

Václav Čupr  
Ladislav Págo  
Záchranné úpravy  
kovových  
archeologických  
nálezu

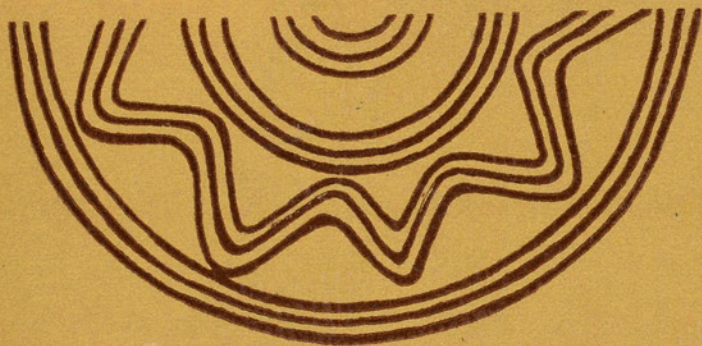
STUDIE  
ARCHEOLOGICKÉHO  
ÚSTAVU  
ČESKOSLOVENSKÉ  
AKADEMIE VĚD  
V BRNĚ

---

ROČNÍK V 1

---

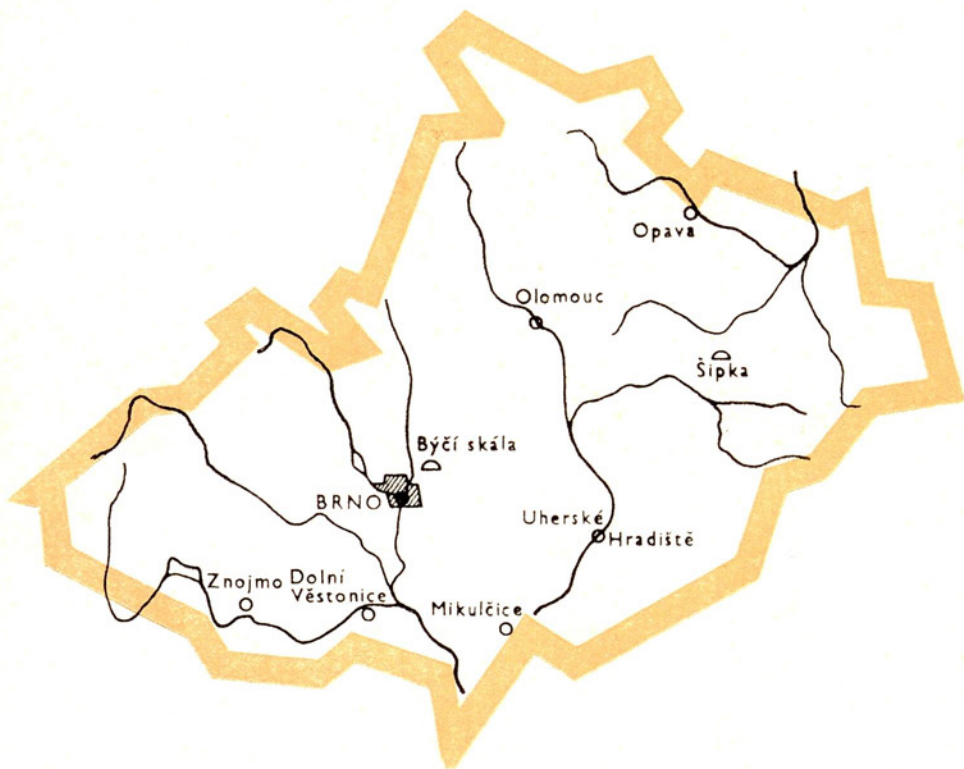
ACADEMIA PRAHA





## STUDIE ARCHEOLOGICKÉHO ÚSTAVU ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD V BRNĚ

Publikační řada Archeologického ústavu ČSAV v Brně přináší čtyřikrát až šestkrát do roka studie a pojednání shrnující výsledky výzkumných prací v terénu a zabývající se teoretickým hodnocením pozoruhodných a závažných výsledků badatelské práce především Archeologického ústavu ČSAV v Brně, jakož i prací širšího okruhu těch badatelů, kteří se věnují otázkám slovanské archeologie až do XII. století. Každý svazek obsahuje dokonalou kresebnou a fotografickou dokumentaci, mapky, plány a jinojazyčné resumé, pokud práce není celá vydávána v některém světovém jazyku.



Řídí akademik Josef Poulík  
ředitel Archeologického ústavu ČSAV, s redakčním kruhem  
Výkonný redaktor: PhDr. Jiří Meduna, CSc.  
Adresa redakce: Archeologický ústav ČSAV v Brně,  
Brno, sady Osvobození 17-19  
Zkratka knižní řady StAU Brno

Václav Čupr  
Ladislav Págo  
Záchranné úpravy  
kovových  
archeologických  
nálezu

STUDIE  
ARCHEOLOGICKÉHO  
ÚSTAVU  
ČESKOSLOVENSKÉ  
AKADEMIE VĚD  
V BRNĚ

ACADEMIA  
PRAHA 1977

Ročník V, sv. 1

Rukopis odevzdán 4. ledna 1976

VĚDECKÝ REDAKTOR

akademik Josef Poulík

RECENZOVAL

doc. ing. Vladimír Číhal, DrSc.



# Předmluva

Cílem předkládané publikace je seznámit pracovníky, zabývající se problematikou koroze a protikorozní ochrany archeologického a muzejního materiálu, se základy správného pochopení a použití novějších konzervačních metod. Poznatky fyzikální chemie jsou velmi prospěšné v oboru úprav a úkonů, vedoucích k záchraně a k zachování archeologických nebo muzejních předmětů. Konzervátorské úsilí je v současné době sotva myslitelné bez podložení moderními teoretickými znalostmi příslušných odvětví chemie, fyziky i některých dalších vědních oborů. Vznik této práce je podmíněn nejen nedostatkem odborné literatury s uvedenou tematikou, ale i potřebou odborného zpracování historicky cenných a důležitých nálezů.

S plánovanými archeologickými výzkumy a v posledních letech i s množstvím neplánovaných zachraňovacích výzkumů, spojených s budováním velkých staveb socialismu, přibývá i množství nových archeologických nálezů, které je třeba urychleně zpracovat a uchovat příštím generacím jako hmotné doklady dávné lidské činnosti. Archeologické výzkumy se dnes daleko více než kdy dříve opírají o výsledky výzkumů jiných vědních disciplin. To plně platí i pro úpravu a konzervaci archeologických nálezů, tvořících podstatnou část sbírkových fondů našich muzeí a podobných institucí, na nichž je pak dále budována výchovná, popularizační, vědecká, kulturní i politická činnost. Vzhledem k funkci a k významu těchto institucí v naší socialistické společnosti vytvářejí se pro tuto činnost i potřebné podmínky.

Předkládaná práce nechce být jenom praktickou příručkou, proto se zde přihlíží i k novým zkušenostem ve zmíněném oboru. Publikace je podložena původním výzkumem, kompilační prací a dlouholetými zkušenostmi. Téma je zpracováno na jednotném fyzikálně chemickém základě, resp. na jednotné koncepci koroze a ochrany kovů i úpravy jejich povrchu. Studie je určena pracovníkům archeologických a podobných ústavů a muzejním pracovníkům. Jako příručka může sloužit studentům prehistorie a muzeologie, jakož i účastníkům celostátních kursů muzejní konzervace, zaměřených na praxi a výzkum v laboratořích i v terénu.

Závěrem děkujeme řediteli Archeologického ústavu ČSAV v Brně a místopředsedovi presidia ČSAV s. akademikovi Josefu Poulíkovi za pochopení a plnou podporu při uskutečnění našich výzkumů i za umožnění zveřejnit tuto práci.

*V. Čupr, L. Págo*



# I. Význam záchranných úprav kovových archeologických nálezů

Konzervátorům a restaurátorům jsou dnes svěřovány často ojedinělé, a tím i velmi cenné a nenahraditelné archeologické nálezy, a proto musí být pro jejich odbornou práci postaráno o písemné pomůcky upozorňující na důležitost odpovědného přístupu k nutným záchranným úkonům. Po pravdě řečeno, tento samozřejmý požadavek se nevztahuje jen na vytčený obor, nýbrž také např. na analytickou průpravu odborníků, opírající se o klasické chemické postupy neustále doplňované novou laboratorní a přístrojovou technikou, nebo také novodobými fyzikálními výzkumy ve výstavbě a struktuře hmoty, zvláště kovů a jejich korozních zplodin.

Je jisté, že konzervátor a restaurátor musí být dokonale poučen také o obecné charakteristice ošetřovaných předmětů, historická a jiná posláním jemu svěřovaných nálezů nevyjímajíc. Bohužel i ty sebelépe míněné a provedené chemické úkony jsou u nás často odsouvány podružnějšími zájmy, zacílenými na zjišťování dokladů o dávném lidském snažení.

Je nasnadě, že tato studie, jež nechce a ani nemůže být jen snůškou pracovních návodů, se neobejde bez podrobných úvah o tom, jak došlo k destrukčním změnám archeologických nálezů. Všechny znalosti o tom jsou prospěšné obnově či záchrane poškozených nálezů. Přitom je nutné a žádoucí omezit se jen na ty zkušenosti, které mají bezprostřední význam pro záchranu archeologických nálezů nebo úpravu muzejních předmětů. V literatuře je mnoho cenných pojednání i knih, jež popisují nálezy a uvádějí osvědčené návody a předpisy [*Mazanetz 1960*], jejichž podstata však bohužel často uniká, a to zřejmě ke škodě dalších výzkumných snah [*Plenderleith 1966*].

Bylo by jistě pochybené, kdyby se při záchranných úpravách archeologických nálezů nepřihlédlo v přiměřeném rozsahu ke zkušenostem, jež byly během minulých dob získány v konzervátorských nebo restaurátorských laboratořích určených k úpravě novodobých muzejních předmětů [*Čupr—Pelikán 1963*].

Při zhodnocování kovových archeologických nálezů a při jejich nezbytném ošetřování není možné pominout příslušné znalosti z obecné chemie. Nestačí pouhý popis použitých chemických nebo fyzikálně chemických úkonů. Je nutné doložit je přiměřenými teoretickými výklady, jež pomáhají osvětlit jejich podstatu. To je současně jediná cesta, umožňující další pokroky ve výzkumu, zaměřeném na zdokonalení stávající praktické metodiky. Ta však přitom musí být zásadně intuitiv-



ní, uváží-li se různost povahy archeologických nálezů, jež dnes nelze zpracovat podle nějakého jednoduchého a jednotného schématu. Nanačtený požadavek by se měl prosazovat i proti námitce, že z archeologických pracovišť nemají vycházet zprávy, v jejichž osnově převládají fyzikálně chemické náležitosti. Nebylo by jistě vhodné, kdyby se do úpravy archeologických předmětů vnášely poznatky z technologických oborů bez náležitého uvážení. Jejich účelový výběr musí být zvážen již také proto, aby nezanikl vlastní smysl snah restaurátora a konzervátora.

Při provádění úprav nálezového kovového materiálu lze vystačit s předpokladem, že jejich výsledky se v podstatě neliší od výsledků týchž úprav dnešních druhů kovů. Je tedy možné připustit, že i kdyby byly nějaké materiálové rozdíly, pak by se sotva projevíly rozlišením celkového korozního narušení u doličných předmětů uložených dlouhou dobu např. v půdě. Přednostním zájmem nebo povinností v úpravách archeologických kovových nálezů je snaha uvést je do přijatelného nebo dohodnutého stavu a zajistit jeho trvání při zvoleném uložení. Při výběru upravovacích postupů je dnes vhodné vymínit si možnost částečné dekonzervace, jež by v případě potřeby připustila nápravu místních vzhledových nedostatků, nebo i požadavek úplné dekonzervace, předpokládáme-li, že později budou přístupny dokonalejší konzervační a upravovací prostředky. Z toho důvodu je nutné u každého ošetřovaného předmětu zaznamenat účel a popis provedené úpravy, ať již částečné nebo úplné.

Je známou skutečností, že otázka atmosférické nebo půdní koroze železných nálezů je mnohem podrobněji propracována než u jiných kovů, a to dokonce i mědi a jejích slitin, přestože tyto jsou častým kovovým materiálem archeologických nálezů. Je proto jen žádoucí, aby se jejich studium dostalo na stejnou úroveň, jaké bylo dosaženo ve znalostech o korozi železa. Zkušenosti z mineralogických výzkumů, jež svědčí o obdobných vlastnostech korozních zplodin kovů a odpovídajících nerostů, lze aplikovat při úpravách kovových archeologických nálezů.

## II. K historii povrchových úprav kovů

První známou úpravou kovových předmětů bylo barvení jejich povrchu. Takové úpravy kovů byly známy již ve středověku v rozsahu, který ještě dnes lze obdivovat. Vyvíjely se současně s barvením kovů v celé hmotě a s hledáním ušlechtilých slitin, předně bronzů. Patinování jejich povrchů bylo s úspěchem uskutečňováno ve starém Egyptě a Řecku, odkud se barvení kovů šířilo se všemi zkušenostmi do sousedních kulturních krajín na západ i východ. Šlo o zdobení zbraní (zvláště jílců mečů) nebo také o stavební ozdoby. Lze říci, že tehdejší barvicí a mořicí způsoby byly v mnohém ohledu dokonalejší než nynější způsoby, jež zřejmě postrádají náležitou péči v provedení, mj. účelně prodlužovanou upravovací dobu.

Ze zachovalých nálezů lze usoudit, že středověk nepřinesl v barvení kovů podstatného zlepšení. Teprve doba renesance a s ní spojený rozmach uměleckých řemesel daly vzniknout černění, resp. hnědění železa a také mědi, jejíž slitiny byly podrobovány neustále zlepšovanému patinování. Jen málo z osvědčených způsobů bylo zachováno v pozdějším zbrojířství. Nová doba využila k zušlechťování povrchu kovů poznatky z vývoje galvanotechniky, i když tyto nové barvicí postupy se málokdy vyrovnaly se všemi požadavky kladenými v dávných dobách na vzhled a trvanlivost získávaných povrchových úprav. Že nová doba svými chemickými nebo elektrochemickými prostředky zdokonalila barvení kovů, je samozřejmé. To však není již záležitostí záchranných a upravovacích úkonů archeologických nálezů, snad jen u novějších muzejních kovových předmětů. U nich jsou s ohledem na jejich množství vítána zlepšení, opírající se o novodobé povrchové technologie, které nesporně i nyní ovlivňují práci a výzkum v konzervátorských laboratořích.

Barvení povrchu kovů, předně hnědění a černění ocelí, bylo s velkým úspěchem používáno již na sklonku sedmnáctého století u zbraní a domácích potřeb. Ve studii čerpající ze starých záznamů a receptur (*Groebler 1964*) se dokazuje, že tehdejší řemeslnicky prováděné černění bylo kupodivu opravdu na výši, díky tomu, že již tehdy byly známy a používány prostředky, jež ještě dnes převládají v uvedených zušlechťovacích úkonech. Nadto tehdejší praxe podvědomě velmi důrazně dbala na přípravu kovových povrchů před jejich barvením. Ta v neposlední řadě přispívá k docílení estetického účinku, který si zachraňované archeologické a jiné nálezy v plné míře zasluhují.

První doklady o pokrývání archeologických železných nálezů fosfatovými vrstvami pocházejí z výzkumů provedených v osmdesátých lé-



tech minulého století v římské tvrzi v Saalburg — Bad Homburg (Rausch 1974). Šlo o modré substance, o nichž bylo bezpečně prokázáno, že jsou totožny s minerálem vivianitem [chemickým složením fosforečnan železnatý  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ] a údajně i s vrstvami, jež se vytvářejí fosfatizací z lázní založených např. na dihydrofosforečnanu sodném. Tato skutečnost sváděla k tvrzení, že fosfatizace jako povrchová úprava byla známa již starým Římanům. Tato domněnka se ukázala klamnou, uváží-li se nezvratná skutečnost, že vivianitové krystaly byly nalezeny nejen na povrchu historických želez, nýbrž také v dutinách kostí, jež byly uloženy v jejich blízkosti. Důležité bylo také pozorování, že železné nálezy pokryté vivianitem se vyskytly v kalu tehdejších studní jen v případech, kdy v něm byly také úlomky kostí.

Opravený názor se opírá v podstatě o dále uvedený výklad: v kalu nebo bahnu studní došlo ke hnilobným rozkladům organických látek, při nichž vznikl sirovodík, který časem přecházel stykem se železem postupně na jeho sirník a síran, zůstávající v blízkosti povrchu železného předmětu. Ty reagovaly za vzniku fosforečnanu železnatého s výluhem kostí, pozůstávajícím převážně z dihydrofosforečnanů, vzniklých zásahem kyseliny sírové jako oxidační zplodiny sirovodíku. Naznačené reakce se uskutečňovaly velmi pomalu, a proto zmíněný fosforečnan železnatý měl možnost zakotvit se v kovovém základě. Vytvořil na něm celistvé a přitom pevné povlaky vykazující vlastnosti přirozeného vivianitu, který převzal úlohu konzervačního prostředku archeologických předmětů.

Jistou obdobu lze spatřovat v uchování železných nálezů v prostředích, jež obsahovala látky tríslovinné povahy. V nalezištích s rašelínovou půdou obohacenou taninem se na povrchu železa vytvářely ochranné vrstvy, zabraňující korozní zkáze železných nálezů. Velmi známý je případ zachování pozůstatků saské koželužny v Yorku (Anglie), kde půdní prostředí je jinak značně příznivé koroznímu narušování. (Knowles 1957). Není vyloučeno, že tu tanin do jisté míry stabilizoval i vznikající rez (Knowles-White 1958).

O historii barvení a zušlechťování kovových povrchů se pojednává, i když jen krátkými poznámkami, v příslušné kapitole této studie.



### III. Přehled korozního chování kovů

Výzkum koroze kovů ve vztahu k jejich obecným vlastnostem je dnes doložen bohatými znalostmi a zkušenostmi (*Bartoniček a kol. 1966*). Proto jsou pro náš účel jistě vítány úvahy, jež se snaží o srovnání korozního chování jednotlivých kovů. Budeme se dále zabývat jen kovy vyskytujícími se v archeologických nálezích: především železem a mědí, popřípadě cínem a olovem nebo stříbrem a zlatem. Konečně věnujeme pozornost zinku a hliníku jako kovovému materiálu muzejních předmětů z novější doby.

#### K elektronovým konfiguracím atomů kovů

Nadhozené téma je možné sledovat z různých hledisek. Jedna z možností vychází z elektronových konfigurací, tj. z uspořádání valenčních elektronů u příslušných energetických hladin (*Remy 1972*). Přitom je nutné přihlídnout k novodobým uznávaným výkladům anorganické chemie, do níž zapadá koroze kovů, jestliže se důsledně bere zřetel k povaze a k obecnému chování jejich zplodin.

Naše úvahy se opírají o zjednodušené schéma elektronové konfigurace prvků s naznačením energetických hladin (viz tabulku 1). Toto rozvržení elektronů přihlíží jen k dvěma posledním hladinám rozhodujícím o možnostech mocenství kovů, uvedených pořadovým číslem. To současně udává celkový počet elektronů ve všech energetických hladinách.

Tabulka 1 Schéma elektronové konfigurace prvků

	1	2	3	4	5	6
	K	L	M	N	O	P
Fe, 26	—	—	14	2		
Cu, 29	—	—	18	1		
Ag, 47	—	—	—	18	1	
Au, 79	—	—	—	—	18	1
Sn, 50	—	—	—	18	2,2	
Pb, 82	—	—	—	—	18	2,2
Zn, 30	—	—	18	2		
Al, 13	—	8	2,1			

Obdobná elektronová konfigurace není ještě důvodem k chemické nebo elektrochemické obdobě, a tím méně k obdobě v korozním chová-

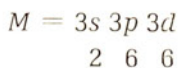
ní srovnávaných kovů. Platí to např. pro skupinu mědi, stříbra a zlata nebo také cínu a olova, o nichž je možné říci, že přes formální obdobu v elektronové konfiguraci jde spíše o rozlišení vlastností reakčních, resp. korozních zplodin, zastiňující důsledky plynoucí z uspořádání elektronů do energetických hladin, zvláště když jejich vzdálenost od jádra velmi výrazně ovlivňuje uplatnění valenčních elektronů.

