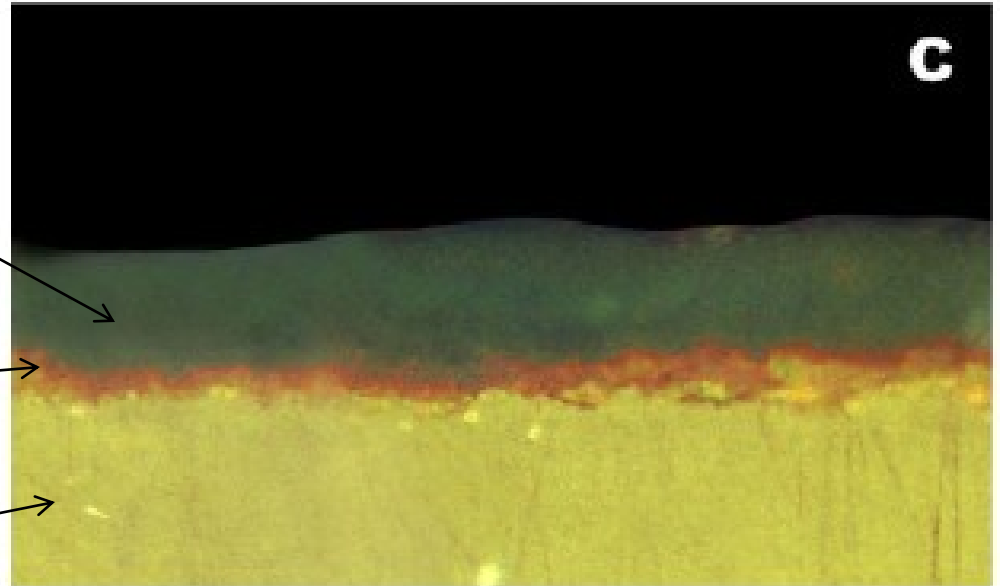
Koroze mědi

řez patinou

Brochantit

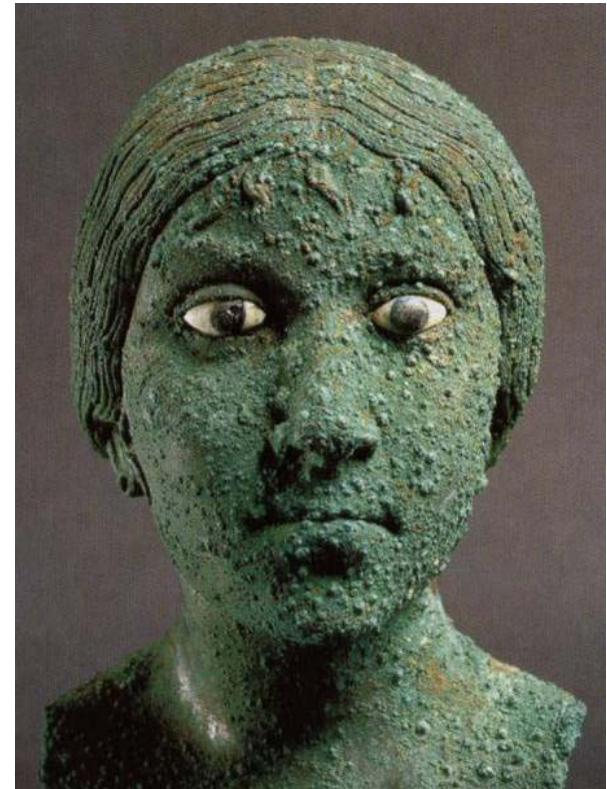
Kuprit

měď



Koroze mědi

- Ušlechtilá / neušlechtilá patina



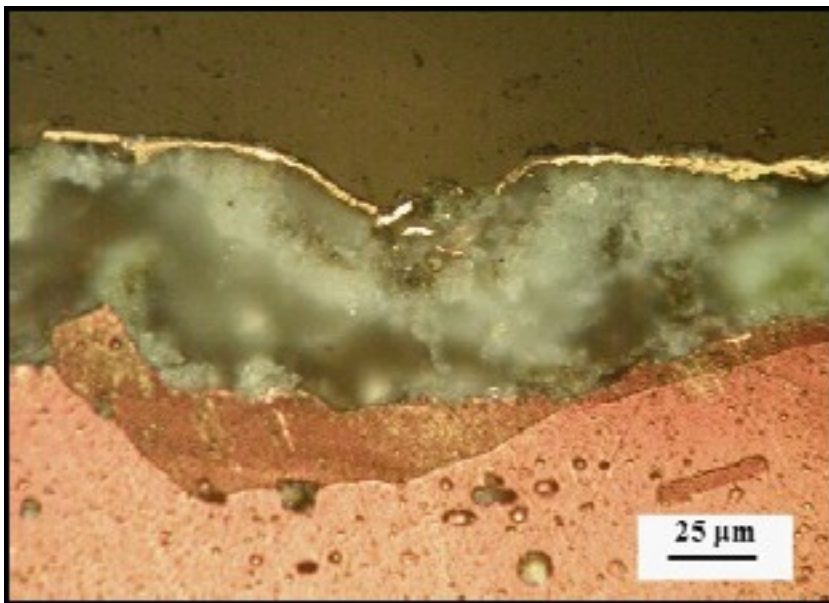
Koroze mědi

- Ušlechtilá patina



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

Koroze - zlacení



Zlacení na bronzu - podkorodováno



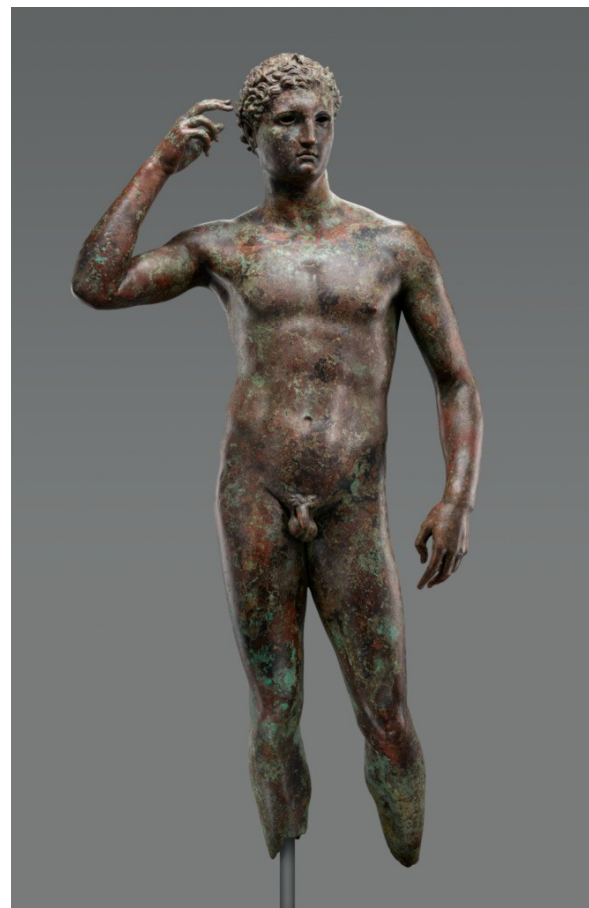
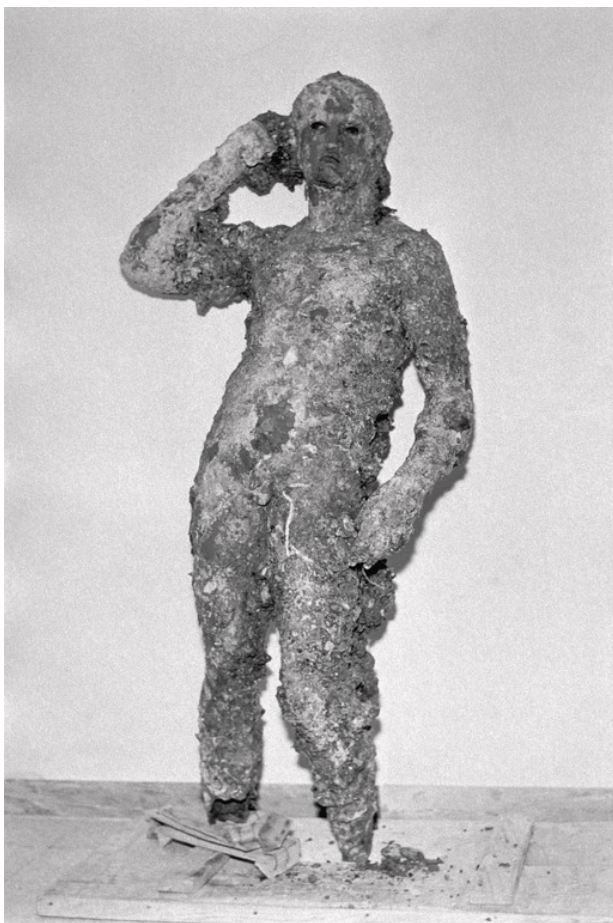
Socha Marca Aurelia – bronz, zlaceno; dle K. Kreslové, Povrchové úpravy kovů, seminář STOP, 2011