Obecné kovy se mohou projevit buď svým aktivním stavem, tedy rozpouštěcími a korozními reakcemi nebo sklonem k pasivnímu stavu, k němuž se druží inhibice, popřípadě možnost povrchových úprav včetně barvení. K vyčerpávajícím výkladům se však dojde jedině za současného přihlídnutí k vlastnostem a uplatnění vznikajících reakčních zplodin. Tyto mají při nejmenším stejný význam jako přechodné reakce přenášející elektrony mezi kovem a reakčním prostředím. Důležité je připomenout, že některé korozní a jiné zplodiny se samy o sobě mohou elektrochemicky projevit v případě, že vykazují vlastní potenciál a přiměřenou elektrickou vodivost za svého vodivého spojení s kovovým základem, jak je tomu v některých případech pasivity kovů.

## Železo a měď

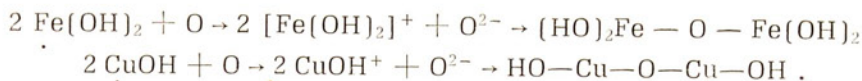
U některých kovů se kromě valenčních elektronů z poslední energetické hladiny mohou uplatňovat také některé elektrony z předcházející energetické hladiny. Touto vlastností se na rozdíl od jiných kovů vyznačují např. železo a měď.

Železo s nedobudovanou energetickou hladinou



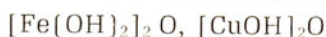
má za běžných podmínek nejnižší mocenství 2, jež se zvýší například na 3 uplatněním jednoho z elektronů hladiny 3d. Děje se tak zásahem vnější anodické polarizace nebo chemické energie čili v rámci chemických reakcí např. s atomy kyslíku.

U sloučenin jednomocné mědi jsou zachovány hladiny *K*, *L*, *M*, kdežto u dvojmocné mědi další valenční elektron poskytuje hladina *M*. K tomu často dochází zásahem vnějších energetických podmínek. Korozní mědi je proto velmi závislá na chemickém složení korozního prostředí. Důležité je upozornit na to, že nižemocné hydroxidy obou kovů se snadno oxidují kyslíkem podle schématu:



Tečky u symbolů Fe a Cu značí elektrony poskytované slupkou 3s.

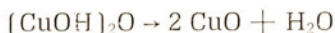
O chování vznikajících oxidohydroxidických substancí





rozhoduje složení reakčního prostředí. V podstatě je tu možné postihnout dva krajní případy:

a) Uskutečňuje se dehydratace reakcemi



za vzniku odpovídajících kysličníků. Ty zůstávají zakotveny v kovovém základě a vytvářejí ochranné vrstvy pokud nejsou vystaveny příliš agresivním účinkům okolí za neúnosného zesílení jejich vrstev.

b) Zmíněné oxidohydroxidy jsou napadány složkami reakčního prostředí, jinými slovy se tím stávají mezizplodinou korozních reakcí železa a mědi.

Uvažované hydroxidy, podléhající zásahem kyslíku změnám na oxidohydroxidy, se vytvářejí buď v rámci intermolekulárního rozkladu chemisorbovaných molekul vody nebo i anodickými reakcemi s hydroxylovými anionty, je-li současně postaráno o průběh depolarizační reakce.

Výše naznačené řetězení atomů železa a mědi přes atom kyslíku je podmíněno uplatněním elektronů z dobudovaných energetických hladin. S tím jistě do značné míry souvisí zakotvení vznikajících oxidohydroxidických substancí, neboť atom kyslíku se váže, pokud dotyčné elektrony jsou ještě v působnosti mřížkových sil.

Tvorba oxidohydroxidických substancí se může v příslušném reakčním prostředí uskutečnit také z výšemocných hydroxidů jejich dehydratací, jsou-li k ní vhodné stérické podmínky. Jde o kondenzační reakce.



Takto vznikající dehydratační zplodiny nemohou zastat úlohu obdobných sloučenin, jež jsou výsledkem zásahu kyslíku, při zakotvení v kovovém podkladě. Mohou však mít aglomerační, popřípadě ztmelovací účinek na částice jiných korozních zplodin.

Protože železo se elektrochemicky uplatňuje elektrony  $4s^2$  a měď elektronem  $4s$ , lze mít zato, že výšemocné hydroxidy se v korozních zplodinách vytvářejí z odpovídajících kationtů účinkem hydroxylových aniontů. Přitom s ohledem na jejich hydratační obal nemůže jít o přímou akci mezi kationty uvažovaných kovů a hydroxylovými ionty. Spíše jde o přesun nebo přeskok protonů. Přihlížíme-li pro jednoduchost jen k jedné molekule vody, je to možné naznačit takto:



Hydratovaný hydroxid železitý vzniká pak postupně obdobnými reakcemi za vzniku mezizplodiny



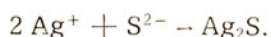


Další podrobnosti o korozi železa a mědi jsou uvedeny v jiných kapitolách této studie.

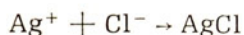
## Stříbro a zlato

U stříbra jde o konfiguraci *K, L, M, N* s jedním valenčním elektronem v hladině *O*. Jeho odpoutání podmiňuje jednomocenství stříbrných solí, i když za určitých podmínek jsou známy i sloučeniny s vyšším mocenstvím. Ty obdobně jako u mědi mohou vzniknout příkonem chemické energie.

U archeologických nebo muzejních předmětů je důležité upozornit na citlivou reakci stříbra se sirovodíkem



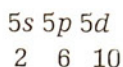
Vznikne černý siřík stříbrný. Chloridové ionty vedou reakci



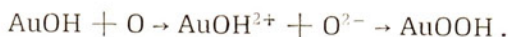
k bílému chloridu stříbrnému. Obě nerozpustné soli jsou vedle kyslíčnicku, resp. hydroxidu, vznikajících zásahem kyslíku a vody, podstatou korozních zplodin stříbra.

Elektrochemickému a koroznímu, resp. pasivnímu chování stříbra je v této studii věnována zvláštní kapitola.

U zlata s konfigurací *K, L, M, N* a přechodně dobudovanou energetickou hladinou



se uplatňuje buď jeden valenční elektron ze slupky *6s*, nebo se k němu přidruží, a to poměrně snadno, ještě dva elektrony ze slupky *5d*. Tím je dána možnost tvorby jednomocných nebo trojmocných sloučenin zlata, např. hydroxidů. Přitom lze předpokládat obdobně jako u mědi, že po valenčním uplatnění jednoho elektronu ze slupky *6d* může dojít k zásahu kyslíku prostřednictvím dvou elektronů ze slupky *5d*, tudíž reakcí

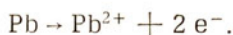
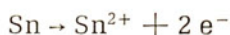


Vznikající oxidohydroxidická substance buď za vhodných podmínek dehydratuje za tvorby pasivačních filmů, nebo v agresivním prostředí podléhá rozpuštění. Uvedenými reakčními možnostmi se vykládá stálost zlata v prostředích bez oxidačně působících látek i jeho urychlené rozpuštění zásahem kyslíku nebo jiných oxidačních látek.

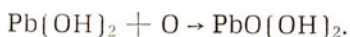
## Cín a olovo

U cínu jde o dobudování energetické hladiny  $K, L, M, N$  a u olova o dobudování hladiny  $K, L, M, N, O$ . V obou případech se může valenčně, a proto i korozně uplatnit buď jeden elektronový pár za vzniku sloučenin cínatých či olovnatých, nebo se uplatní oba elektronové páry, takže jde o sloučeniny cíničité nebo olovičité. Hydroxid cínatý  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  je amfoterní povahy na rozdíl od hydroxidu cíničitého, jenž vykazuje kyselý charakter. U olova je uvedený rozdíl potlačen dobudováním energetické hladiny  $O$ , a to v tom smyslu, že hydroxid olovičitý je jen velmi slabě kyselé povahy, zatímco u hydroxidu olovnatého převažuje úplně zásadotvornost, ačkoliv ani zde schopnost k projevu kyseliny ještě zcela nezanikla (*Remy 1972*).

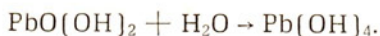
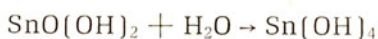
Cín a olovo se elektrochemicky projevuje reakcemi



Dochází k nim jen v přiměřeně kyselém prostředí. Korozním narušováním v neutrálním nebo mírně zásaditém prostředí anodicky vzniká hydroxid cínatý nebo olovnatý. Obdobně jako u jiných vícemocných kovů se dá očekávat, že čtyřmocné sloučeniny vznikají zásahem kyslíku, ať volného, nebo vázaného. Přitom se uplatňují elektrony ze slupek  $5s$  a  $6s$  např. reakcemi:



Za nimi mohou následovat hydratační reakce:

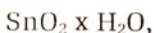


Přitom nejde o oxidaci kovového cínu, nýbrž o oxidaci hydroxidu, na níž se může účastnit kyslík obsažený v reakčním prostředí. V tom je podstatný rozdíl od oxidace kovu suchým kyslíkem.

Vznikající hydroxid cíničitý doznává vazební změny přesunem protonu v hydroxylových skupinách, buď na



nebo až na



přičemž rozpustnost zplodin v reakčním prostředí je závislá na obsahu vody, resp. na výraznosti její vazby k atomu cínu.

Obdobné chemické poměry lze očekávat také v chemii hydroxidu olovnatého, avšak v korozi olova v méně výrazné formě, neboť do naznačených chemických přeměn zasahují reakční složky vznikem nerozpustných sloučenin olova nepodléhajících hydrolytickým rozkladům,

které můžeme ve zvýšené míře pozorovat u cínu. Další podrobnosti z chemie obou kovů jsou využity v kapitole pojednávající o cínových a olověných nálezích.

## Zinek a hliník

I když se tyto kovy vyskytují spíše u muzejních předmětů, věnujeme jim v naší studii pozornost pro jejich elektrochemické a korozní chování, jímž se podstatně odlišují od jiných kovů. Konfigurace atomu zinku vykazuje dobudované elektronové hladiny *K*, *L*, *M* a 2 valenční elektrony podmiňující dvojmocenství atomu zinku. Jiné chemické mocenství tu není možné z energetických důvodů. Chemické chování zinku je obohaceno možností uplatnění amfoterní povahy hydroxidu zinečnatého, tedy deprotonizací jeho hydroxylových skupin reakcí



Je to v podstatě soutěž o protony, právě tak jako při vzniku hydroxidu zinečnatého reakcí



Jde o deprotonizaci molekul vody, to jest o spotřebu jejich protonů. Počet deprotonizovaných molekul vod nebo vznikajících hydroxylových skupin je omezen dvojmocenstvím atomu zinku plynoucím z jeho elektronové konfigurace.

U atomu trojmocného hliníku se počítá s dobudovanými hladinami *K*, *L*. Tři elektrony v hladině *M* jsou elektrochemicky rovnocenné v účasti na anodické reakci



Vzniká hydroxid hlinitý, nebo po jeho rozpuštění v kyselém prostředí trojmocný kationt  $\text{Al}^{3+}$ , např. v chloridu hlinitém.

Další podrobnosti z chemie zinku a hliníku, pokud jsou důležité pro náš účel, jsou uvedeny v kapitole o korozní chemii zinku a hliníku.

Není pochybnosti o tom, že by se předcházejícími úvahami založenými na elektronové konfiguraci příslušných energetických hladin daly vysvětlit i další podrobnosti v korozním a pasivním chování kovů. Ty však již nezapadají do rámce této studie. Nicméně je nutné dodat, že naznačený směr ve studiu koroze a ochrany kovů se v budoucnu jistě zvýrazní, již také z toho důvodu, že se jím obírají novodobé příručky anorganické chemie (*Cotton—Wilkinson 1973*), a to často i na úkor systematiky v podání učebné látky, již se vyznačuje předcházející chemická literatura.



## IV. Elektrochemické chování kovového povrchu

Je známo, že atomionty vytvářející povrch uvažovaného kovu nejsou vazebně vyrovnány do té míry jako atomionty v dostatečné hloubce kovové mřížky (*Čupr—Págo 1974*). Přitom u zmíněných atomiontů na jejím povrchu je možné uvažovat zbytkové vazební síly, které směřují do přiléhajícího roztoku, takže se zřetelem na kladný náboj atomiontů se uskuteční vazba mezi nimi a složkami z roztoku, nesoucími záporný náboj. K těmto složkám náleží anionty nebo také molekuly s výraznou dipólovou povahou, s jakou se počítá například u molekul vody. Sem lze zařadit také inhibitory, resp. jejich vhodné složky. Vznik vazby mezi atomionty a zmíněnými útvary se záporným nábojem vede nutně k uvolnění odpovídajícího množství elektronů, jež musí být spotřebováno zřejmě katodickou reakcí, aby byla zachována elektroneutralita jak v kovu, tak také v roztoku, ovšem až na určitou míru, kterou podmiňuje příslušný potenciál na rozhraní kovu a reakčního prostředí. O vazebním uplatnění aniontů a inhibitorů, jež je podstatou tvorby známých konverzních vrstev pojednáme ve zvláštní kapitole.

### Chemisorpce vody na kovovém povrchu

Připoutávání molekul vody k obnažovanému povrchu kovu, resp. jeho mřížky se v dalším označuje jako chemisorpce vody. Je skutečností, že se projevuje na atomiontech setrvávajících v působnosti mřížkových sil, takže chemisorbované molekuly vody jsou těsně spojeny s kovovým základem. Vazební síly podmiňující chemisorpci molekul vody na kovovém povrchu nebo stručněji chemisorpční síly, jsou závislé na elektrochemické povaze kovů. S výraznou chemisorpcí molekul vody lze se setkat u kovů, jejichž atomy snadno ztrácejí valenční elektrony, jinými slovy u kovů s malou elektronovou afinitou. Z předcházejících poznámek vyplývá, že o vazební síly atomiontů, situovaných na povrchu obnažené kovové mřížky, se v energetické soutěži ucházejí jednak elektrony z kovu, jednak záporné náboje dipólů chemisorbovaných molekul vody, jež jsou soustředěny v jejich atomech kyslíku. Proto se jimi přivracejí k povrchu kovové mřížky.

Chemisorpční vazba molekul vody, uskutečněná na povrchu kovu, má nutně za následek jejich deformaci, resp. uvolnění vazby mezi atomy kyslíku a vodíku, vedoucí za příznivých podmínek až k jejímu rozkladu. Ten lze opsat obecnou reakcí

kov . . . voda → hydroxidická substance + vodík  
(chemisorbát)

nebo například



Pro jednoduchost odhlížíme od mechanismu přesunu valenčního elektronu z kovu na proton v molekule vody za odpoutání atomu vodíku. Podle chemické povahy vznikající hydroxidické substance a podle složení reakčního prostředí je možné rozeznávat v podstatě tři možnosti:

1. Hydroxidická substance se bezprostředně po svém vzniku rozpouští v daném reakčním prostředí, například zásahem vodíkových iontů za vzniku hydratovaných kationtů. Při obnažení kovového povrchu může nastat chemisorpce vody a rozklad nově vznikajícího chemisorbátu. Celkový výsledek se jeví jako plynulé rozpouštění uvažovaného kovu v daném reakčním prostředí.

2. Hydroxidická substance se po své chemické přeměně uvolňuje z kovového základu jako korozní zplodiny. Pokud jejich vrstvy připouštějí přístup vody ke kovové mřížce, koroze pokračuje.

3. Hydroxidická substance nebo její zplodiny vytvářejí pasivační vrstvy zakotvené v kovovém základě, jsou-li přítom dostatečně odolné v reakčním prostředí.

Pro uvedené možnosti uvádíme v dalších kapitolách vhodné příklady.

Úvahy o chemisorpci vody na povrchu kovu mají nemalý význam pro objasnění reakčního mechanismu tvorby ochranných krycích a konverzních vrstev na obecných kovech. K tomu na tomto místě stačí poznamenat, že rozpouštěcí tlak těchto kovů, tj. snaha jejich atomů přecházet za ztráty valenčních elektronů ve formě kationtů do přilehlého roztoku, je v příčinné souvislosti s chemisorpcí vody. Čím je tato výraznější, tím je hlubší výše zmíněná deformace molekul vody a tím je také větší rozpouštěcí tlak uvažovaného kovu s ohledem na předcházející tvrzení o rozpouštění kovu. Ježto hodnota rozpouštěcího tlaku rozhoduje v daném prostředí o korozním chování kovu, je nutné také připustit závislost jeho koroze na uskutečňování chemisorpce molekul vody na kovovém povrchu.

## Chemisorpce a aktivita kovového povrchu

Z předcházející úvahy vyplývá, že výklad chemické, resp. elektrochemické aktivity obnaženého kovového povrchu při styku s elektrolytem se neobejde bez přihlédnutí ke skutečnosti, že molekuly vody jsou výraznými dipóly. To způsobuje jejich chemisorpci za uplatnění jejich nábojů s atomy uvažovaného kovu, resp. s jeho atomionty a valenčními elektrony. V podstatě tu jsou dvě možnosti. Prvá z nich je elektrosta-



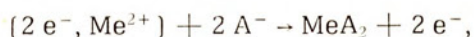
tická akce mezi zápornými náboji dipólu molekuly vody a kladně nabitými kationty, kdežto druhá možnost spočívá v reakci mezi kladnými náboji dipólů a valenčními elektrony, pohybujícími se volně v kovové mřížce a kompenzujícími náboj atomiontů.

U obecných kovů s vyslovenou afinitou ke kyslíku, i když vázanému v molekulách vody, je nutné počítat s prvou možností, tj. s připoutáváním molekul jejich záporným nábojem k atomiontům, jež se nacházejí v povrchu kovové mřížky. Protože záporný dipólový náboj molekul vody je soustředěn v atomech kyslíku, dá se říci, že chemisorbované molekuly vody se přivracejí k povrchu kovu svými atomy kyslíku, zatímco atomy vodíku se od něho odvracejí, což je v souladu se vznikem jeho hydratovaných kationtů.

Molekuly vody se v chemisorpci na obecném kovu chovají do jisté míry jako anionty. U skutečných aniontů s vysloveným záporným nábojem jde o chemickou vazbu s atomionty, tedy v případě dvojmocného kovu Me o asociační reakci



resp. o anodickou reakci



uvažuje-li se přitom jednomocný anion  $\text{A}^-$ .

Důležité je připomenout, že na obnaženém kovovém povrchu jde o rovnováhu mezi chemisorpcí molekul vody a vznikem anodické, resp. konverzní substance  $\text{FeA}_2$ , závislým na elektrostatickém projevu záporných nábojů uvažovaných útvarů z roztoku přilehlém ke kovové mřížce. Chemisorpce molekul vody na kovovém povrchu se může uskutečnit jen jako důsledek samovolně probíhající vazební akce atomiontů se záporným nábojem dipólů molekul vody. Tak je tomu u kovů s výraznou afinitou ke kyslíku. U kovů, u nichž se tato afinita nemůže projevit, nelze počítat s chemisorpcí vody na jejich povrchu vůbec, nebo jen ve velmi omezeném rozsahu. To se prokazuje mimo jiné pozitivnější hodnotou potenciálu uvažovaného ušlechtilejšího kovu. Při rozpouštění obecných kovů s vyslovenou elektrochemickou afinitou je možné počítat v daném vodném roztoku se zásahem aniontů a se vznikem odpovídajících solí na povrchu, i když tyto po rozpuštění v přilehlém roztoku disociují na kation kovu za obnovení uvažovaného aniontu.