Koroze - zlacení



Josef, J., Čištění kovů, 2016 : Zlacený bronzový lustr. Zlacení u takového typu lustru bylo v době jeho výroby celkem běžné. Na povrchu před konzervací jsou patrné, vedle běžných nečistot, oxidační produkty podkladového kovu. Během čištění je nutné rozlišovat povrchy zlacené na lesk a mat, aby nedošlo k nežádoucímu vyleštění matových ploch. NPÚ. Foto: T. Joudová

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

- Průzkum chemického složení, technologie zpracování (např. zbytky pokovení);
 - Pozor! Cu je toxická pro živé organismy - větší pravděpodobnost uchování fragmentů organ. látek v korozních vrstvách a okolí předmětu např. vláken, otisků kůže! – viz otisky lidské kůže v prstýnku
- zachování nebo odstranění patiny ?



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



*Únětické bronzové prstýny -
dochované otisky prstů*

Čištění

■ Mechanické čištění

- Očištění povrchu včetně zachování patiny:
 - Srážená křída, mletá pemza
 - Ultrazvuk, jemné otryskávání (balotina, mleté ořechové skořápky, plastová drť)
 - laser
- Vodní parsek (objekty v exteriéru, odstranění korozních produktů)

Chemické čištění

- Odstranění patiny (ponor, lokálně – tampony, pastami)
 - Komplexon 3 tzv. Chelaton III (5 – 10%) – sodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA), pomalu rozpouští korozní vrstvy - musí se reakce ale kontrolovat!
 - Oplach ve vyměňované destilované vodě (následně etylalkohol)

Sušení: 80 – 90 °C, 4 – 5 hod.; horký vzduch; infralampy, - u slitin mědi pozor na vytváření okují za vyšších teplot!

Čištění



Sonda čištění – tlakovou vodou, mechanicky skalpelem, laserem – odlitek sochy Great Elector, foto Haber and Brander



Sonda čištění – pouze mechanicky-galvanoplastika Great Elector, foto Haber and Brander

Čištění



Bronzový náramek ; spona – před a po čištění



Čištění

Conserving Bronze: The Lamp with Erotos from Vani



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

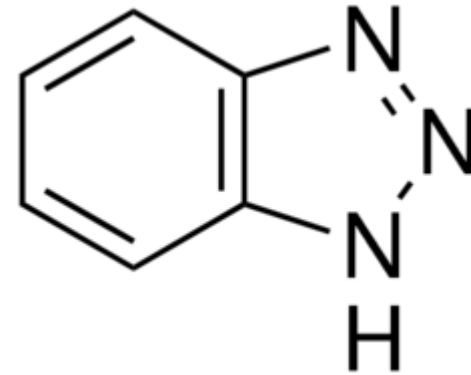
Stabilizace korozních produktů

- nepřímá (kontrola RV, T, silikagel, vypařovací inhibitory, odstranění O₂)
- benzotriazol - BTA (3 % v etylalkoholu, 1 -3 dny) - pozor karcinogenní, toxická látka !
- Vyluhování v destilované vodě (ultrazvuk) – málo efektivní
- Ponor do seskviuhličitanu sodného (pH 10),
Na₃H(CO₃)₂