Při studiu korozních systémů se uplatňují elektrochemické reakce jedině za přítomnosti nebo možnosti vzniku iontů. Jejich existence je většinou udržována určitým rozmezím hodnot  $pH$ , mimo něž zmíněné ionty vytvářejí nerozpustné sloučeniny. Kov se elektrochemicky uplatňuje v reakčních prostředích obsahujících jeho kationty. Jestliže tyto vytvářejí na povrchu uvažovaného kovu souvislou zakotvenou vrstvu nějaké nerozpustné sloučeniny, pak elektrochemické, a tím i korozní vlastnosti kovů ustupují do pozadí před celkovými vlastnostmi substan-



ce vytvářející zmíněnou krycí vrstvu. Tato známá skutečnost se může projevit také na slitinách kovů, pokud na některé z jejich složek může vzniknout krycí vrstva vhodných mechanických a jiných vlastností. V takovém případě se studium koroze slitin kovů podstatně zúžuje a zaměřuje na chování vzniklé krycí vrstvy. Tak je tomu předně v jevech označovaných jako pasivita kovů, např. u korozivzdorných ocelí, obsahujících chrom a nikl.

## V. Oxidace a koroze železných kovů

Koroze železa se obvykle rozlišuje od jeho oxidace kyslíkem, uskutečňující se bez účasti vody, popřípadě za vyšších teplot. O ní bylo dokázáno, že začíná vznikem primárních filmů spinelové struktury s orientací k určitým krystalovým plochám. Jde buď o magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nebo o maghemit  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Bezprostředně u kovové mřížky se objevuje wüstit přibližného složení  $\text{FeO}$ . Zmíněná spinelová struktura často není dostatečně souvislá, takže vznikají primární, resp. pasivační filmy prakticky amorfní povahy. Rozvrstvení oxidických složek není stálé a podléhá často změnám zásahem kovové fáze. Přitom však většinou jde o stav, v němž na styčné vrstvě se železem převládá wüstit, kdežto vrstva na rozhraní se vzduchem má složení kysličníku železitého. Magnetit vytváří vrstvu mezi oběma uvedenými kysličníky.

V obecných úvahách o korozi železných kovů, k níž dochází ve vlhkém prostředí, je možné rozlišovat vznik primárních zplodin heterogenní, resp. elektrochemickou reakcí mezi kovem a přilehlým elektrolytickým prostředím a dále chemické reakce, resp. změny primárních zplodin probíhající bez účasti a zásahu kovového základu. Tím je podstatně usnadněn spolehlivý výklad reakčních mechanismů tvorby rzi a výskytu jejích různých složek, z něhož lze vyjít např. při provádění úkonů stabilizujících korozní zplodiny železných kovů (*Čupr—Págo 1974*) nebo zneškodňujících jejich nežádoucí příměsi, např. chloridové ionty (*Čupr—Págo 1975*).

Elektrochemický vznik oxidické vrstvy složené podle nových výzkumů převážně z kysličníku železitého je možné si představit u kysličníku železnatého, který vzniká dehydratací přechodně vznikajícího hydroxidu železnatého za účasti vody nebo hydroxylových iontů. Jde tu o oxidaci volným nebo vázaným kyslíkem ve smyslu reakce



uplatněním třetích valenčních elektronů atomů železa, aniž by se vrstva vzniklého kysličníku železitého odpoutávala z povrchu kovové mříže.

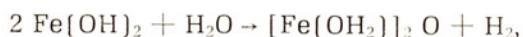
Korozní pochod nebo vznik sekundárních zplodin, resp. rzi začíná u uvažovaných filmů v místech například s prašnými částicemi, odkud se šíří autokatalyticky po celém povrchu. K tomu je zapotřebí zásah minimální hodnoty relativní vlhkosti za uplatnění vlhkostní vrstvičky, z níž voda jako reakční složka proniká k povrchu kovové mřížky, na němž dojde k chemisorpci a k rozkladu chemisorbátu. Jde vlastně

o podrezavění pasivačních filmů a o jejich chemickou přeměnu na rez. Za její konečnou, a proto i nejstálější složku se pokládá substance  $\alpha$  — FeO OH, vyskytující se jako minerál goetit. Vedle něho se ve rzi často nachází oxidohydroxid  $\gamma$  — FeO OH známý jako minerál lepidokrokit, nebo také magnetit, maghämít, hematit apod. Uvažované fáze při rezavění železa mají své existenční oblasti s příslušnými přechody mezi uvedenými hmotnými složkami, popřípadě i železem.

K předcházejícím stručným úvahám je vhodné poznamenat, že se týkají jen přehledu významnějších krystalových fází, vyskytujících se při běžné korozi železných kovů. Příslušný výzkum má ještě nemálo mezer, které mohou být odstraněny využitím zdokonalených novodobých metod. Tento výzkum je však zatěžován značnou disperzitou sledovaných krystalických soustav, jež nadto vykazují časté poruchy a nedostatky ve své výstavbě. Tím unikají pozornosti některé složky přirozené rzi, například zásadité sirany železa. Jistý pokrok lze spatřovat v neposlední řadě ve spektroskopických metodách využívajících infračervené paprsky. Dále je to sledování mikromorfologie, jež může prospět ve výzkumu korozních zplodin, zvláště při důkladné znalosti jejich chemického složení stanoveného moderními analytickými metodami.

Vážným nedostatkem dosavadních úvah o korozi železa resp. kovů vůbec je pomíjení vody jako reakční složky. Zdůrazňovat, že voda vytváří elektrolytické prostředí s dostatečnou vodivostí nebo že svou značnou hodnotou dielektrické konstanty zaručuje disociaci chemických složek zúčastněných na korozních, resp. elektrochemických dějích, nevystihuje její vlastní úlohu. Nevyčerpává se tím totiž důležitá skutečnost, že voda zasahuje do korozních reakcí a že udržuje tvorbu primárních zplodin kovu. Reaktivnost vody, resp. její účast na elektrochemických pochodech vyplývá ze skutečnosti, že molekuly vody jsou výrazné dipóly, jak se to uvádí v naší kapitole o elektrochemickém chování kovového povrchu.

Železo jako obecný kov podléhá na svém povrchu velmi výrazné chemisorpci vody se všemi jejími důsledky, tj. vazebnou deformací molekuly, spočívající v uvolňování vazby mezi atomy vodíku a kyslíku, takže se může za vhodných podmínek uskutečnit rozklad příslušného chemisorbátu za odpoutání vodíku a za současného vzniku hydroxidu železnatého  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , který prodělává podle povahy reakčního, resp. korozního prostředí různé chemické změny. Mezi nimi je to také reakce



probíhající za vzniku vodíku. To je důležitá skutečnost, neboť jak patrně, k oxidaci dvojmocného železa na trojmocné železo není třeba volného kyslíku, ať atomárního nebo molekulárního, nýbrž k ní stačí i kyslík vázaný ve vodě, i když jen za určitých podmínek: ve vlhkých prostředích s omezeným přístupem vzdušného okolí, jako například



při korozi nebo podrezavění pod nátěrovými ochrannými povlaky organické nebo i anorganické povahy. To je další důkaz, že při korozi železa je voda reakční složkou.

## VI. Atmosférická koroze mědi

Na základě dosavadního studia (*Wiederholt 1974*) atmosférické koroze mědi lze říci, že ve srovnání s jinými obecnými kovy je poměrně odolná, díky tvorbě souvislých vrstev různých druhů patiny při přijatelně malých ztrátách podložného kovu. Bohaté zkušenosti byly získány při použití měděných materiálů v architektuře za velmi odlišných podmínek. Studium koroze mědi se podstatně ulehčí rozlišováním mezi korozním narušováním v suchém prostředí a v prostředí s odstupňovanou vlhkostí, a to se zřetelem na možnost tvorby primárních vrstev podléhajících chemickým změnám.

K případům suché koroze mědi se řadí tvorba zmíněných primárních filmů s tloušťkou menší než 0,1 mikrometru, na nichž se proto mohou projevit interferenční zabarvení. Takové filmy, jež je možné pokládat za počátek koroze mědi, mají složení kysličníku měďného a zesilují se jeho narůstáním na úkor měďného podkladu. Jinak se předpokládá elektrolytické prostředí, jež za atmosférických podmínek je soustředěno jen ve vlhkostní vrstvičce, vytvářející se na povrchu mědi za styku s přiměřeně vlhkým prostředím. Postupným zesilováním zmíněných filmů a jejich chemickou přeměnou zásahem agresivních složek prostředí vznikají různé sloučeniny jako základ patiny. Zvláštní pozornost proto zasluhuje koroze mědi a jejich slitin v atmosférách zamořených aerosolem chloridu sodného (*Couteaux 1962*).

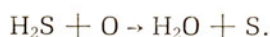
Tvorba primárních, resp. přirozených oxidických filmů na povrchu mědi předpokládá jeho přímý styk se vzdušným kyslíkem. Tvorba vodného filmu na kovovém povrchu zamezuje uvažovanou oxidaci ve prospěch jevů, na nichž jsou účastny chemisorbované nebo adsorbované molekuly vody. Jejich rozklad vede ke vzniku hydroxidu měďného podléhajícího dalším chemickým změnám. Velmi zhoubně při atmosférické korozi mědi působí střídavé zavlhčování a vysoušení, jež nadto podporují hydrolytické rozklady vznikajících korozních zplodin. Platí to předně o předmětech vystavených povětrnostním srážkám ve spojení s vyplavováním některých korozních zplodin. Jejich zbytky po vysoušení mají nepříznivou pórovitost, a tím i nasáklivost pro vodu resp. roztoky. V tomto ohledu je sotva možné srovnávat účinek atmosférické koroze s půdní korozi mědi, v níž ke zmíněnému střídání vlhkosti prakticky nedochází nebo jen v omezené míře.

Vrstvy korozních zplodin, pokud vznikají v postačující tloušťce a souvislosti při dokonalém zakotvení v kovovém podkladě, překrývají jeho povrchové vlastnosti. Jinak řečeno: korozní odolnost mědi v atmo-

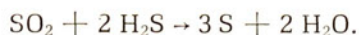
sférických podmínkách je dána chemickou stálostí substancí vytvářejících zmíněné krycí vrstvy. To odpovídá skutečnosti, že povaha povrchu mědi, jeho zdrsnění nebo vyleštění, nemá podstatný vliv na dlouhodobou korozi mědi. Nepatrné rozdílnosti se mohou projevit jen na počátku koroze, než se vytvoří krycí vrstva přiměřené tloušťky. Takové a obdobné poznatky nejsou omezeny jen na měď. Jsou pozorovány i na jiných obecných kovech.

Korozní zplodiny mědi a jejích slitin jsou poměrně dobře známy, neboť k jejich určení kromě zdokonalených analýz, je možné použít elektronového mikroskopu a jeho účelných obměn, resp. rentgenometrických analýz apod. Mimo to tu mohou prospět mineralogické srovnávací poznatky a analogie vzniku korozních zplodin a minerálů, takže stálost korozních zplodin u mědi lze posoudit za jistých podmínek podle jejich výskytu v přírodě právě tak, jako je tomu u korozních zplodin jiných obecných kovů (*Strunz 1957*).

Poslední dobou se ukazuje, že celkové chování mědi v atmosférách je ovlivňováno obsahem sirných sloučenin mnohem výrazněji než obsahem kysličníku uhličitého nebo kysličníků dusíku. Znatelný účinek sirovodíku se projevuje ve vlhkých atmosférách vznikem korozních vrstev, obsahujících značná množství kysličníků mědi ve srovnání se sirníkem. Z toho se usuzuje, že kyslík působí na sirníkové filmy za jejich přeměny na sekundární substance, postrádající ochranného účinku. Přitom se často uvolňuje síra, která však již nemůže korozně napadat povrch mědi nebo ji převádět v sirník. Podle našeho názoru jde o vzdušnou oxidaci sirovodíku uvolňovaného ze sirníkové vrstvy, a to celkovou reakcí



Za přítomnosti kysličníku siřičitého probíhá také reakce



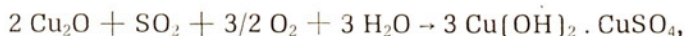
V podrobných výzkumech se potvrzuje významná úloha vody, takže je nutné ji pokládat za reakční složku, podmiňující chemisorpční rozpady a korozi mědi nebo jejích slitin. Samotný obsah kysličníku siřičitého ve vzduchu s relativní vlhkostí pod 63 % vede jen k temnému zabarvení povrchu mědi. To nasvědčuje přechodné tvorbě siřičitanů mědi, hydrolyzujících i při malých hodnotách relativní vlhkosti na odpovídající kysličníky. Výrazné a vzrůstající napadení mědi se projevuje při relativní vlhkosti vzduchu asi 75 %, a to v závislosti na obsahu kysličníku siřičitého a na aciditě reakčního prostředí. Vznikají různé zásadité sírany nebo také normální síran měďnatý. Přitom bylo zjištěno, že vrstva síranu vzniklá přímou přeměnou mědi má větší ochranný účinek než jeho hydrolytické zplodiny. To je v souvislosti s anodickou reakcí iontů  $\text{SO}_4^{2-}$ , podporující zakotvení síranu v kovovém povrchu.



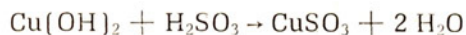
Při studiu reakčního mechanismu koroze mědi (*Bartoň—Beránek 1959*) ve vlhkém vzduchu s odstupňovaným obsahem kysličníku siřičitého se uvažuje reakce



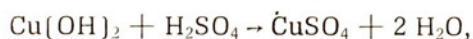
uskutečňující se v prvním stadiu za přispění katalytického účinku kyseliny siřičité, zatímco v dalším stadiu jde převážně o celkovou reakci



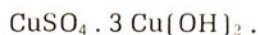
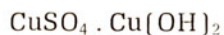
vedoucí ke tvorbě stálých zásaditých síranů. V uvedených reakcích působí kyslík na měď jako oxidační činidlo a kysličník siřičitý nebo jeho kyselina jako redukční činidlo, což lze obtížně pochopit. Při těchto přeměnách mědi na její zásaditou sůl s dvojmocnými složkami je nutné uvažovat oxidaci v prostředí, v němž se uplatňuje kyselina siřičitá bez projevu redukčních vlastností. Nelze tedy přehlížet dílčí reakce



nebo i reakce



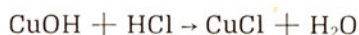
takže ke tvorbě očekávané zásadité sloučeniny jsou v reakčním prostředí přítomny obě její složky. Jde o kondenzační reakci vedoucí k solím



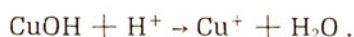
Jejich reakční mechanismy jsou vysvětleny na jiném místě této studie.

Katalytický účinek kysličníku siřičitého je podle našeho názoru možné vysvětlit tím, že na počátku korozního napadení mědi kyselina siřičitá odstraňuje primární vrstvy za obnažení kovového povrchu, takže se na něm, ve smyslu naší dále uvedené koncepce, uplatňují chemisorpce molekul vody a rozklady vznikajících chemisorbátů. V dalším stadiu koroze kysličník siřičitý vystupuje po sloučení s vodou jako reakční složka, takže korozní napadení se zvýrazňuje s její vzrůstající koncentrací.

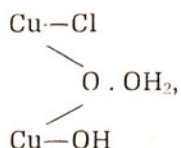
V korozi mědi v atmosférách zamořených chlorovodíkem, popřípadě aerosolem chloridu sodného, lze zaznamenat v počátečním stavu katalyzovanou tvorbu krystalického kysličníku měďného a teprve v následujícím stadiu tvorbu chloridu měďného. Ten je mnohem nerozpustnější než hydroxid měďný. Proto je možné připustit reakci



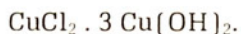
nebo v prostředí s výraznou aciditou reakci



Ve vlhkých prostředích s velkým obsahem chlorovodíku lze za vhodných podmínek zaznamenat i menší množství chloridu měďnatého za přechodného vzniku hydroxidu měďnatého. Z obou složek se vytváří velmi málo rozpustná zásaditá sůl se zjednodušeným konstitučním vzorcem



ačkoliv v mineralogii se používá dvojnásobného celkového vzorce



Jak patrně, chloridové ionty se mohou zabudovat do korozních zplodin již na počátku jejich tvorby. S tím z velké části souvisí jejich nesnadné odstraňování, prováděné za účelem stabilizace patinových krust a nánosů.

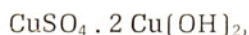
Výše uvedené zásadité měďnaté soli se obvykle pokládají za složky některých druhů přirozené patiny. V přiměřeně vlhkých atmosférách, nezamořených kyslíčkem siřičitým nebo chloridem sodným, je na tvorbě patiny účasten jako reakční složka kyslíček uhličitý, resp. kyselina uhličitá. Předpokládáme, že přitom přechodně vzniká hydroxid měďnatý, který se postupně mění v uhličitán. Tyto složky spolu reagují za tvorby zásaditých uhličitánů měďnatých jako podstaty patiny. Kyslíček siřičitý nebo chlorovodík lze pokládat za složky celkem nepříznivě působící při vzniku ušlechtilé patiny. Je to konečně vidět na četných plaketách a výzdobách uložených na keramických materiálech, ať na kameni nebo na mramoru, popřípadě na omítkách i na dřevě. Rozpustné reakční zplodiny nepřevedené při korozi na ušlechtilou patinu jsou povětrnostními srážkami vyplavovány, zachycují se na povrchu podložného materiálu a narušují estetický vzhled celku.

Zachování ušlechtilé patiny je vázáno na podmínky, v nichž její vrstvy vznikají v přiměřené tloušťce, zabezpečující jejich vláčnost a zakotvení v kovovém podkladě. Souvislý povlak patiny na mědi je dokonalou ochranou proti jejímu nestejnóměrnému nebo i bodovému koroznímu napadení. Chemickou stálost ušlechtilé patiny dosvědčuje známá skutečnost, že její základní složky se vyskytují v přírodě jako velmi stálé nerosty. Naproti tomu patina nežádoucích vlastností se u mědi a jejích slitin může vyskytnout zejména při překotné tvorbě korozních zplodin, jež drží na povrchu mědi jen díky tomu, že jsou ztmelovány zásaditými solemi mědi apod.

## VII. Koroze slitin mědi

V archeologických nálezech a depotech půdního původu přichází v úvahu vedle mědi a jejích slitin, bronz a mosaz, popřípadě také stříbrné a zlaté materiály, legované mědi.

Složení zplodin mosazi je závislé na chemické povaze reakčního prostředí (*Yamaguchi 1972*). Obsahuje-li kysličník siřičitý nebo kyselinu sírovou, resp. její aniont, vznikne zásaditý síran se vzorcem



v němž část mědi je nahrazena zinkem. Na povrchu mosazi se může za vhodných podmínek vyskytnout také zásaditý uhličitan s chemickým složením

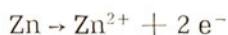


označovaný jako mosazné květy. Jeho molekula je řetězcem 5 atomů mědi nahrazené částečně zinkem.

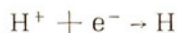
Jako nečistoty atmosféry působící na mosaz přicházejí v úvahu amoniak a soli amonné. Jejich účinek spočívá v možnosti tvorby rozpustných komplexů jednomocné a dvojmocné mědi. U mosazi vede napadení amoniakem k interkrystalické korozi a ke všem důsledkům, z ní plynoucím.

Mosaz je korozně narušována vždy výrazněji než měď, a to s ohledem na obsah zinku jako elektrochemicky méně ušlechtilé složky. Přitom mosaz často podléhá odzinkování, jehož příčinu, jak již bylo naznačeno, je nutné hledat ve skutečnosti, že zinek v korozním chování ve vlhkém prostředí vykazuje mnohem větší rozpouštěcí tlak, tj. snahu přecházet z atomu v ionty, než ušlechtilejší měď, jež po korozním rozrušení mosazi zbývá v houbovitém stavu.

Nejde však o přímou přeměnu kovové mědi, nýbrž o elektrochemické a chemické reakce s účastí kationtu mědi. Zmíněné korozní narušování probíhá v prostředí obsahujícím kationty mědi a zinku. Zinek přechází do korozního prostředí anodickou reakcí

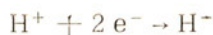


za současného vzniku atomárního vodíku

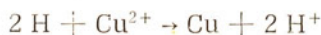


resp. hydridových iontů





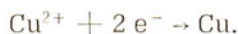
Tato možnost je velmi důležitá, neboť zmíněné redukční složky se uplatňují reakcemi s kationty mědi



Za nimi následuje neutralizační reakce



Se zřetelem na předcházející vznik atomárního vodíku, resp. hydridových iontů jde o celkovou reakci



Vyloučená amorfnní měď zůstává oddělena od kovové mřížky zbylé mědi. Přítomnost jejích kationtů v korozním prostředí je udržována rozpouštěním mědi v rámci jejího chemisorbátu, i když je tomu tak také u vyloučené houbovitě mědi. Nicméně v tomto ohledu jde o rovnovážný stav, na němž je účastna nenarušená mřížka mědi. Ta je postupem času převáděna do houbovitě formy, neboť při korozi mosazi nejsou podmínky pro katodické vylučování mědi za jejího krystalického narůstání na zbývající mřížku. Protože k vylučování amorfnní mědi dochází jen v blízkosti nenarušené mřížky, kde k tomu vznikají potřebná redukční činidla, stává se, že zbývající měď po svém mechanickém ztmelení může zachovat původní tvar předmětu, podobně jako je tomu u grafitizace litiny apod.

Koroze bronzů za atmosférických podmínek (*Riederer 1973*) nebývá tak výrazná jako u mosazi. Příčina tohoto jevu spočívá v elektrochemickém uplatnění cínu, popřípadě i jiných ušlechtlejších přísad. Při korozi bronzu se uplatňuje skelet kyseliny metacíníčitě, představující vlastně kysličníkovou elektrodu s potenciálem, určeným vedle vlastností elektrodového podkladu také aciditou prostředí. Jde o katodická místa s elektrochemickou reakcí



resp.



Hodnota zmíněného potenciálu je pozitivnější, než jakou má zbývající měď. Ta proto v rámci činnosti kontaktních článků přechází do reakčního prostředí. Její kationty, aniž by mohly být redukovány, jsou z něho postupně vyplavovány vodou, pokud přichází ve styk s uvažovaným předmětem nebo nálezem.

Stříbro a zlato jsou ze známých důvodů legovány mědí, jež jako méně ušlechtilá složka určuje korozní chování výsledných slitin, zvláště

jde-li o slitiny chudé na obsah zlata a stříbra. Jde především o patinu na archeologických nálezích, zhotovených z takových kovových materiálů. Její neškodné odstranění bývá často obtížným úkolem a v případech, v nichž jde o ušlechtilou formu patiny, je bezpečnější tuto pouze upravit vyhovujícím způsobem, pokud ovšem nezakrývá podrobnosti původního kovového povrchu.

## VIII. Koroze kovů v půdním prostředí

Převážná část kovových archeologických předmětů pochází z půdních nálezů. Jejich korozní narušení je v mnohém ohledu podobné jako za atmosférických podmínek. Proto se naše úvahy nemohou obejít bez podrobných výkladů atmosférické koroze, i když půdní koroze má mimo ně i své zvláštnosti. Jisté je, že na obě korozní prostředí lze nahlížet jako na vodná elektrolytická prostředí. Půdní prostředí může být prakticky netečné nebo se uplatňuje svými stimulačně, resp. inhibičně působícími složkami.

Stimulátory koroze jsou tu anionty, jež mohou zasáhnout do chemisorpce vody na kovové mřížce, považované za počátek koroze kovu. Nejznámější inhibice souvisí s taninovými substancemi, jež se vyskytují v rašelinových půdách. Jde o substance vykazující vedle karboxylové skupiny  $-\text{COOH}$  ještě hydroxylové skupiny  $-\text{OH}$ , jež se vzájemně doplňují ve svých možnostech poutat sloučeniny kovů ve formě stabilních komplexních útvarů. Inhibičně mohou v půdách působit také například fosforečnany, pokud na obnaženém nebo obnažovaném povrchu vytvářejí souvislé nerozpustné filmy a vrstvy. Zmíněné složky půdy ovlivňují také chemické složení vznikajících korozních zplodin a jejich chemické vlastnosti. Jsou to zvláště křemičitany a uhličitany, jež jsou často zastoupeny na tvorbě krusty (Págo 1973). Přitom současně zastávají úlohu tmelících substancí, neboť vytvářejí nerozpustné nebo obtížně rozpustné sloučeniny s hydroxidy nebo oxidohydroxidy železa i jiných kovů, v neposlední řadě také mědi.

Zhruba lze říci, že koroze kovů a jejich slitin v půdě je jen zvýrazněnou formou atmosférické koroze, a proto v obou případech jde prakticky o tytéž konzervační a restaurační úpravy. Při ošetřování archeologických nálezů nelze přehlížet skutečnost, že půdní korozní zplodiny obsahují mimo oxidy a hydroxidy také složky z úložné půdy, jako jsou nerozpustné hlinitany, křemičitany, fosforečnany apod. Časté obtíže v odstraňování takových krust spočívají v tom, že i po mechanickém odstranění zůstávají na povrchu ošetřovaných předmětů jejich zbytky. Chemicky se odstraňují mnohdy obtížněji než např. souvislá rez. Zbytky krust mohou vytvářet nežádoucí hnízda korozních zplodin takové nerozpustnosti, že při jejich úplném chemickém odstraňování utrpí okolní místa se snadněji obnažovaným povrchem. Je proto nutné poznat aspoň přibližně celkové složení uvažovaných krust a podle něho volit činidla k odstranění jejich zbytků, aby jejich okolí nedoznalo nějaké úhony.

Půdní korozí železných nálezů není potřeba zabývat se na tomto



místě systematicky, s ohledem na četné příslušné údaje uvedené v naší studii při různých příležitostech; především však z toho důvodu, že mezi atmosférickou a půdní korozí není žádných zásadních rozdílů. Podobně je tomu také u mědi, i když zde jsou na místě některé připomínky, týkající se převážně bronzů, pokud nebyly zahrnuty do kapitol věnovaných kovovým archeologickým nálezům. Totéž platí také o olovu a cínu.

Zelená patina, vytvářející se na mědi v půdě, může být znehodnocována zásahem chloridových iontů, jejichž původ je, jak známo, různý. Lze se domnívat, že tyto ionty vedou ke vzniku zásaditého chloridu měďnatého o chemickém složení



Jde tu o chemické přeměny hydroxidu mědi, jež připouštějí zabudování chloridových iontů do vnitřních vrstev patiny. Podobně je tomu u korozních zplodin jiných kovů, a to nejen v půdě, nýbrž také za atmosférických podmínek. V případě půdní koroze mědi k tomu často přistupuje přitmelení cizorodých částic z bezprostředního okolí nálezu. Je zřejmé, že takové archeologické nálezy se po uložení za nevhodných podmínek mohou částečně rozpadat nebo že z nich často odpadávají původní krusty. To je zaviněno většinou vysoušením, resp. dehydratací za vznikání sloučenin mědi s menší mechanickou soudržností.

O chemickém složení zelené patiny se zmiňujeme na jiném místě. Je důležité poznamenat, že v půdách s menším obsahem síranů a chloridů vzniká na mědi a jejích slitinách převážně patina ze zásaditých uhličitanů, k nimž náleží malachit



a modrý azurit



Při trvalém vysoušení u nich po dehydrataci dochází k rozkladu na kysličník a uhličitan měďný.

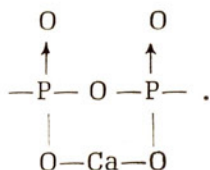
Při přemístění půdních archeologických nálezů do atmosférických podmínek může dojít k nežádoucím změnám jejich vzhledu a stavu. Tyto jevy, podmíněné nebo zaviněné předně změnou vlhkosti okolí, zasahují do vazby



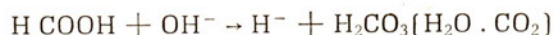
Stupeň dehydratace závisí na vlhkosti okolí. Na ní přímo závisí zmíněná vazba a ztráta vody do okolí. Ta má například u mědi za následek zvýraznění amorfni povahy jejích korozních zplodin, popřípadě i jejich krystalinické povahy. Tyto změny nesou s sebou i proměnnost celkového vzhledu nálezu, předně jeho zbarvení. Nepříznivě působí rychlé vysoušení, při němž amorfni gelatinózní substance v korozních

zplodinách, resp. v jejich krustách ztrácejí tmelící účinek, a tím také mechanickou pevnost a soudržnost.

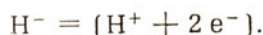
Povrch půdních stříbrných nálezů bývá často pokryt krustami uhličitanu vápenatého, narůstajícího po předchozím pokrytí povrchu uhličitanem stříbrným. Oba lze snadno odstranit ve zředěné kyselině chlorovodíkové, jež stříbro nerozpouští, neboť se na jeho povrchu vytvoří jemný film chloridu stříbrného, zakotvujícího se při svém vzniku v kovovém základě. Někdy se doporučují při této úpravě příhodné přísady dvochromanu draselného jako inhibitoru. Kvůli úplnosti uvádíme, že vrstvy uhličitanu vápenatého (popřípadě s příměsí uhličitanu hořečnatého a železnatého) se s kovových povrchů odstraňují roztokem hexametrafosfátu sodného, vyznačujícího se, jak známo, možností vzniku rozpustných sloučenin vápenatých se skupinou



Stříbro legované mědí se za nepříznivých atmosférických podmínek a v půdě pokrývá patinou. K jejímu odstranění se doporučuje chemický způsob spočívající v ponoru ošetřovaného předmětu do roztoku kyseliny mravenčí při zvýšené teplotě. Odstraňované vrstvy jsou v kyselém prostředí převáděny na mravenčan stříbra a mědi. Přitom kyselina mravenčí jako výrazné redukčadlo podléhá podle našeho názoru výměnné reakci



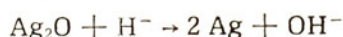
za vzniku rozpadající se kyseliny uhličitě a hydridového iontu



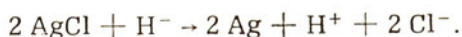
Ten je vlastní účinnou redukční složkou a reaguje s kationty stříbra  $\text{Ag}^+$  vznikajícími disociací mravenčanu stříbrného



za uvolnění atomárního stříbra. Nelze pominout ani možnost redukce kyslíčnicku stříbrného reakcí



nebo i chloridu stříbrného reakcí



Vyloučené stříbro vzniká mimo povrch základního kovu, a proto je možné je mechanicky s něho setřít.

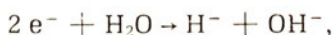
Obdobné sloučeniny měďné nebo měďnaté nepodléhají za týchž podmínek naznačené redukci s ohledem na svou elektrochemickou povahu



ve srovnání se stříbrem, takže v redukčním prostředí zůstávají nerozloženy mravenčany mědi. Docílený povrch je většinou matný, dá se však v případě potřeby snadno vyleštit nebo jinak upravit.

Výše popsaná selektivní redukce patiny na stříbre je velmi výhodná, ježto při elektrochemických nebo elektrolytických postupech dochází často k výskytu kysličníku mědného vytvářejícího známou, nesnadno odstranitelnou červenou patinu. K jejímu spolehlivému odstranění je dnes již propracována řada vyhovujících úkonů, založených například na komplexačním účinku chelatonů.

Úspěšnější průběh redukce naznačenou chemickou cestou lze vyložit výraznějším množstvím hydridových iontů než v případě elektrolýzy. Při ní jde o rozklad chemisorbované vody katodickou reakcí

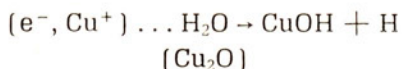


při níž se na povrchu kysličníku mědného vytváří červená patina. Takto vzniklé hydridové ionty jsou však převážně spotřebovány asociací



Vznikne molekulární vodík s malou redukční schopností ve srovnání s hydridovými ionty, takže při elektrolýze uvažovaný kysličník mědnatý, zakotvený v kovovém základě, zastává úlohu inertního podkladu pro katodický vývin vodíku. S ohledem na postačující elektrickou vodivost kysličníku mědného se tato reakce uskutečňuje jen na jeho povrchu, nikoliv na jeho styčném rozhraní s kovem, takže nedochází k mechanickému odtrhávání a narušování vrstvy kysličníku mědného. Tato vrstva se naopak snadno redukuje použitím chemického činidla, jak to bylo vyloženo v případě kyseliny mravenčí.

Červená patina často bývá také na mědi, z níž jsou odstraňovány půdní a atmosférické korozní zplodiny elektrochemickou nebo elektrolytickou cestou. Na kysličník mědný se tu musí nahlížet jako na reakční zplodinu chemisorbátu



se sníženou rozpustností, způsobenou jeho výrazným zakotvením v kovovém základě.



## IX. Pasivace a inhibice stříbra a mědi

Povrchové úpravy archeologických nálezů ze stříbra, mědi a jejich slitin je možné pochopit a zvládnout jedině na podkladě úvah zasahujících do oboru pasivity a inhibice kovů, jež úzce souvisejí s chemisorpcí vody na ošetřovaném povrchu, resp. s rozkladem příslušných chemisorbátů.

Má-li se na stříbrných předmětech zachovat čistý popřípadě vyleštěný povrch, musí se chránit před nežádoucími účinky atmosféry. Děje se tak pasivací, to jest vytvářením jemných povlaků z vhodné substance ponorem ošetřovaných předmětů například do roztoku chromanů nebo dusitanů. Tím vzniká na povrchu stříbra pasivační film nerozpustného chromanu stříbrného reakcí chromanového aniontu s atomionty stříbra, pokud jsou v působnosti mřížkových sil. Tím je zabezpečeno zakotvení pasivačního filmu v kovovém podkladě. Místo chromanového povlaku je vhodnější uskutečnit za obdobných podmínek oxidický film zásahem náležitě koncentrovaného roztoku rozpustného dusitanu. Reakční mechanismus lze popsat jako chemisorpci molekul vody na obnaženém povrchu mřížky. Vzniklý chemisorbát podléhá rozkladu



na hydroxid stříbrný, přecházející částečnou dehydratací v kysličník. Úloha dusitanu spočívá převážně v tom, že oxiduje současně vznikající vodík, čímž se rovnováha reakčního systému posouvá ve prospěch tvorby ochranného filmu. Oba uvedené pasivační filmy mají velmi nepatrnou tloušťku, takže jimi při trvalém vystavení vlhké atmosféře proniká voda, která je nadbytečně zesiluje hydroxidickou substancí na úkor jejich vláčnosti a mechanické pevnosti.

Známé černání stříbra účinkem stop sirovodíku v atmosféře je možné pokládat do jisté míry za jeho pasivaci. Za nepříznivých podmínek pasivační vrstvy na stříbru přecházejí v nevzhledné korozní zplodiny. Velmi trvanlivé jsou filmy vznikající na stříbru zásahem vhodných organických substancí. Jde o inhibiční film, který tu zastává funkci pasivačního filmu a navíc vykazuje díky svému složení hydrofobní vlastnosti: snižuje propustnost vody a jejích par ke kovovému základu.

Při volbě potřebných inhibitorů pro stříbro se vychází z osvědčeného účinku sirovodíku, pokud jím na stříbře vznikají velmi tenké filmy siřníku stříbrného, jež se však za nepříznivých podmínek uložení chemicky mění buď na chlorid, nebo vlivem vlhkého kyslíku na síran.

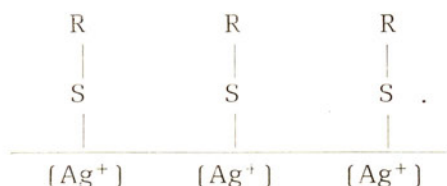
Proto se jako inhibitoru používá sirných sloučenin s merkaptanovou skupinou



Tato skupina, nesená náležitým radikálem R ve sloučenině



reaguje se stříbrem za vzniku jeho soli, jež zůstává jako jemný film zakotvena v kovovém základě pravděpodobně v tomto uspořádání



Přitom atomionty stříbra ( $\text{Ag}^+$ ) zůstávají i po spojení s atomem síry v působnosti mřížkových sil kovového stříbra. Radikál R míří do přilehlého roztoku a při svém vhodném chemickém složení zabezpečuje výše zmíněnou hydrofobnost vytvářejícího se inhibičního filmu, na rozdíl od uspořádání sirniku stříbrného



Síra je vazbou k radikálům R chráněna například před oxidací vzdušným kyslíkem, při současném potlačení možnosti chemisorpce molekul vody, kterou, jak známo, lze pokládat za počátek korozního narušování kovu.

Ze sirných organických inhibitorů pro ochranu stříbra lze uvést ještě například dibutylsulfid, metylmerkaptany, kyselinu thioglykolovou apod. Osvědčují se také různé benzothiazoly nebo benzotriazoly. Jako inhibitor se hodí také tanin, jehož účinnou složkou je kyselina gallová a jí obdobné sloučeniny, vytvářející anion účastnící se anodické reakce pro tvorbu pasivačního filmu.

K úpravě stříbrných šperků nebo předmětů zhotovených ze slitin stříbra s mědí, zejména k odstranění vrstev patiny z mincí archeologických nálezů, se s úspěchem používá lázně založených na sodných, popřípadě amonných solích kyseliny etylendiamintetraoctové (*Čupr—Pelikán 1963*). Jde o velmi důležité úpravy se složitými reakčními mechanismy, jež zasluhují podrobnějšího výkladu.

Zmíněná kyselina označovaná zkratkou EDTA a vzorcem



vykazuje ve struktuře své molekuly čtyři karboxylové skupiny  $-\text{COOH}$  a dva trojvazné atomy dusíku s volným elektronovým párem. Účinek



etylendiamintetraoctové kyseliny nebo jejich solí v konzervačních úpravách je vhodné sledovat ve dvou směrech: v odstraňování korozních zplodin s kovových předmětů a v inhibici jejich obnažovaného povrchu.

Rozpouštění korozních zplodin závisí na průběhu výměnných reakcí, při nichž vodíkové ionty nebo ionty alkalických kovů kyseliny etylen-diamintetraoctové jsou zaměňovány za kationty odstraňovaných zplodin, resp. jejich solí, například mědi, stříbra, železa apod. Vzniklé rozpustné komplexní sloučeniny, jež přecházejí do přilehlého roztoku, vykazují chemické složení závislé na mocenství zmíněných kationtů. Přitom se vazebně uplatňují nejen karboxylové skupiny svou aniontovou povahou, nýbrž také výše uvedené trojvazné atomy dusíku za projevu vedlejších, resp. chelátových vazeb, určených stérickým uspořádáním molekuly použitého chelatonového prostředku. Často se místo o rozpouštění výstižněji mluví o solubilizaci. Ta se uskutečňuje pomalu, takže její účinek je možné v pravý čas hodnotit, popřípadě i řídit vhodnou volbou koncentračních a pracovních podmínek. Prvořadým požadavkem je, aby po odstranění korozních vrstev nedošlo k narušování kovového základu. Celkem se připouští, že při správné volbě upravovacího prostředku se tak děje jen v nepatrné nebo v únosné míře, protože etylendiamintetraoctová kyselina nebo její složky se mohou na obnažovaném povrchu za vhodných podmínek uplatnit jako účinné inhibitory, jak na to poukazuje dále uvedený výklad.

Předně je nutné zdůraznit, že při elektrochemickém uplatnění EDTA přichází v úvahu jen jedna karboxylová skupina. To je vidět zejména v anodických reakcích jejího jednomocného aniontu probíhajících při hodnotě  $pH$  asi 4,5. Podobně tomu je také u jiných polykarbonových kyselin nebo oxykyselin, například u taninu (*Čupr—Pelikán 1966*). Zdá se, že uvedený  $pH$  údaj vyhovuje podmínce, aby při něm došlo k postačující disociaci uvažované kyseliny při celkové přijatelné aciditě. Proto pro anodickou, resp. inhibiční reakci je nutné uvažovat akční skupinu



z níž se odštěpuje vodíkový ion za vzniku odpovídajícího aniontu



Jde tedy obdobně jako v jiných případech o anodickou reakci



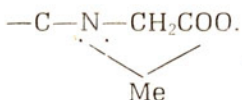
při níž atomionty  $Me^+$  zůstávají v působnosti mřížkových sil. Přitom se může vazebně uplatnit také volný elektronový pár trojvazného atomu dusíku, a to na dalším atomu kovu. Tím lze vysvětlit výraznou inhibiční vazbu a při nepatrné rozpustnosti substance  $MeA$  také účinnost uvažovaného inhibitoru. Je však třeba upozornit i na jiný možný



reakční mechanismus inhibice, při němž jde v prvním stadiu o rozpad chemisorbátu (Me...H<sub>2</sub>O) na hydroxid MeOH, reagující s výše uvedenou skupinou podle schématu



Jím vzniká chelátový útvar



Je patrné, že uvažovaná akční skupina zasahuje primární korozní zplodiny, tj. hydroxid mědný CuOH nebo také hydroxid stříbrný AgOH. Výsledná zplodina je omezeně rozpustná a vykazuje pevnou chelátovou vazbu. Odtud se odvozuje menší rozpustnost základního kovu, resp. výrazný inhibiční účinek vyvolaný uvažovanou akční skupinou etylendiaminoctové kyseliny a jejích rozpustných solí.