Stabilizace korozních produktů

BTA

Benzotriazol $C_6H_5N_3$

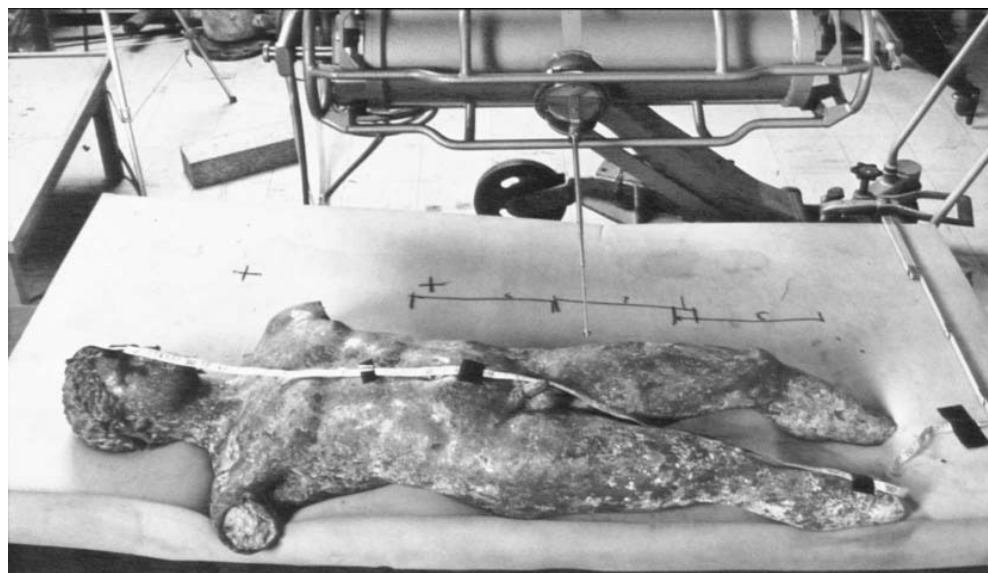
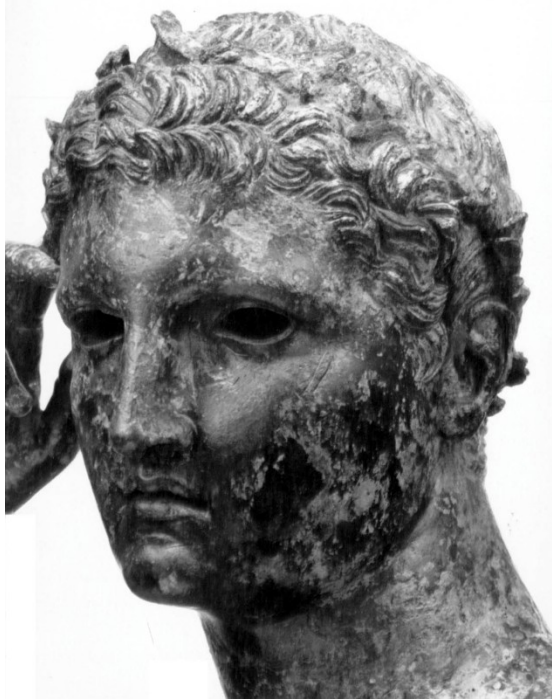


Cu – BTA komplexy

Stabilizace korozních produktů

- stabilizace nemoci bronzu - ponor v seskviuhličitanu sodném $\text{Na}_2\text{H}(\text{CO}_3)_2$ ve vakuu

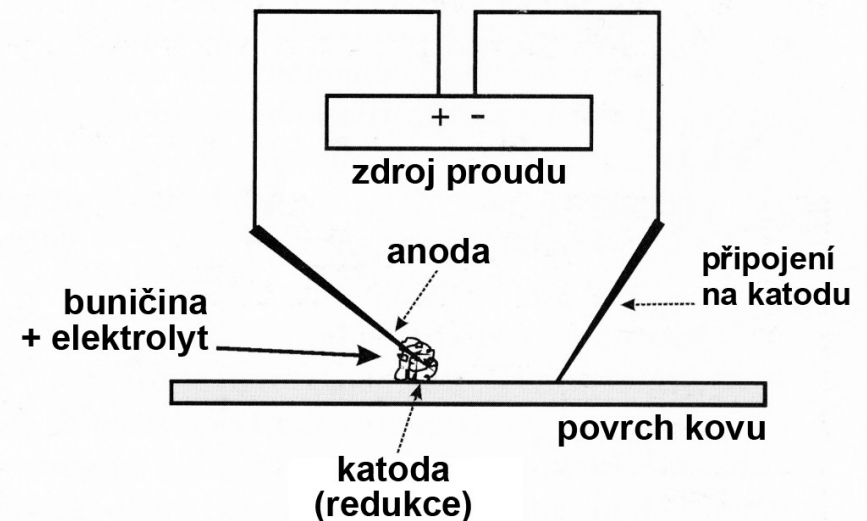
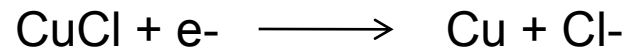
The Getty Bronze