Běžně se má zato, že v uvažovaných komplexech dojde k vyrovnání mezi vazbou uskutečněnou aniontovou povahou karboxylové skupiny a vazbou vzniklou zásahem volného elektronového páru na trojvazném atomu dusíku. Spíše se však dá připustit, že zmíněné vazební změny vedou k projevu takových sil, že se ve výsledném komplexu vytváří kolem atomu dusíku kvarterní uspořádání s aniontem karboxylové skupiny v chelatačním kruhu.

Určité potíže činí odstranění sirníku mědi nebo stříbra. Jejich povlaky odolávají účinku kyseliny EDTA a jejím solím, poněvadž jsou výrazně zakotveny v kovovém základě. V tomto případě je nutné uvážit přiměřené zvýšení acidity, jímž se docílí rozklad sirníku reakcí



Za ním následuje chelatace většinou za tvorby jemných inhibičních, resp. pasivačních filmů.

Při odstraňování korozních vrstev z mědi, resp. z jejích slitin se stříbrem nebo zlatem, je důležité, aby nevznikaly poměrně rozpustné soli dvojmocné mědi, zvláště v použitém kyselém prostředí. To je zaviňováno například zásahem vzdušného kyslíku bezprostředně do rozkladu chemisorbátu

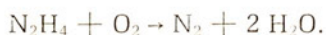


nebo jednodušeji



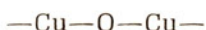
Nežádoucím vzniku dvojmocných kationtů mědi lze výhodně čelit přísadou hydrazinu N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> do chelatačních činidel. Tím se zajistí redukč-

ní prostředí, neboť kyslík je odstraňován celkovou, jinak neškodnou reakcí



Lázně založené na EDTA kyselině se dobře osvědčují při odstraňování korozních vrstev s inkrustacemi obtížně rozpustných solí vápenatých, hořečnatých nebo hlinitých, neboť jejich kationty za příznivých koncentračních podmínek a za náležitých hodnot *pH* snadno přecházejí v rozpustné komplexy. Tak je tomu také při odstraňování rzi z předmětů, jež není radno odrezovat běžnými, většinou zbytečně agresivními prostředky. Vznikající inhibiční film uděluje povrchu odrezeného předmětu často trvalý stříbritý vzhled jako u pasivovaných povrchů.

Lázně odstraňující korozní zplodiny při delší nebo nadbytečné době působení mohou vést k tvorbě konverzních povlaků nebo pasivačních a inhibičních filmů. Jsou většinou amorfní povahy a často přímo nežádoucí. Je tedy dobře rozlišovat mezi stabilizací korozních zplodin a uplatněním anodických reakcí, jejichž zplodiny se mohou zakotvit v obnaženém povrchu kovu. Tak je tomu například při odstraňování patiny z mědi nebo při úpravách kovových povrchů v tanátovacích lázních. Přitom nadbytečně zesílený tanátový film, vzniklý součinností s hydroxidem měďným, může být na vzduchu oxidován za vzniku řetězce



na substanci, projevující se interferenčním zabarvením, podobně jako u amorfních fosforečnanových vrstev na železe (*Čupr—Pelikán 1961*).

Inhibiční ochrany jsou propracovány pro obnažené kovové povrchy. Nevylučuje se však možnost jejich využití za vhodných podmínek také pro kovové povrchy s konverzní anorganickou vrstvou, jež často trpí ve svém ochranném působení výskytem pórů sahajících až ke kovovému základu. Zmíněná anorganická vrstva může vyhovět lépe, jestliže je prostoupena vhodnou přísadou reagující v pórech se zbývajícím obnaženým povrchem. Inhibiční substance mají většinou nepatrnou elektrickou vodivost, takže svým výše popsaným zásahem mohou potlačit popřípadě i projev lokálních článků. Ty se většinou uskutečňují mezi základnou pórů a povrchem uvažované anorganické substance, jsou-li dostatečně elektricky vodivé a vykazují-li v daném prostředí schopnost uplatňovat se elektrochemicky.

Jistě odlišných a přitom spolehlivých úprav si zaslouhují předměty, jež jsou ve styku s jinými materiály, zejména se dřevem a s kůží, s textiliemi a papírem, popřípadě také s keramickými materiály. Pro takové úpravy základním požadavkem zůstává, aby nebyly chemicky nebo mechanicky narušovány zmíněné nekovové materiály, ať při samém zúšlechťovacím úkonu, nebo během doby na upravených souborech. Při choulostivých nekovových materiálech sotva lze využít běžných upravných prostředků, snad jen v případech, v nichž je možná jejich účinná ochrana nebo oddělení kovových a nekovových součástí. Z nověj-



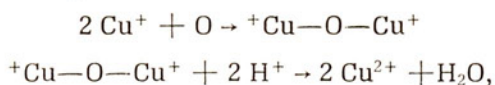
ších úprav může tu často vyhovět použití náležitých inhibičních přípravků. Nemale možnosti poskytují vypařovací inhibitory, neboť při nich není třeba používat roztoků, jež by byly škodlivé nekovovým materiálům.

V předcházející úvaze byla nadhozena možnost inhibiční ochrany mědi. K jejímu posouzení je nutné vyjít z korozního chování mědi. Přitom je záhodno příslušné úvahy opřít o možnost rozkladu chemisorbátu, tedy o vznik hydroxidu měďného zakotvujícího se v kovovém základě. V přiměřeně kyselém prostředí může následovat jeho rozpouštění na jednomocný kation  $\text{Cu}^+$  reakcí.



Vhodná inhibiční přísada může s ním reagovat, pokud ještě zůstává v přítomnosti mřížkových sil kovového základu. V prostředích, v nichž uvažovaný hydroxid nepodléhá rozpouštění, se při inhibici uskutečňují reakce nenarušující jeho výše uvedené spojení s kovem.

Naznačené dvě možnosti jsou vlastně výsledkem zásahu acidity prostředí do reakčního mechanismu inhibice mědi. Do něho mohou zasahovat i jiné reakční složky, například vzdušný kyslík nebo také oxidačně působící složky. Jde tu vlastně o zásah do rozpouštění mědi v přiměřeně kyselém prostředí reakcemi



v nichž se ustaví rovnováha mezi uvedenými kationty mědi.

Výsledkem zásahu oxidačního činidla je vznik dvojmocných kationtů mědi  $\text{Cu}^{2+}$  mimo kovovou mříž, takže i když mezi ním a inhibitorem dojde ke tvorbě nerozpustných sloučenin, nevzniká inhibiční film spojený s ošetřovaným kovem, leda že by zmíněná sloučenina byla k němu mechanicky přitmelena. Na podkladě předcházející úvahy lze připustit, že účinné inhibiční filmy jsou vytvářeny jen nebo převážně z měďných sloučenin, neboť pouze ty mají možnost požadovaného zakotvení a spojení s upravovaným kovovým povrchem nebo podkladem.

Mosaz je s ohledem na obsah zinku obvykle méně odolná než měď za týchž podmínek. Je proto potřebný výzkum ochranných úprav, jež zvyšují její odolnost na úroveň mědi. To lze uskutečnit vhodnou inhibicí, například použitím benzimidazolu a jeho vhodných derivátů vykazujících akční skupiny



Jejich účinek spočívá v možnostech náhrady protonu nejčastěji jednomocným iontem  $\text{Cu}^+$  za tvorby solí se skupinou



jež jsou málo rozpustné, a proto mohou vytvářet inhibiční film stabilní i v alkalických prostředcích (*Patel 1974*).



Nelze vyloučit ani reakční mechanismus za uplatnění hydroxidu měďného vzniklého rozkladem chemisorbátu na povrchu mědi, vstupujícího do adiční reakce



takže atomion  $Cu^+$  zůstává zakotven v kovové mřížce.

Povrch čistého stříbra je velmi citlivý na agresivní nečistoty atmosféry, dokonce i na vodu, jež se z něho vypařuje. Proto povrch stříbra po závěrečném oplachu čistou vodou musíme pokud možno rychle osušit v předem vyhřátých prostorech. Jinak povrch nabíhá nevzhlednými skvrnami oxidických zplodin, vznikajících při nepřiměřeně prodlužovaném působení chemisorbované vody za zvýšené teploty rozkladem chemisorbátu uvažovaného výše. Jde skutečně o zásah chemisorbované molekuly vody; o tom svědčí zkušenost, že oplach předmětu bezvodým etylalkoholem, provedený po oplachu vodou, potlačuje vznikání uvažovaných skvrn na povrchu ošetřeného stříbrného předmětu. Totéž lze pozorovat také u jiných kovů, například u mědi.

Na závěr výkladu o inhibitech je možné říci, že pro jejich účinnost jsou směrodatné:

- a) energie vazby mezi chráněným kovem a polárními skupinami adsorbovaných molekul inhibitorů
- b) struktura těchto molekul, resp. příslušných akčních skupin
- c) chemické složení, specifické zvláštnosti korozního prostředí, předně hodnota *pH*.

Uvedené vlastnosti a možnosti jistě stojí za to, aby se použití inhibitorů v konzervátorských laboratořích věnovala mnohem větší péče než dosud, a to i když tento záměr nutně vyžaduje podrobnější fyzikálně-chemické zpracování.

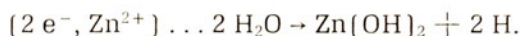
Je známou zkušeností, že účinek inhibitorů, resp. projevujících se vazebních složek je nemálo závislý na stavu povrchu chráněného kovu, zvláště když se na něm uplatňují lokální, resp. korozní články s výrazným rozlišením anodických a katodických oblastí. Je nutné zdůraznit, že výklad reakčního mechanismu působení inhibitorů je v úzké, příčinné souvislosti s elektrochemickou koncepcí koroze, resp. rozpouštění kovu v různých prostředích. Je proto jistě přijatelné, že se ve výkladech inhibice na prvním místě využívají elektrochemické názory na korozi a pasivitu, popřípadě imunitu kovů.

Účelem předcházející úvahy bylo upozornit na rozšíření výzkumu praktického využití inhibičních úprav, ať již jsou prováděny ponorem do vhodného roztoku účelně zvoleného inhibitoru, nebo vystavením jeho povrchu při teplotě, jež jej neohrožuje rozkladem. Může se tak stát nejen u stříbra a mědi, nýbrž také u jiných kovů upravovaných v konzervátorských nebo archeologických laboratořích.

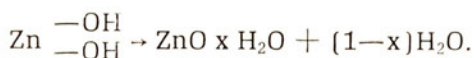
# X. Korozní chemie zinku a hliníku

## Zinek

Za primární vrstvu při korozi zinku se obvykle pokládá kysličník zinečnatý, resp. spíše jeho hydratovaná forma  $\text{ZnO} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , jež vzniká částečnou dehydratací hydroxidu zinečnatého  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Ten je výsledkem rozkladu chemisorbátu



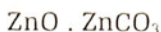
Zmíněnou dehydrataci lze vyložit vazebním přesunem protonu jedné hydroxylové skupiny na volný elektronový pár atomu kyslíku druhé hydroxylové skupiny podle reakčního schématu



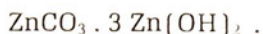
Jak patrně, z jednoho molu hydroxidu zinečnatého se odštěpuje  $(1-x)$  molů vody, při čemž je  $0 < x < 1$ .

Čerstvý povrch zinku nabíhá oxidickými vrstvami během několika minut, a to za orientovaného, resp. epitaxního narůstání, i když za výrazného krystalického narušení, takže v podstatě jde o vrstvu amorfni povahy. Vrstvy kysličníku zinečnatého mají stechiometrický přebytek zinku v mezivrstvách, a proto také odpovídající elektrickou vodivost, což má nemalý význam pro uplatňování lokálních článků na povrchu kovového zinku.

Korozní ochrana zinku kysličníkem zinečnatým se zvýrazňuje jeho přeměnou na uhličitán nebo hydroxid. Ve vlhké atmosféře jde o elektrochemický vznik známé bílé rzi, jíž odpovídá chemické složení



nebo

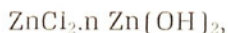


Za nepřístupu kysličníku uhličitého je bílá rez vytvářena hydroxidem zinečnatým nebo jeho dehydratačními zplodinami. Uvedené uhličitany zinečnaté jsou stálé, a proto se vyskytují jako minerály, například hydrozinkit.

V atmosférách bohatých na kysličník uhličitý vznikají na zinku krystalické zásadité uhličitany s vadnou krystalografickou strukturou a s proměnným složením. Uhličitany zinečnaté ve svých různých formách se mění chemicky v agresivních atmosférách, obsahujících chlorovodíkové páry, popřípadě aerosol chloridu sodného nebo kysličník



siřičitý. Výsledkem jsou zásadité chloridy a sírany zinečnaté se složením



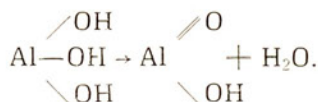
v němž je  $n = 4$  nebo  $6$  podle povahy vlhkostní vrstvičky.

Účinnost zásahu městské nebo průmyslové atmosféry je převážně určována obsahem kysličníku siřičitého, absorbovaného ve vlhkostní vrstvě kondenzující se na kovovém povrchu. Za vhodných podmínek vzniká často volně vázaný síran zinečnatý. Netvoří však nějakou stavební složku vrstvy, protože je neustále odstraňován povětrnostními srážkami. Přitom zásaditá povaha uvažovaného prostředí nepřipouští výskyt větších koncentrací kyselin ve vrstvě, zato však řetězení atomu zinku přes skupiny



## Hliník

V korozní chemii hliníku dochází k odlišnému chování hydroxylových skupin hydroxidu hlinitého při dehydrataci, která je podmíněna snadnou po odštěpení protonu z jedné hydroxylové skupiny a jeho připojení na sousední skupinu podle reakčního schématu



Zbývající hydroxylová skupina je tím stabilizována, resp. nelze u ní předpokládat deprotonizaci. Proto dehydratační zplodina zůstává podobně jako výchozí hydroxid hlinitý zakotvena v kovovém základě a za vhodných podmínek vytváří krycí vrstvy zpomalující anodické narušování hliníku. Jejich chemická a mechanická odolnost rozhoduje o korozní stálosti hliníku na rozdíl od železa, jehož korozní vrstvy se časem drobí.

Korozní zplodiny vznikající na hliníku jsou amorfni povahy. Jejich tloušťka se odhaduje řádově na  $10^{-5}$  mm. Vrstvě stýkající se bezprostředně s kovem odpovídá složení kysličníku  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ten má schopnost poutat značné množství vody za tvorby jemných krystalů böhmitu  $\gamma\text{-AlOOH}$  nebo také krystalinických lístků bayeritu  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$  o průměrné velikosti  $10^{-4}$  mm. Narůstání uvedených vrstev na hliníku po čase ustává, přičemž v blízkosti zůstává trvale amorfni fáze. Oxidické a hydroxidické vrstvy vytvářejí se na hliníku v atmosféře zamořené kysličníkem siřičitým jsou většinou amorfni povahy. Obsahují různé množství síranu rozpustného v „kapilární vodě“, z níž je vyplavován dešťovou vodou. Zda přitom vznikají zásadité sírany, není s určitostí známo.



Za vlhkého ovzduší zamořovaného sirovodíkem je nutné ve vlhkostní vrstvičce na povrchu kovu počítat s jeho rozpuštěním a s disociací



Současně probíhá reakce



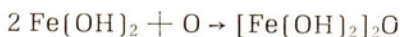
Proto se na obnaženém povrchu hliníku vytvářejí buď hydroxidy anebo hydrosulfidy, jež převážně podléhají hydrolytickému rozkladu na hydroxidy. Podobně je tomu také u zinku.

Korozi hliníku jsme se zabývali podrobněji, neboť právě hliník je materiálem mnoha exponátů v technických muzeích. Mimo to na korozi kovů nelze nahlížet jen z hlediska jednoho kovu, například železa. Je nutné srovnávat korozní vlastnosti pokud možno všech obecných kovů. Jen tak se získá náležitý názor na korozi kovů vůbec, včetně posouzení možnosti jejich úpravy a ochrany.

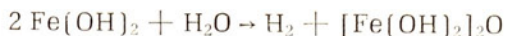
## Korozní rozlišení železa a hliníku

Při této příležitosti je vhodné upozornit na rozdílné korozní chování železa a hliníku. U atomu železa s výše zmíněnou elektronovou konfigurací se elektrochemicky projevuje jen dvojmocenství podmíněné ztrátou obou elektronů ze slupky N. K uplatnění třetího valenčního elektronu se musí narušit dobudovaná slupka M, což vyžaduje příkon energie v rámci uskutečnění chemické reakce. U atomu hliníku všechny tři valenční elektrony pocházejí z téže elektronové slupky a po jejich valenčním, resp. vazebním spotřebování zůstává dobudována slupka L.

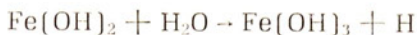
Rozdíl mezi korozním chováním železa a hliníku je možné hledat ve skutečnosti, že třetí valenční elektron železa u přechodně vznikajícího hydroxidu železnatého podnítlí v reakčních, resp. korozních prostředích chemické reakce. Stane se tak buď za účasti volného kyslíku



nebo kyslíku vázaného ve vodě, reakcemi



nebo



apod. Přesun třetího elektronu má za následek možnost deprotonizace jedné z hydroxylových skupin, ať již u oxidohydroxidické substance nebo u jednoduchého hydroxidu. Záporně nabitě zbytky nemohou zůstat trvale spojeny s kovovou mříží. Proto se od ní odpoutávají do

přílehlého roztoku, v němž po asociaci prodělávají podle reakčních podmínek další chemické nebo i jiné změny, zatímco na obnažené mřížce železa se objevuje vznik dále se rozkládajícího hydroxidu železnatého (Čupr—Págo 1974).

## XI. Ochranné konverzní povlaky

Pro záchranné a upravovací úkony archeologických kovových nálezů mají význam chemické nebo elektrochemické úpravy vedoucí k tvorbě konverzních povlaků nebo vrstev (Durney 1962), zlepšujících vzhled a odolnost povrchu obecných kovů. Provádějí se za různých pracovních podmínek a pro účely konzervátora a restaurátora je nutné se jim věnovat v ucelené úvaze. Především, že konverzní vrstvy jsou zplodinami chemických nebo elektrochemických reakcí, uskutečňujících se na kovu za jeho styku se záměrně volenými roztoky. Jejich složení spolu s vlastnostmi uvažovaného kovu rozhoduje o vhodnosti docilovaných konverzních vrstev, jež jsou převážně anorganické povahy. Takové úpravy lze v podstatě rozdělit na úkony ukončené vznikem amorfních povlaků a na úkony, při nichž amorfní povlaky jsou postupně přerůstány krystalickými vrstvami (Čupr—Pelikán 1963). K první skupině náleží například tanátování (Čupr—Pelikán 1965) nebo chromátování (Čupr—Pelikán 1967), kdežto fosfatizace vede v konečném výsledku buď k amorfním povlakům (Čupr—Pelikán 1961) nebo za určitých pracovních podmínek ke krystalickým povlakům s různou strukturou (Čupr—Pelikán 1965). Také některé způsoby barvení povrchů kovů (Čupr—Pleva 1976) jsou v podstatě založeny na tvorbě konverzních vrstev žádoucích vlastností, právě tak jako účinek některých pasivačních a inhibičních prostředků.