The Getty Bronze, Frel Jiří, 1982

Stabilizace korozních produktů

- elektrolyticky - stabilizace nemoci bronzu (5 % seskviuhlíčan sodný $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2$ / NaHCO_3 . Na_2CO_3 /; $E_K = -0,1 \text{ V}$)



Povrchová úprava

Umělá patina - řízená koroze (korozní úbytek 3-10 μm)

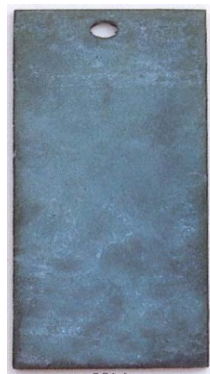
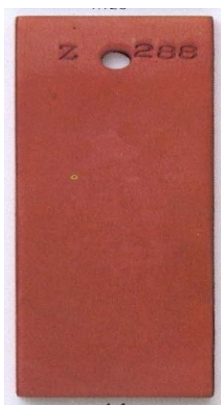
- hnědočerná – „sirná játra“ (S + NaOH); Roztok: 6 g Na_2SO_3 + 50 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 1 l voda. 50–60 °C, 1 min.

- modrá - 2g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 6 g CuSO_4 + 6 g vinan KH + 6 g NaCl + kyselina octová – vytvořit pastu, T_{LAB} , několik dní.

- Zelená -Roztok: 150 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + 60 g octan Cu + 50 g vinan KH + 50 g NaCl + 1 l voda. TLAB, aplikace na vatě, 10 až 20 h

- Žlutá - Roztok: 120 g CuSO_4 + 30 ml NH_4OH (konc.) + 1 l voda. Var, 1 min.

Zdroj: Hughes R., Rowe M. *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals*, Watson-Guption, Publications: New York, 1991





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



Letohrádek Belvedér, Pražský hrad –
restaurovaná střecha, umělá patinace

Povrchová úprava



Jan Žižka – Vítkov, restaurováno
Houska/Douda, 2011

Povrchová úprava



Jan Žižka – Vítkov, restaurováno
Houska/Douda, 2011

Povrchová úprava



Aplikace vosku za tepla – foto Claus Haller, Germany -

Povrchová úprava



Fraunhofer Memorial,
Munich (1868),
before and after
Conservation. –
mikrokrystalický
vosk

Povrchová úprava



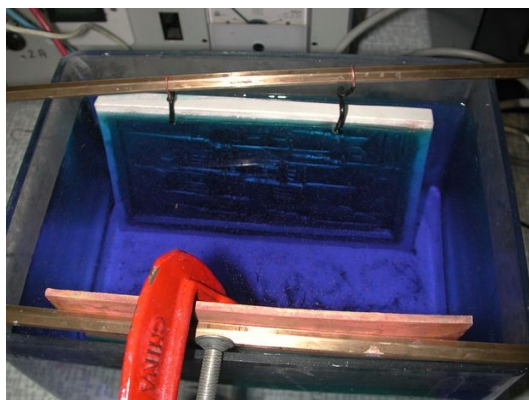
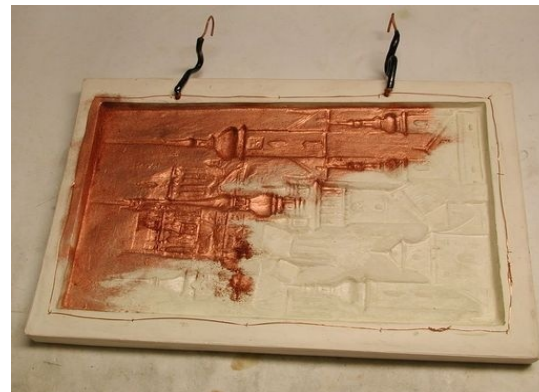
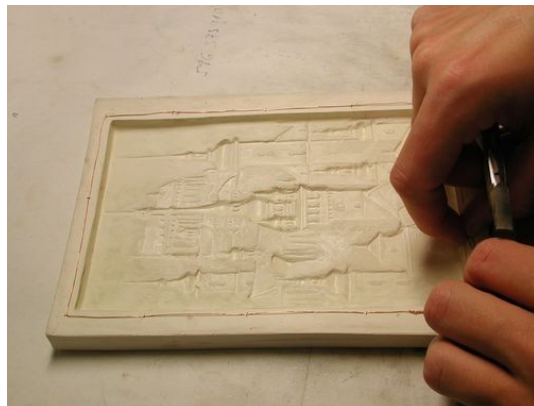
TGM, město Frýdlant,
konzervace TMB
Revax,
mikrokrystalický vosk,
2017