Amorfní fosfátové povlaky (Čupr—Pelikán 1961) mají význam v konzervátorské praxi (Čupr 1967) mimo vlastní využití také z toho důvodu, že vznikají například při odrezování železných předmětů v přípravcích založených na kyselině fosforečné, právě tak jako po použití pastózních odrezovačů (Čupr 1964).

Dále uvedené úvahy o amorfních povlacích, resp. o vrstvách vznikajících chemickou, popřípadě elektrochemickou cestou, mají obecný význam nejen pro fosfatizaci, nýbrž také pro jiné povrchové úpravy kovů. Mimoto je nutné počítat s jejich vznikem v podmínkách, při nichž povrch kovů přichází ve styk s elektrolytickým prostředím, tedy také při korozním napadání kovů. To byly důvody, jež rozhodly o zařazení zmíněných úvah do této studie, neboť konzervátor kovových předmětů se bez znalosti konverzních povlaků neobejde, má-li s dostatečnou podrobností provádět své často rozmanité záchranné a nápravné úkony, spadající převážně do oboru elektrochemie povrchu kovů (Čupr—Cibulka 1969).



## Obecné vlastnosti konverzních povlaků

Konverzní povlaky, jejichž vznik souvisí s chemickou aktivitou kovových povrchů, mají vykazovat vedle své korozní odolnosti a mechanické pevnosti také funkční vlastnosti. Pro konzervátorské úpravy je přínosem jejich schopnost stát se nosným útvarem pro konzervační (popřípadě i pro jiné) hmoty. K tomu účelu se u vyhovujících komplexních povlaků a vrstev požadují dále uvedené stěžejní vlastnosti, jež je současně definují:

- a) zakotvení v kovovém základě, dosažitelné v běžných úkonech
- b) náležitá struktura a účelné chemické složení odpovídající vytyčenému účelu, především požadavku korozní a mechanické odolnosti
- c) soulad mechanických vlastností se zakotvením a celkovým stavem konverzních vrstev, resp. povlaků.

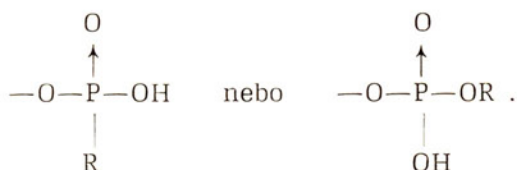
Jejich ostatní vlastnosti vyplývají z uvedených vlastností, přihlédneme-li se k elektrochemickému výkladu soudržnosti konverzní vrstvy s kovem, k vazebným silám kovové mřížky a k jejímu obsazení vhodnými složkami přilehlého roztoku. Na tomto místě je třeba zdůraznit, že jedi- ně elektrochemická koncepce uplatněná v počátečním stadiu tvorby konverzních vrstev může s úspěchem vyložit jejich účinné zakotvení v kovové mřížce, s nímž úzce souvisí soudržnost konverzní vrstvy s kovem. Proto nemá doznat úhony v dalším stadiu své tvorby, které již probíhá mimo činnost lokálních článků, resp. mimo elektrochemické reakce. Platí to zejména o neúnosném zesilování krystalickým narůstáním. Z těchto i jiných důvodů se konverzní vrstvy zhruba posuzují podle své makro- nebo mikrokystalické struktury, resp. podle amorf- ní povahy zjištěné použitím řádně volených pomůcek (*Radczewski—Wanderer 1966*).

Studium struktury konverzních povlaků na podkladě řádných mikroskopických snímků je důležité při posuzování jejich vhodnosti pro daný účel, jakož i k výkladu kinetiky jejich tvorby. Poslední dobou k tomu nemálo přispívají také snímky pořízené výkonnými elektronovými mikroskopy různé konstrukce. Nezdá se však, že tyto nesrovnatelně citlivější, ovšem také pracnější a nákladnější metody přinesly nové a závažné výsledky ve srovnání s jednoduchými optickými metodami za použití dokonalého fotografického vybavení (*Oei a kol. 1970*).

Snaha zvládnout reakční mechanismus tvorby nerozpustných anorganických vrstev, zakotvujících se v kovovém podkladě je úzce spjata s výkladem počáteční fáze korozního rozpouštění kovů. Společný je tu zásah určité aktivní složky prostředí do povrchu kovové mřížky; následuje buď omezený povrchový rozpad mřížky vznikem vhodné pevné fáze, nebo další rozrušování mřížky podmíněné chemickými reakcemi, resp. nerozpustností vznikající konverzní substance.

O stabilitě konverzní vrstvy rozhodují fyzikálně chemické vlastnosti samotné substance a často velmi výrazně mechanické vlastnosti vrstvy: její celistvost, hydrofobnost apod. O trvalém zakotvení rozhoduje nerozpustnost substance vytvářející povlak. Ta může být mnohem menší než nerozpustnost téže substance oddělené od kovového základu. Pojem rozpustnosti v uvedeném případě znamená vlastně fyzikálně chemickou stabilitu uvažované vrstvy za daných vazebných podmínek.

Předcházející úvahy o konverzních povlacích se neobejdou bez zdůvodnění účinnosti jistých funkčních skupin uplatňujících se vazebnými silami, jež podmiňují zakotvení konverzních povlaků. Důležitá je tu také jejich smáčivost, pojivost k jiným substancím a jiné povrchové vlastnosti, jež jsou v úzké souvislosti s vlastnostmi připoutávaných aniontů, například derivátů aniontů kyseliny fosforečné



Substituent R může svou konstitucí ovlivnit elektronovou hustotu na atomu kyslíku, resp. přísun elektronů k nim, a tím také vazebnost celého aniontu k atomiontům situovaným v mřížce kovu. Může se tak docílit i zmenšení možnosti adice vodíkových iontů, resp. potlačení rozpustnosti vznikající konverzní substance.

Tvorba konverzních nebo inhibičních vrstev předpokládá chemické, resp. valenční uplatnění atomiontů, pokud jsou ještě v oblasti působení mřížkových sil, se složkami z přilehlého roztoku, které proto musí vykazovat dostatečně výraznou aniontovou povahu. Jsou to buď vyslovené anionty a mezi nimi i hydroxylové ionty, nebo to jsou neutrální molekuly s výrazným dipólem. K nim je nutné řadit vedle molekul inhibičních substancí také molekuly vody, jejichž záporný dipólový náboj je soustředěn v atomu kyslíku. Znovu připomínáme, že výklad korozního narušování kovové mříže se opírá o uskutečňování chemisorpce vody na jejím obnaženém nebo obnažovaném povrchu.

Ke tvorbě konverzních vrstev nebo povlaků dochází elektrochemickými heterogenními reakcemi, na nichž jsou účastny atomionty kovové mříže a anionty z přilehlého elektrolytického prostředí. Podmínkou takových reakcí je vyhovující obnažení kovové mříže, postačující vzájemná afinita uvedených reakčních složek, jež musí vést ke tvorbě přiměřeně nerozpustné konverzní substance, dokonale spojené s kovovým základem. S aniontem má reagovat atomion, nikoliv ion. V prvním případě je zachována možnost pro spojení narůstající substance s kovovým základem, kdežto ve druhém případě nedojde k vazebnému spojení mezi kovem a konverzní substancí vznikající asociální reakcí. Proto se takto vzniklá substance stírá s kovového povrchu. Zakotvení



se udržuje tím, že konverzní substance zamezuje přístup vody ke kovovému základu, jinými slovy tím, že potlačuje její chemisorpci, a tudíž také možnost rozkladu vznikajícího chemisorbátu.

Účinek inhibičních substancí je nutné přičítat jejich akčním skupinám, které se váží s atomionty vytvářejícími kovovou mřížku. Vznikající vazby mohou mít různou povahu. Důležitá je vazba aniontová, při níž se s atomionty kovu uplatňuje záporný náboj útvarů



apod. Substituent R velmi výrazně spoluurčuje pevnost vazby i fyzikálně chemickou povahu vytvářející se inhibiční substance. Z obecného hlediska již na to bylo poukázáno u konverzních povlaků. To je důležité hledisko při výběru korozních inhibitorů.

## Možnost vzniku konverzních povlaků a jejich soudržnost s kovovým podkladem

Ke konverzním povlakům náleží předně fosfátové povlaky. Při studiu jejich struktury se musí nutně dostat do popředí otázka jejich kinetiky v počátečním stadiu fosfatizace, v němž probíhají elektrochemické reakce, zejména anodická reakce na dokonale obnaženém povrchu kovu. Jde o zachycení strukturních, resp. reakčních výsledků, do nichž nezasahuje krystalické ukládání nerostných fosforečnanů těžkých kovů, například fosforečnanu  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ ;  $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Fe}, \dots$  Proto vznikají amorfní povlaky, jejichž existence popírá možnost narůstání vysloveně krystalických povlaků přímo na kovovou mřížku, a tím samozřejmě také orientovaný krystalizační růst vzhledem k základnímu materiálu.

Nelze popřít, že soudržnost konverzních povlaků s upraveným kovovým povrchem je v úzké souvislosti s jejich vznikem. Narůstání na obnažený kov lze vykládat různým způsobem. Například uplatněním epitaxie, resp. orientovaného růstu mezi krystalografickými plochami kovu a narůstající konverzní substance, v našem případě fosfátu (*Neuhaus a kol. 1966*). Taková možnost vzniku a růstu amorfních povlaků předpokládá, že dotyčná plocha kovu a na ni narůstající korozní, resp. reakční zplodina mají tytéž krystalografické parametry, takže zmíněná substance jakoby pokračovala v narůstání kovu. Zdá se však, že tu rozhodují spíše elektrochemické vlastnosti povrchu, které vedou ke vzniku amorfních povlaků, na něž po zesílení mohou narůstat i krystalické substance. Mimo to A. Neuhaus a jeho škola přehlíží vývoj vodíku při začátku fosfatizace, který svědčí o tom, že na rozhraní kovu a fosfatizačního roztoku probíhají elektrochemické reakce, jimiž se vytváří také fosfatická, resp. jiná konverzní substance. Podle našeho názoru jsou pro její zakotvení směrodatné nejen chemické vazby, nýbrž



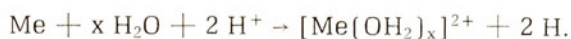
také skutečnost, že při jejím elektrochemickém vzniku reagující atomy kovu zůstávají v těsném vazebním spojení s kovovou mřížkou, pokud je zmíněná substance v daném prostředí dostatečně, nebo přiměřeně nerozpustná a chemicky odolná. Neuhaus a jiní autoři zastávají názor o narůstání fosforečnanu  $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$  jako takového z roztoku, v němž jsou přítomny jeho molekuly. Naše elektrochemická koncepce vychází z anodické reakce



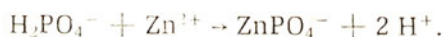
Podle ní, jak patrně, z roztoku pochází jen anion  $\text{MePO}_4^-$ , kdežto kov k tomu přispívá svými atomy, resp. atomionty. Názory o epitaxním narůstání uskutečňovaném jen za krystalizačních podmínek nelze přenášet na tvorbu amorfních povlaků, jež po svém vzniku zůstávají zakotveny v kovovém povrchu, neboť jsou výsledkem anodických reakcí za styku s použitým elektrolytem. Ukládání vznikající nerozpustné substance se nemůže řídit krystalografickými silami, ty jsou převyšovány projevem chemických vazebných sil za účasti valenčních elektronů. Nejde tu jen o uskutečňování podmínek k ukládání minerální vrstvy, nýbrž také o její tvorbu zásahem lokálního proudu, který vychází z kovových povrchů, aniž by zavdával příčinu k nějaké orientaci ve struktuře amorfního povlaku. Soudržnost konverzních povlaků s kovovým podkladem je podmíněna převážně tím, že vznikající amorfni vrstvy jsou chemicky spjaty s kovovou mřížkou. Přitom je důležité, že chemická vazba mezi atomiontem v kovové mřížce a aniontem z přilehlého roztoku, uskutečněná za uvolnění elektronů, vede k narušení elektroneutrality jak v kovu samém, tak také v roztoku. Proto současně probíhá elektrochemická, tj. katodická reakce mezi kovem a roztokem do té míry, že při obnovování, resp. udržování elektroneutrality dojde ke stavu, zaručujícímu příslušný potenciál mezi kovem a přilehlým roztokem.

## Tvorba konverzních povlaků rozkladem chemisorbátu

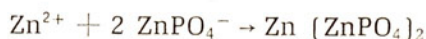
Je jistě důležité obírat se otázkou, zda pro počáteční studium tvorby konverzních povlaků, resp. pro vznik amorfních vrstev je bezpodmínečně nutná elektrochemická heterogenita upravovaného povrchu, jinými slovy, zda jejich vznik se nemůže uskutečnit i bez projevu lokálních článků v rámci deformace a rozkladu molekul vody, chemisorbovaných na obnaženém kovovém povrchu. Tato možnost vede například u fosfatizace ke vzniku vodíku a hydroxidické substance, jež se vzápětí rozpouští zásahem vodíkových iontů z přilehlého roztoku. Jde tedy o celkové reakční schéma



Hydratovaný kation  $\text{Me}^{2+}$ , pokud je ještě v působnosti mřížkových sil, reaguje s anionty například  $\text{ZnPO}_4^-$  za tvorby terciárního fosforečnanu  $\text{Me}(\text{ZnPO}_4)_2$ . Koncentrace aniontů v přilehlém roztoku se zvětšila spotřebou vodíkových iontů, tj. posunem rovnováhy ve výměnné reakci, například



Na místech kovového povrchu, na nichž se zakotvila fosfatická substance, je podvázána chemisorpce molekul vody, a tím i jejich rozklad, resp. vznik kationtu  $\text{Me}^{2+}$ . Dá se tedy říci, že v počátečním stadiu fosfatizace není zapotřebí heterogenity povrchu, a tím ani projev lokálního článku. Fosfatizace se může uskutečnit za vhodné acidity a koncentrace aniontu  $\text{MePO}_4^-$ , resp.  $\text{ZnPO}_4^-$  i na kovovém povrchu, vykazujícím pouze místa připouštějící chemisorpci molekul vody. Pokračování fosfatizace, resp. narůstání je závislé na možnosti odstraňování vodíku z reakčního prostředí. Za vhodných reakčních podmínek může dojít k překrývání amorfních povlaků krystalickým fosforečnanem  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  reakcí

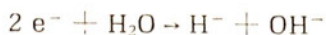


(Čupr—Pleva 1971).

Chemisorpční síly, a tím také deformace chemisorbovaných molekul vody mohou záviset například na profilování povrchu upravovaného kovu. Na místech s méně výraznou chemisorpční vazbou dojde zásahem aniontu (například  $\text{ZnPO}_4^-$ ) k anodické reakci



Uvolněné elektrony  $2 e^-$  jsou spotřebovány na místech s výraznější chemisorpcí, tedy na místech, kde jsou chemisorbované molekuly hlouběji deformovány, takže zásahem výše zmíněných elektronů podléhají katodické polarizaci



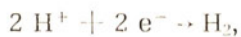
za rozkladu na hydridové a hydroxylové ionty. Ty jsou spotřebovány reakcemi



tedy vznikem vodíku při neutralizaci roztoku, jež vede podle výměnné reakce ke zvětšení koncentrace aniontu  $\text{ZnPO}_4^-$ .

Na heterogenním kovovém povrchu vyznačujícím se anodickými, tj. obnaženými, místy a katodickými místy pokrytými oxidickými vrstvami, probíhá uvedená reakce a katodická, resp. depolarizační reakce na oxidických vrstvách. Na nich, jsou-li přiměřeně ohmicky vodivé, dochází rovněž k chemisorpci molekul vody a k jejich katodickému

rozkladu naznačenému výše. Je vyvolán elektrony, uvolněnými anodickým dějem. To je možné opsat celkovou reakcí



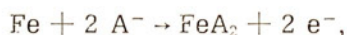
provázenou úbytkem iontů  $\text{H}^+$  v přilehlém fosfatizačním roztoku.

Na podkladě předcházejících úvah lze bez námitek připustit, že oba výše zmíněné reakční mechanismy tvorby amorfních fosfátových povlaků se mohou uskutečňovat současně a vzájemně se doplňovat ve svých účincích.



## XII. Narůstání konverzních povlaků

Účinek aniontu  $A^-$  z roztoku se neomezuje jen na atomionty v povrchu mřížky. Nevznikají totiž jen monomolekulární vrstvy, nýbrž vrstvy o tloušťce asi 0,1 mikrometru. To dokazuje, že zmíněný účinek zasahuje sítě atomiontů v příslušné hloubce mřížky a že tudíž anodický děj



vedoucí ke vzniku konverzní substance  $FeA_2$  vytvářející povlak, vzniká nejen na obnaženém kovovém povrchu, k němuž anionty  $A^-$  mají volný přístup. Tytéž anionty prostupují vznikající amorfní konverzní vrstvou, pokud současně probíhá katodický děj, spotřebující elektrony uvolněné anodickým dějem s atomionty pod ní. Z toho je patrné, že pro průběh katodického děje musí při zesilování amorfního povlaku zbývat na povrchu upravovaného kovu nepokryté oxidické vrstvy s postačující plošnou rozlehlostí, i když se zúží až na póry ve vznikající amorfní vrstvě. Ty mohou být za vhodných podmínek přerůstány krystalickými povlaky, jež se vytvářejí bez projevu elektrochemických reakcí, čili bez projevu lokálních článků, je-li v roztoku dosažen rozpouštěcí součin substance vytvářející krystalické povlaky.

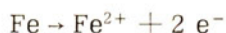
Při zesilování konverzních amorfních povlaků je velmi důležité, kde k němu dochází, zda na styčné vrstvě s elektrolytem nebo na jejím rozhraní s kovovým základem. S tím souvisí neméně důležitá otázka, která ze složek konverzní substance difunduje její vrstvou. Rozhodující při tom je zachování celistvosti narůstající vrstvy a její soudržnost s kovovým základem. Jako reakční složky pro konverzní substance je možné uvažovat kationty, pocházející z podkladového kovu, a příslušné anionty, dodávané z přílehlého roztoku.

Pro narůstání amorfní vrstvy na její styčné ploše s elektrolytem by bylo nutné předpokládat odpoutání atomiontů, resp. kationtů z kovové mřížky před jejich difúzí vrstvou k rozhraní. S ohledem na tloušťku narůstajícího amorfního povlaku by šlo o značné odbourávání kovové mřížky, jímž by se narušovala soudržnost stávajících vrstev s kovovým podkladem. Proto je pravděpodobnější druhá možnost, spočívající v difúzi aniontu z roztoku vrstvou k jejímu rozhraní s kovem. V něm se uskutečňuje anodický děj za vzniku konverzní substance bez úhony na soudržnosti narůstajícího povlaku s kovovou mřížkou. Anionty, a tím také vrstvy konverzní substance v bezprostřední blízkosti kovové mřížky zůstávají v ní zakotveny bez narušení soudržnosti celého amorfního povlaku s kovovým základem, pokud jeho tloušťka není příliš

veliká. Narůstání amorfního povlaku ustane, jakmile se ztíží difúze aniontů vrstvou zesílenou nad kritickou tloušťkou, jež vedle chemické odolnosti konverzní substance rozhoduje o ochranné schopnosti docilovaných systémů.

Pro úplnost uvádíme, že se uvažuje také o difúzi dvojmocných kationtů železa včetně dvou elektronů k rozhraní vrstvy a elektrolytu (*Neuhaus—Gebhardt 1968*). Podle přijatelnějšího názoru jsou elektrolyty uvolňovány anodickým dějem, a proto se z kovového základu spotřebují depolarizační reakcí, nejčastěji za vývinu vodíku, který vzniká současně s tvorbou amorfního povlaku a difunduje z místa svého vzniku do přilehlého roztoku.

Jak známo, v běžných fosfatizačních úpravách jde o  $A^- = \text{MePO}_4^-$  (Me = Fe, Zn apod.). Při tvorbě amorfních povlaků z fosfatizačních roztoků, neobsahujících uvedený komplexní anion  $\text{MePO}_4^-$ , je nutné připustit rozpouštěcí reakci

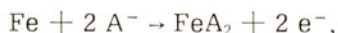


v rámci rozpadu chemisorbovaných molekul vody. Narůstání amorfních povlaků začíná, až když výměnnou reakcí



vznikla dostatečná množství aniontu  $\text{FePO}_4^-$ . Tyto reakce jsou v souladu se skutečností, že amorfní povlaky, získané z lázní založených na fosforečnanech alkalických kovů, jsou složeny z fosforečnanu železnatého  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , kdežto amorfní povlaky z lázní obsahujících anionty  $\text{MePO}_4^-$  vykazují složení  $\text{Fe}_2 \text{Me}(\text{PO}_4)_2$  apod.

Podle předcházejících úvah amorfní povlaky vznikají a narůstají anodickou reakcí, jež musí být účelně depolarizována, mají-li amorfní povlaky náležitě zesílit. Děje se tak elektrochemickou reakcí vodíkových iontů a elektronů na vodík, ať již na místě jejich vzniku, nebo po jejich difúzi na oxidických místech, pokud na kovovém povrchu zůstávají. Vnější anodická polarizace, tj. odvádění elektronů z kovového základu, urychluje tvorbu a narůstání amorfních povlaků, pokud podporuje difúzi uvažovaných aniontů. Při jejím nadbytečném zásahu, tj. při neúměrném odběru elektronů z kovového základu nestačí očekávaná anodická reakce



takže k ní přistupuje nežádoucí anodické rozpouštění kovu za vzniku kationtů  $\text{Fe}^{2+}$ , difundujících urychleně vrstvou k její styčné ploše s elektrolytem. Tím se narušuje soudržnost amorfních vrstev, přiléhajících ke kovu, takže amorfní povlaky se uvolňují z kovového podkladu a odpadávají do roztoku.

Kromě fosfatizačních lázní založených na kyselině fosforečné a na fosforečnanech zinku apod., skýtajících převážně krystalické fosfátové

povlaky a vrstvy, a kromě lázní pro tvorbu amorfních povlaků, založených na fosforečnanech alkalických kovů, jsou známy také lázně založené na polyfosforečnanech (*Čupr 1972*), například na hexametafosfátu sodném s přísadou vápenaté soli. Ty se vyznačují tím, že anion  $\text{CaPO}_4^-$  potřebný ke vzniku amorfních fosfátů (například na železu) vzniká v intermolekulárním štěpení krajních členů polyfosfátu s obsahem vápníku, vázaného na hydroxylové skupiny, při zkrácení polyfosforečnanového řetězce. Za vhodné koncentrace kationtu  $\text{Ca}^{2+}$  se v něm obnovuje možnost odštěpení aniontu  $\text{CaPO}_4^-$ . Tato možnost je nespornou výhodou pro úpravu archeologických nebo muzejních želez, neboť na nich v hexametafosfátových lázních narůstají povlaky velmi zvolna, a tím i v žádoucí celistvosti při dokonalém zakotvení v ošetřovaném kovovém základě. Uvažované amorfní fosfáty se s ohledem na svou nepatrnou tloušťku projevují interferenčním zabarvením různých odstínů, zvláště po zásahu vzdušného nebo vázaného kyslíku za uplatnění třetího valenčního elektronu atomu železa. Vytvářejí řetězce



obdobně jako je tomu při tanátování (*Čupr—Pelikán 1966*), nebo také u některých inhibičních vrstev.

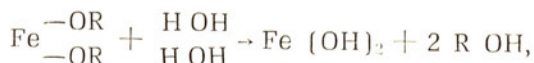


# XIII. Podrezavění a podrůstání konverzních povlaků

Nynější zlepšování přípravy a výroby konzervačních hmot, podporované účelně zaměřeným, rozsáhlým výzkumem vedlo k četným dobře vyhovujícím materiálům. Přestože tyto moderní konzervační hmoty splňují soudobé požadavky na chování ochranných systémů na kovovém povrchu, bylo by podle dosavadních zkušeností přinejmenším nevhodné přehlížet jeho chemickou úpravu, neboť tato podstatně přispívá k zachování a zdůraznění výhodných vlastností konzervačních hmot, potřebných k prodloužení trvanlivosti celkové ochrany. Povrchové úpravy kovů tedy nepozbyly na svém významu. Jsou to předně konverzní povlaky, z nichž za nejdůležitější a nejpoužívanější pro úpravu železných kovů lze pokládat dobře propracovanou fosfatizaci. Proto jsou naše další úvahy zaměřeny na fosfátové povlaky, i když se mohou uplatnit také pro povrchy železných kovů, upravených například tanátováním nebo chromátováním, event. pasivací za vzniku oxidických substancí nebo za použití inhibičních protikorozních prostředků (Čupr—Pleva 1971).

Důležitost a účelnost fosfátových vrstev pod konzervační úpravou jsou nesporné, zvláště při jejich soudobém zdokonalení. Usiluje se předně o zvýšení korozní odolnosti a snížení pórovitosti za zdokonalení soudržnosti a zakotvení v kovovém základě. Dále je tu snaha o zvětšení přilnavosti konzervačních a impregnačních prostředků k fosfátovým vrstvám, a tím potlačení možnosti podrezavění docílených ochranných systémů (Čupr—Pleva 1971).

Při posuzování účinnosti konverzních úprav povrchu železných kovů před nanášením konzervačních a jiných hmot může se vyskytnout otázka, kdy a proč se prodlouží trvanlivost pořízených ochranných systémů ve srovnání s případy nanášení týchž hmot na dokonale očištěný kovový povrch bez jakékoliv další konverzní úpravy. Odpověď na tuto otázku souvisí předně s možností podrezavění konzervačních nebo i nátěrových systémů působením vlhkosti na kovový podklad za současného účinku vzdušného kyslíku, popřípadě i vázaného kyslíku, například v pronikající vodě. Podrezavění fosfátových vrstev zakotvených v povrchu železných kovů začíná narušováním vazeb mezi atomiontem v kovové mříži a atomy kyslíku hydroxylových skupin aniontů kyseliny fosforečné. Dojde k adici vody podle reakčního schématu



v němž



Jde o poutání vodíkových iontů na volné elektronové páry zmíněných atomů kyslíku, jímž se naruší původní vazby mezi atomy železa a kyslíku a vznikne hydroxid železnatý, prodělávající další chemické změny na rez. Zmenšení nebo potlačení této adice vodíkových iontů na náležitou míru má současně za následek ztížené podrezávání fosfátových vrstev uskutečněných na povrchu železných kovů. Toho se dá docílit substitucí aniontu kyseliny fosforečné, vedoucí k příznivým změnám elektronové hustoty v uvažovaném atomu kyslíku, bez újmy na aniontové povaze výsledného derivátu. Je ovšem také možné, že uvažovaná substituce vede k méně rozpustným fosforečnanům a k jejich výraznějším zakotvení v kovovém povrchu.

Na rozhraní kov — konzervační hmota podrezávání začíná v běžných atmosférách reakcí



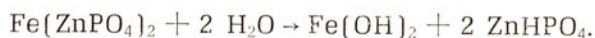
vyvolanou chemisorpcí na obnaženém povrchu kovu, nebo reakcí



v podmínkách postačující koncentrace hydroxylových aniontů. Na uvedené anodické reakce, vyžadující průběh příslušného depolarizačního děje, tj. spotřebu uvolněných elektronů, navazují chemické reakce; předně oxidace hydroxidu železnatého na oxidodihydroxidickou substanci



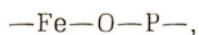
přecházející dalšími změnami v rez. V systému kov — fosfát — konzervační hmota je korozní napadení, resp. výše zmíněné podrezávání vázáno na rozpad vazby mezi kovem a fosfátovou vrstvou, bez ohledu na to, zda jde o amorfni nebo krystalické povlaky. To lze opsat celkovou reakcí



V tomto případě vzniká hydroxid železnatý podléhající výše uvedeným změnám, až když vlhkost pronikne nejen konzervační hmotou, nýbrž také fosfátovou vrstvou ke kovovému základu.

Podstatný rozdíl je i v tom, že na obnaženém povrchu hydroxid železnatý vzniká působením vody na atomy železa, kdežto u fosfátovaného povrchu je hydroxid železnatý aspoň na počátku podrezávání reakční zplodinou hydrolytického rozkladu fosfátu, zakotveného v kovovém podkladě, tedy za podmínky, že atomion železa v uvažovaném

fosfátu je v působnosti mřížkových sil kovu. S ohledem na vazbu mezi zmíněným atomiontem a komplexním aniontem  $\text{ZnPO}_4^-$  prostřednictvím atomu kyslíku, tudíž s ohledem na vazby



lze předpokládat, že výše naznačený hydrolytický rozklad fosfátu zakotveného v kovovém podkladě, vedoucí k nežádoucímu vzniku hydroxidu železnatého, je značně ztížen ve srovnání s jeho vznikem na obnaženém kovu zásahem chemisorbovaných molekul vody.

Dá se tedy říci, že podrezavění fosfátových vrstev ošetřených konzervací probíhá mnohem pomaleji než probíhá za stejných podmínek podrezavění i dokonale čistého podkladu, upraveného přímo konzervační nebo nátěrovou hmotou bez předcházející fosfatizační úpravy. To je v plném souladu s dosavadními zkušenostmi, pokud ovšem fosfatizace na upravovaném povrchu byla řádně provedena. Výrazné zlepšení odolnosti konzervačních systémů se může projevit zvláště tehdy, je-li fosfátová vrstva vhodně upravena impregnačními substancemi, jež ji činí hydrofobní, popřípadě nepropustnou pro vlhkost na dobu závislou na jakosti použitého impregnačního prostředku (*Kamarýtová 1975*).



## XIV. Měděné a bronzové nálezy

Zvláštní pozornosti zasluhuje ošetření nebo konzervování bronzových nálezů v rozličném stavu zachovalosti. Při něm se uplatňují různé snahy, buď se zřetelem na výchozí stav ošetřovaného předmětu, nebo podle očekávaného výsledného stavu. Dá se snadno zdůraznit, že rozhodující je očekávaný výsledný stav ošetřeného povrchu, jehož posouzení výrazně spoluzasahuje již do volby upravovacího postupu.

Jistě vzácným případem jsou bronzové předměty se vzhlednou a dokonale vyhovující patinou, od níž se dá očekávat, že nepodlehne dalším změnám při zvoleném způsobu uložení a vystavení. Početnější skupina bronzových předmětů vykazuje na jinak dobře patinovaném povrchu podezřelá místa, jež postupem času mohou ohrožovat své okolí nežádoucími chemickými a jinými změnami. U takových předmětů restaurátor stojí před problémem, jak odstranit zmíněná aktivní místa bez narušení zdravé a vyhovující části patiny. Velkou skupinu tvoří bronzové nálezy s nevzhlednou a nestálou patinou, již je záhodno odstranit, jestliže to dovolí odkrytí kovového jádra, nebo ji aspoň podrobit stabilizační úpravě, zaručující dostatečnou trvanlivost zbylé patiny, popřípadě i její krusty.

K provedení záchranných úprav navržených v předcházejících odstavcích má restaurátor, zvláště ve třetí skupině, možnost volby mechanických, chemických, resp. elektrochemických či elektrolytických postupů, k nimž však musí přistupovat vždy uvážlivě, po účelných předběžných zkouškách, cílících například ke stanovení tloušťky patinové vrstvy.

Přestože je možné bronz pokládat za poměrně odolný materiál, v atmosférických podmínkách je v každém případě žádoucí jeho povrch přiměřeně upravit a chránit, čímž se současně docílí přirozeného vzhledu. Nově odlité nebo dokonale očištěné bronzové předměty se doporučuje opatřit ochrannými povlaky: vhodnými oleji a vosky nebo účelně volenými, většinou umělými pryskyřicemi. Jejich povlaky jsou velmi trvanlivé, zvláště na čistém, přiměřeně zdrsněném povrchu bronzových plastik. Méně se osvědčují k úpravě patiny nebo povrchu zčernalého vlivem prachu a sazí. K uvedeným konzervačním prostředkům patří akrylové nebo alkydové pryskyřice, a dále epoxidové a silikonové pryskyřice. Používá se také polyester, polyvinylchlorid nebo polyvinylacetát apod.

Bronzové plastiky se dělí podle stupně zachovalosti povrchu na několik skupin. Kromě nově pořízených odlitků mohou to být předměty

s původním povrchem až na některé fyzikálně chemické změny poměrně zachovalým, nebo nálezy uložené v půdě, resp. v jiných agresivních prostředích, které jsou převážně pokryty patinou díky bohatému obsahu mědi. Přitom může jít o její ušlechtilou vzhlednou formu, nebo v mnohých případech naopak o tzv. divokou patinu čili rognu, většinou nežádoucího vzhledu.

Je zřejmé, že uskutečňování záchranné úpravy bronzových předmětů a nálezů závisí na daném stavu ošetřovaného povrchu. Účelnou metodou musí konzervátorský odborník zvolit až po předchozím uvážlivě provedeném ohledání ošetřovaného předmětu nebo nálezu. Nelze se tu však řídit jen jejich celkovým vzhledem. Pro zamýšlené konzervační úpravy je nutné znát, jak došlo ke koroznímu narušení, například do jaké hloubky použitého kovového materiálu atp. Často se vyplatí jednoduché chemické nebo mechanické analýzy odstraňované nebo upravované krusty, ulpělé na povrchu nálezu. Stěžejní otázkou tu je a zůstává, má-li se doporučovaným záchranným úkonem dosáhnout původního kovového povrchu. To lze sotva očekávat u nálezů s patinou nepřiměřené tloušťky, jež narůstala na úkor kovového základu. Její odstranění chemickou cestou vede vždy k hrubému povrchu. Nepříznivý dojem lze jen v ojedinělých případech odstranit dalšími povrchovými úpravami, ať již mechanickými nebo chemickými.

Při úpravách korozně napadené mosazi je nutné přihlížet k její menší chemické odolnosti, například ve srovnání s bronzem. Korozní zplodiny mosazi jsou převážně směsí měďenky a bílé rzi, s vlastnostmi závislými na poměru obou složek. Při jejich záměrném odstraňování se musí postupovat velmi obezřetně, aby se nepoškodil kovový základ s ohledem na rozpustnost zinku v kyselých nebo zásaditých roztocích. Proto musí jít o prostředek osvědčující se v neutrálním nebo mírně zásaditém prostředí. Nicméně to musí být prostředek s agresivitou postačující k rozpouštění korozních zplodin, nesmí se však projevit elektrochemicky na obnaženém nebo obnažovaném povrchu jeho trvalým rozpouštěním. Vhodné je použití lázně založené na etylendiamintetraoctové kyselině. Osvědčuje se také vhodně zalkalizovaná lázeň, obsahující v náležitém množství tanin nebo gallovou kyselinu a dithioničitan sodný. V těchto lázních, působících pomalu, se použité složky uplatňují také jako inhibitory.



## XV. Olověné a cínové nálezy

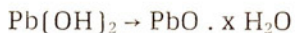
### Olovo

Olova, resp. jeho slitiny s cínem bylo v dávných dobách používáno ke zhotovení drobných předmětů, jež v nynějších archeologických nálezech jsou zkorodovány často až na nepatrné nevzhledné zbytky. Avšak i tak je nutné se věnovat podrobněji nastalému rozrušení olova, aby se zachovalé archeologické nálezy podrobily účelné úpravě a ochraně.

Počátek koroze olova je dán rozkladem chemisorbovaných molekul vody podle reakčního schématu



Jde o vznik hydroxidu olovnatého  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , jenž zůstává zakotven v kovovém podkladě. Současně uvolňovaný vodík přechází do reakčního prostředí, v němž může být spotřebován například oxidací kyslíkem. Postupuje-li uvažovaný rozklad malou rychlostí, pak se na povrchu čistého olova vytváří souvislá vrstva hydroxidu olovnatého, jež po přiměřeném zesílení chrání olovo před dalším narušováním i tehdy, jestliže hydroxid olovnatý částečnou dehydratací



přechází v kysličník olovnatý s odstupňovaným obsahem vody  $0 < x < 1$ . Za přítomnosti kyslíku dojde uplatněním dalších dvou elektronů atomu olova k reakci



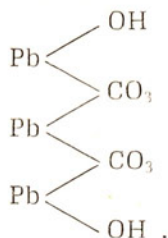
Oxidohydroxidická substance čtyřmocného olova přechází ztrátou vody v jeho kysličník  $\text{PbO}_2$  (popřípadě s určitým obsahem vody). Oba kysličníky olova mohou vytvářet příměs výše zmíněné ochranné vrstvy hydroxidu olovnatého, pokud se naznačenou dehydratací, resp. oxidací nenaruší jeho zakotvení v kovovém základě. To platí o půdní korozi olova i o jeho korozi za atmosférických podmínek, jestliže se při ní na jeho povrchu uplatňuje známá vlhkostní vrstvička.

Hydroxid olovnatý ve zmíněné vrstvě může být zčásti přeměňován zásahem kyseliny uhličitě na stálý uhličitán olovnatý  $\text{PbCO}_3$ , vyskytující se v přírodě jako minerál cerussit. Přitom se nevyklučuje ani současný vznik hydrocerussitu úhrnného vzorce



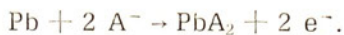
s pravděpodobnou strukturou



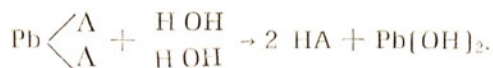


Ke tvorbě uvedených uhličitanů může dojít také v rámci anodických reakcí, v nichž soutěží anionty  $\text{OH}^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$ , jde-li o přiměřeně alkalické reakční prostředí. Tak je tomu v atmosférách bez agresivních složek, například kysličníku siřičitého nebo chlorovodíku, jež by narušovaly mechanickou pevnost vrstvy vznikem drobných siřičitanů a chloridů, a tím také souvislost a zakotvení vrstev zásaditých uhličitanů olovnatých. V atmosférách zamořených uvedenými agresivními složkami postupuje koroze olova až ke tvorbě vrstev, jež při své dostatečné tloušťce mohou zastavit další korozní narušování olova, zvláště když jsou stmeleny síranem olovnatým vzniklým oxidací siřičitanu. Příznivý účinek na souvislost ochranných vrstev vznikajících na olovu může mít sirovodík, zaručující vznik stálého siřníku olovnatého, vyskytujícího se v přírodě jako stálý galenit. Odtud černošedé barvy starých korozních zplodin olova v atmosféře, popřípadě také v mírně působících půdách.

Jiné reakční poměry jsou v prostředích s postačujícím obsahem aniontu  $\text{A}^-$ , jímž se na povrchu kovové mřížky olova uskutečňuje anodická reakce



Je-li vznikající substance  $\text{PbA}_2$  snadno rozpustná, přechází do reakčního prostředí za obnažování povrchu olova, na němž pokračuje rozpouštění, resp. koroze olova za účasti aniontů, obnovujících se disociací anodické substance  $\text{PbA}_2$ . Naznačené rozrušování olova pokračuje rychlostí závislou na povaze a vlastnostech reakčních prostředí. Dochází k tomu v případě aniontů  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  nebo aniontů některých organických kyselin (octové, gallové apod.), pokud je uvažovaná olovnatá sůl rozpustná v reakčním prostředí. Za omezeného rozpouštění zůstává na povrchu kovu její vrstva popřípadě zakotvena v kovovém základě. Nejde však o její trvalou existenci, neboť olovnaté soli podléhají zásahem vody hydrolytickému rozkladu celkovou reakcí



Příkladem může být reakce



Uvedenými hydrolytickými reakcemi se uvolňují kationty  $\text{Pb}^{2+}$ , které z elektrostatických důvodů přecházejí z mřížky do přilehlého roztoku,

nebo se aspoň vymaňují z působnosti jejich sil. Jde tu o heterogenní reakci bez projevu mřížkových sil kovového základu. Proto se asociace



uskuteční mimo kovovou mříž, tudíž bez výše uvažovaného zakotvení, resp. spojení s kovovým základem. Ani vznikající vrstva hydroxidu olovnatého nemůže být s kovem spojena, nebo aspoň ne tak výrazně, jako tomu je při jejím vzniku vpředu naznačeným rozkladem chemisorbovaných molekul vody, nebo za přítomnosti aniontu  $\text{OH}^-$  anodickou reakcí



Ta svým průběhem zabezpečuje zakotvení vznikajícího hydroxidu olovnatého. Přitom za určitých reakčních podmínek může dojít k soutěži mezi anionty  $\text{A}^-$  a  $\text{OH}^-$ , a proto i k tvorbě vrstev hydroxidu olovnatého s odstupňovaným zakotvením v kovovém podkladě.