Technologie výroby soch



Galvanoplastická socha Adrie, Jungmannova ul.,
Praha, <https://www.lifestyle.luxusni-bydleni-praha.com/palac-adria-divadlo-kavarna-luxusni-umeni>

Zhotovování kopií z originálu



galvanoplastická kopie

Technologie výroby soch



Tepaná socha Jiřího z Poděbrad, socha je vytepána z měděného plechu, který je umístěn na ocelové konstrukci (ukázka galvanické koroze kontakt měď – železo)

http://www.houska.cz/restoration_detail.php?id=76&pid=76

Literatura

- BURSÍKOVÁ, Miluše: **Rekonzervace a restaurování unikátního laténského meče**, Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře. Brno 1998, s. 51 - 57.
- DAŇKOVÁ, Aranka – HAVLÍNOVÁ, Alena: **Desalinace ve vodném roztoku s obsahem hydrazinhydrátu**. In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 19-22, ISBN 80-86413-13-6.
- FARKE, Heidemarie: **Příspěvek ke stanovení organických zbytků na půdních nálezech z kovu**, Zajímavosti a novinky z konzervátorské, restaurátorské a preparátorské praxe, Metodický list. Brno 1997, s. 98 - 102.
- HAVLÍNOVÁ, Alena – PERLÍK, Dušan: **Siřičitanová desalinace**. In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 19-22, ISBN 80-86413-13-6.
- HAVLÍNOVÁ, Alena - PERLÍK, Dušan: **Využití plazmatické redukce ve Středočeském muzeu - podmínky ošetření železných nálezů a následná konzervace**, Zajímavosti a novinky z konzervátorské, restaurátorské a preparátorské praxe, Metodický list. Brno 1997, s. 60 - 62.
- HAVLÍNOVÁ, Alena: **Optimalizace konzervačního postupu při zpracování železných archeologických sbírek**, Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře. Brno 1998, s. 70 - 73.
- HAVLÍNOVÁ, Alena: **Restaurování laténského meče v pochvě s využitím plazmochemického ošetření**. In: Konzervace a restaurování kulturního dědictví z pohledu mezinárodní etiky, Metodický list. Brno 1995, s. 71 - 72.
- KREISLOVÁ, Kateřina. **Konzervace kovů a konzervační prostředky**. In Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře. Technické muzeum v Brně, Brno 1999, s. 69-72.

Literatura

- RUSNÁK, Vlado: ***Desalinace hydroxidem lithným II.*** In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 19-22, ISBN 80-86413-13-6.
- SELUCKÁ, Alena – RICHTROVÁ, Antonie – HLADÍK, Jaromír: ***Elektrolytická desalinace.*** In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 19-22, ISBN 80-86413-13-6.
- SIGLOVÁ, Václava: ***Desalinace hydroxidem lithným I.*** In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 19-22, ISBN 80-86413-13-6.
- ŠILHOVÁ, Alena – PRAŽÁK, Milan: ***Stabilizace železných archeologických nálezů.*** In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 9-12, ISBN 80-86413-13-6.
- ŠILHOVÁ, Alena – PRAŽÁK, Milan: ***Způsoby desalinace užívané v současné době.*** In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 19-22, ISBN 80-86413-13-6.
- ŠILHOVÁ, Alena. ***Stabilizace železných archeologických předmětů siřičitanem sodným v alkalickém prostředí.*** In Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře. Technické muzeum v Brně, Brno 1999, s. 53-57.
- ŠIMČÍK, Antonín – VYKOUKOVÁ, Jitka: ***Desalinace roztokem kyseliny askorbové a vyluhováním v destilované vodě.*** In: Stabilizace železných archeologických nálezů, Brno 2003, s. 19-22, ISBN 80-86413-13-6.