Uvedené reakční možnosti jsou v plném souladu se známými zkušenostmi s korozí olova, jimiž se souhrnně budeme zabývat dále. Ve vlhkém, avšak jinak čistém prostředí se olovo pokrývá souvislou ochrannou vrstvou, složenou z kysličníku do jisté míry hydratovaného, nebo obdobnou vrstvou uhličitanu, jestliže zmíněné prostředí obsahuje přiměřené množství kysličníku uhličitého. Přitom tyto vrstvy neutrpí na svých ochranných vlastnostech ani v prostředí zamořeném například sirovodíkem. Olovo je velmi citlivé na přítomnost některých organických kyselin, zejména octové a gallové, vstupujících do reakčního prostředí vyluhováním dřeva. Nebezpečný je také lidský pot s obsahem kyseliny máselné. V půdě olovo přechází v zásaditý uhličitán s příměsí kysličníku olova, vytvářející porézní vrstvy s malou mechanickou pevností, takže koroze pod nimi pokračuje, pokud jsou pro ni příslušné podmínky v úložném prostředí. Korozní rozpad je podstatně urychlován zvýšeným obsahem kysličníku uhličitého nebo solí, resp. jejich anionty, z nichž nejpohyblivější, a tím také nejúčinnější jsou chloridové ionty. Děje se tak za zvětšování objemu korozních zplodin a často za jejich rozpraskání a drobení, vedoucího k rozrušení původních povrchových podrobností. Na olověných nálezích se vyskytují většinou měkké nebo drobné uhličitánové vrstvy bělavé nebo šedé barvy. Řídké jsou zažloutlé vrstvy se značnou mechanickou pevností a chemickou odolností, jež se s povrchu nálezů nesnadno odstraňují.

Záchrana a úprava olověných nálezů se řídí především mírou jejich narušení, a proto neexistuje jednotný postup. Vždy se však musí nejprve provést prohlídka ošetřovaných předmětů; při ní se snažíme zjistit jejich stav, aby například provedenou úpravou nebyly ochuzeny o to, co je na nich cenné. Zastaralé vrstvy na olovu se odstraňují většinou chemickou cestou (Mazanetz 1960). K tomu se doporučuje koncentrovaná kyselina chlorovodíková neutralizovaná zinkem, až ustane vývin



plynného vodíku. Tím se připraví okyselený roztok komplexních solí zinečnatých, disociujících například podle schématu



Jde tedy o reakční prostředí, v němž do rozpouštění uhličitanových nebo jiných vrstev zasahují vodíkové ionty za vzniku dvojmocných kationtů olova. Následuje jejich rovnovážná výměna

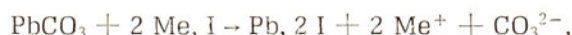


za tvorby rozpustných komplexních olovnatých solí. Je pochopitelné, že obnažený kovový základ je při tom ohrožován rozpouštěcí reakcí

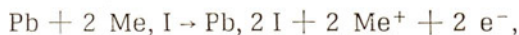


uskutečňovanou v rámci chemisorpčních rozkladů a urychlovanou zařazením dvojmocných kationtů do výše zmíněné výměnné reakce. To nabádá k opatrnosti při provádění uvažovaného postupu, zahrnujícího důkladný oplach ošetřených předmětů, aby zbytky reakčních složek nebyly příčinou znehodnocení docíleného čistého kovového povrchu.

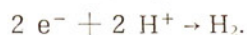
K odstranění tenkých uhličitanových vrstev pevně lpících k olověnému základu se doporučuje (*Plenderieith 1966*) použít postupu založeného na účinku iontoměničů: při vyhovující zrnitosti je jimi ošetřovaný předmět ve vhodné nádobě ze všech stran obsypán za převrstvení horkou destilovanou vodou. Její zvýšená teplota urychluje rozpouštění uhličitanu. Kationty dvojmocného olova vznikající disociací uhličitanu olovnatého jsou spotřebovány výměnnou reakcí za kation použitého iontoměniče. Při obnavování reakčního prostředí se dosáhne dokonalého obnažení kovového povrchu. Reakce však musí být kontrolována, neboť jinak dojde zásahem chemisorpce ke vzniku hydroxidu olovnatého a k jeho rozpouštění za současného narušování olověného podkladu, a tím i k rozrušování jeho povrchových podrobností. Jde o reakci



v níž Me, I je symbol použitého iontoměniče s jednomocným kationtem  $\text{Me}^+$  a Pb, 2 I symbol zplodiny uvažované kationtové výměny. Po odstranění uhličitanové vrstvy může dojít k reakci



jsou-li podmínky pro depolarizaci, například

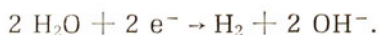


Je patrné, že úspěchu se docílí u uhličitanových vrstev, jejichž rozpustnost v daném reakčním prostředí je výraznější, než je snaha obnaženého nebo obnažovaného olova přecházet do něj jako dvojmocné kationty nebo jako soli, vlivem prostředí rozpustnější než odstraňovaný uhličitan olovnatý. Tak může dojít ke vzniku hydroxidu olovnatého v použité vodě v rámci rozkladu chemisorbovaných molekul vody. Takové



možnosti nelze pokusně potlačit v iontoměničovém zařízení, a proto nezbyvá než bedlivá a neustálá kontrola uvažovaného postupu, zvláště u vzácných nálezů, popřípadě za přispění místních mechanických úkonů.

Obdobné nebezpečné narušení olověného podkladu brozí při elektrolytickém odstraňování uhličitanových vrstev, při němž se ošetřovaný předmět s uhličitanovou vrstvou zapojuje do vhodného roztoku jako katoda. Pokud je tato vrstva ohmicky nevodivá, zásah stejnosměrného proudu vede k elektrochemickým reakcím na rozhraní olova se zmíněnou vrstvou. Jde o katodický rozklad vody pronikající ke kovovému základu reakcí



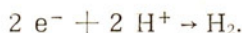
Vznikající vodík odtrhává částice vrstvy, čímž napomáhá jejímu rozpuštění za současné spotřeby hydroxylových iontů neutralizační reakcí



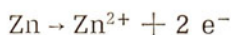
Jde tedy vlastně o celkovou reakci



Po odstranění uhličitanové vrstvy na obnaženém kovovém povrchu vzniká zásahem chemisorpce vody vrstva hydroxidu olovnatého, jež je odstraňována podobně, jako to bylo výše vyloženo u uhličitanové vrstvy, tedy za možnosti narušování kovového základu. Elektrolytické prostředí nesmí být vůči olovu reaktivnější, proto se doporučuje (Mazanetz 1960) použít zředěný roztok octanu sodného, nikoliv například roztok hydroxidu sodného, v němž dochází na povrchu obnažovaného olova ke vzniku hydroxidu olovnatého reakcemi



Podobné poměry se mohou vyskytnout také u doporučovaného postupu, při němž se ošetřovaný předmět ukládá do zředěného roztoku kyseliny dusičné a obklopuje se zinkovými ostružky nebo hoblinami, takže tu zastává při dotyku s předmětem úlohu anody, poskytující svým rozpuštěním, resp. reakcí

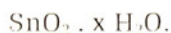


elektrony ke katodickému, často nežádoucímu vývinu vodíku pod vrstvou uhličitanu nebo hydroxidu.

## Cín

Přestože cín patří vedle olova k nejstarším kovům, je čistý cín v archeologických nálezích poměrně vzácný. To lze přičíst předně tomu,

že z něho bylo vyráběno málo užitkových předmětů a že cín v půdě podléhá rychlé korozi, vedoucí k jeho úplné přeměně na rozpadající se nebo rozptýlující se korozní zplodiny. Ty jsou ve své podstatě hydratovaným kysličníkem cíničitým obecného vzorce



Obsah vody kolísá podle složení půdy, resp. podle vlastností reakčního prostředí. Na rozdíl od koroze cínu v běžných atmosférách, jejichž účinek vede převážně k vrstvám kysličníku cínatého, nebo ve vlhčích atmosférách k jeho mírně hydratované formě se sklonem přecházet v kysličník cíničitý, jenž jako nejstálejší oxidační zplodina se v přírodě nachází jako cassiterit, resp. hydrocassiterit či varlamoffit.

Počátkem koroze cínu je rozklad chemisorbovaných molekul vody, podobně jako u olova. To lze vysvětlit obdobou v elektronové konfiguraci, jež u obou kovů připouští uplatnění dvou elektronů v elektrochemických reakcích. V našem případě je to vznik málo rozpustných nižších hydroxidů, jež mohou zásahem kyslíku, ať volného, nebo vázaného, přejít ve vyšší kysličníky. Významnou úlohu v korozi cínu mají hydrolytické a hydratační rozklady, uskutečňující se obdobně jako u olova.

Korozní odolnost cínu je výrazně určována chemickou stálostí příslušných zplodin, například kyseliny metacíničité. Mimoto tyto zplodiny nenarůstají za tak velkých objemových změn, jako je tomu u korozních přeměn olova. Proto korozní zplodiny cínu vykazují obvykle mechanickou pevnost postačující k zachování povrchových podrobností na archeologických nálezích, i když prodělaly prakticky úplnou korozní přeměnu.

Černá barva povrchu cínových předmětů se přičítá sirníkům cínu vznikajícím v prostředí s obsahem sirovodíku. Dají se odstranit účinkem koncentrované kyseliny chlorovodíkové, pokud je to vůbec zapotřebí. Starověký cín měl často příměs mědi, jež se po jeho dlouhodobém uložení projevila zelenavým zbarvením korozních zplodin. Archeologické druhy cínu obsahovaly vždy olovo, jehož kysličníky, jako příměsí oxidických vrstev cínu, jsou příčinou vyhledávaného vzhledu starobyklých cínových předmětů.

Bronzové předměty byly v antické době často pocínovány, avšak málokdy jsou nacházeny v původním stavu, neboť korozní zplodiny cínu se odpoutávaly, když bronzový podklad přecházel v patinu. Nicméně i na takových předmětech lze odkrýt zbytky cínového povlaku, jestliže byly ošetřeny elektrolytickou cestou nebo známou elektrochemickou cestou, využívající zinku jako anody.

Povrch cínových předmětů v půdě nebo za nepříznivých atmosférických podmínek často zdrsněl a pokryl se bradavkovitými útvary. Tyto bývají obvykle mechanicky i chemicky odolnější než kovový cín, což lze připsat obsahu inertní kyseliny metacíničité. Tato známá skutečnost podstatně ztěžuje úpravu nálezů a vyžaduje nemalou obezřetnost

konzervátora nebo restaurátora jak při mechanickém čištění nálezu, například kartáčováním v mýdelném roztoku, tak také při chemických úpravách například v roztocích kyseliny chlorovodíkové náležitě koncentrace, popřípadě za zásahu stejnosměrného proudu, jehož účelem je redukce kyseliny metacíníčitě na formu rozpustnější v kyselém prostředí. Přitom se pravděpodobně uskutečňuje depolymerizace. Obdobný účinek má elektrolytická úprava ve zředěném roztoku hydroxidu sodného, při níž je upravovaný předmět zapojen rovněž jako katoda.

Podobně jako u olova dochází k narušování spojení mezi kovem a vrstvou zásahem katodicky vylučovaného vodíku. Použitý proud nerozpouští obnažovaný kov, protože katodickou polarizací se na něm uskutečňuje spíše vylučování vodíku rozkladem chemisorbovaných molekul vody, aniž by v něm měly účast atomionty cínu v obnažené mřížce.

Jak známo, podléhá cín za nepříznivých podmínek alotropickým změnám, označovaným ne právě vhodně jako cínový mor. V poslední době se ukazuje, že k němu dochází jen v ojedinělých případech a že často pozorované hluboké rozpory lze připsat spíše korozi cínu samotné, nebo doplňované alotropickými změnami. Takové případy se velmi obtížně vysvětlují a navíc přesahují rámec této studie.



## XVI. Konzervace povrchů kovů

Konzervační systém má vykazovat ochranu na podkladě minimální propustnosti vody a jejích par, resp. kyslíku. Potřebná stálost a odolnost použité konzervační hmoty vyplývá z náležité formulace, při níž se přihlíží jak k výběru jednotlivých složek, tak také k jejich osvědčenému poměru. Mimoto se u konzervačních hmot poslední dobou snažíme využít příznivých chemických a elektrochemických účinků protikorozních přísad, jež působí inhibičně na povrchu kovu nebo stabilizují rez zbylou na něm po mechanických úpravách za současného zpomalení nebo potlačení všech korozních a jiných nežádoucích reakcí.

Z běžných prostředků, jež se u nás užívají, jmenujme vosk KRNB, resp. jeho emulzi v benzínu. (*Trešl 1966*). Základními složkami KRNB jsou mikrokrytalický vosk a kovové mýdlo nafténových kyselin působících jako inhibitor koroze. Lze jej nanášet stříkáním nebo natíráním. Vzniklý povlak je průhledný a má velmi značnou ochrannou účinnost. Obdobné konzervační vosky mají dnes nemalý význam pro závěrečné úpravy povrchů železných nebo jiných kovů, ať již po chemickém nebo mechanickém ošetření, například po zdárném fosfátování a tanátování. Pro hrubé konzervační úkony mohou být prospěšné stabilní voskové emulze asfaltu, parafinových látek apod., nanášené ve vrstvách v dostatečné tloušťce.

Ke konzervačním hmotám lze přiřadit přípravek Silivosk (*Maroušek 1963*). Jde o protikorozní prostředek pro kovové předměty s povrchovou úpravou nebo i bez ní. Je to v podstatě směs parafínu, ceresínu a polyetylénu s přísadou stearanu hlinitého. Ten zastává úlohu inhibitoru, zřejmě svou dokonalou přilnavostí ke kovovému základu, na němž se pak nemůže uplatnit chemisorpce vody, kdyby přece jen pronikla nosnou vrstvou parafínu a ceresínu. Náležitá příměs silikonového oleje zabezpečuje hydrofobnost ochranného kovového vosku. Po nanesení na kovový povrch a po odpaření rozpustidla poskytuje Silivosk téměř průhledný povlak s výraznými antikorozními vlastnostmi i ve srovnání s ropnými konzervačními vazelinami. Obdobně se osvědčuje konzervační prostředek Kortam (Stabilizátor rzi Kortam PK 1969) s filmotvornou a inhibiční složkou, popřípadě také se silikonovou složkou. V poslední době je to také konzervační prostředek Revax.

V laboratořích Národního Muzea v Praze se Silivosk osvědčil také při konzervaci dřeva (*Matějková 1968*). To má pro naše účely význam při konzervování kovových předmětů, od nichž nelze oddělit dřevěné části. K témuž účelu se hodí polyetylen glykol, dodržíme-li ovšem kon-

zervační postup, uskutečňovaný v Archeologickém ústavu v Brně, resp. na jeho pracovišti v Mikulčicích.

Důležité je připomenout, že roztok konzervačního vosku vykazuje schopnost vytěšňovat vodu z mokrých kovových povrchů. Při stříkání nebo natírání výrobků dojde k odlučování vody, a proto konzervační vosk nanesený na vlhký povrch má prakticky stejné ochranné vlastnosti jako při nanešení na suchý povrch. Při máčení výrobků nedochází k odlučování vody, nýbrž k její emulgaci, takže roztok vosku se postupně znehodnocuje. Proto je lépe nanášet roztok vosku štětcem nebo postříkem. Nevyhovující ochranný voskový povlak lze z povrchu odstranit běžnými organickými rozpustidly, například benzinem. Uvedené konzervační prostředky jsou určeny pro ošetření kovových povrchů, jejich složení však připouští také použití k úpravě konverzních povlaků.

Obdobné požadavky jako na konzervační hmoty jsou kladeny také na nátěrové hmoty (*Čupr 1969*), i když tyto ve srovnání s konzervačními hmotami přicházejí v úvahu v konzervátorských a restaurátorských úkonech řídčeji.

O korozi železných kovů pod konzervační ochranou, pokud je ve své podstatě obdobná atmosférické korozi za daných podmínek, lze s velkou pravděpodobností připustit, že probíhá v dílčích reakcích (*Čupr—Págo 1974*). Počáteční reakce vede ke tvorbě hydroxidu železnatého uplatněním chemisorpce molekul vody na obnaženém povrchu kovu, popřípadě uplatněním hydroxylových iontů. Další, rozhodující reakce vyvolává vzdušný kyslík. Vedou k tvorbě oxidohydroxidických substancí, jejichž hydroxylové skupiny podléhají deprotonizaci, tj. odštěpování vodíkových iontů. Je patrné, že takto vznikající korozní zplodiny narušují spoj mezi kovem a nátěrovou nebo konzervační hmotou, čímž vážně znehodnocují jejich ochranné systémy.

Z naznačeného reakčního mechanismu je patrné, že potlačení rzi je možné očekávat od vhodného inhibitoru, jehož účinkem se omezí chemisorpce molekul vody na obnažené korozní mřížce. I když hydroxylové ionty samy o sobě působí jako výrazný inhibitor, není tento zásah vhodný za přístupu vzdušného kyslíku, vedoucího k tvorbě oxidohydroxidické substance jako další korozní zplodiny.

Zbývá proto zásah, jenž znemožní výše zmíněnou deprotonizaci, tedy zásah, jímž se docílí stabilizace oxidohydroxidické substance vhodnou chemickou přeměnou při zachování jejího zakotvení v kovovém základě. Stabilizační úpravou oxidohydroxidické vrstvy se současně sleduje její zesílení do té míry, že se účinně potlačí přístup vody a kyslíku ke kovovému podkladu, který byl příčinou počátku koroze železa nebo, s určitými obměnami, také jiných kovů.

Stabilizační účinek inhibičních přísad spočívá v častých případech v adiční reakci s hydroxylovou skupinou oxidohydroxidické substance, znemožňující odštěpování vodíku, a tím i odlučování korozních zplodin z kovového povrchu. (*Čupr—Págo 1974*).



Dosavadní zkušenosti ukazují, že dobré konzervační oleje, popřípadě vazeliny, zastanou úlohu dočasné ochrany upravených kovových povrchů. Tím spíše vyhovují s přísadou vhodně volených inhibitorů. Se zahraničními výrobky s úspěchem soutěží konzervační olej Konkor s inhibiční přísadou Idazol, jejíž hlavní složkou jsou deriváty imidazolu a imidazolinu (*Pivoňka 1968*).

V konzervátorské praxi se často doporučují k ochraně upravených kovových povrchů různé průsvitné nebo jiné vhodné laky. Jde jistě o dlouhodobé ochrany, ne vždy však postačující s ohledem na to, že jejich filmy časem ztrácejí vlivem atmosféry svou potřebnou vláčnost. Mohou totiž vznikat mikrokapilární trhliny, jimiž prostupuje vlhkost ke kovovému základu. Ten pak může být narušován známou filigránovou korozí (*Čupr—Pelikán 1966*).

Upravený povrch kovu a jeho dodatečná ochrana představují ve většině případů velmi složitý systém. Jeho korozní nebo elektrochemické chování často lze jen obtížně předvídat, takže tu mohou rozhodnout jen přímé vystavovací zkoušky ve vhodně voleném prostředí. Důležitá v tomto ohledu je jeho vlhkost, ježto elektrochemické a korozní reakce probíhají jen v elektrolytickém prostředí. Ke zkušebním úkonům se dá výhodně použít vlhkostní komory (Vlhkostní komora podle ČSN 038 131 - firemní literatura). V ní jsou vzorky trvale vystaveny účinku kondenzujících vodních par při teplotě 35 °C. Snadné je pozorování všech nastalých změn, jež vyniknou zvláště po vysušení a za využití vhodného optického nebo i jiného zařízení.



## XVII. Barvení kovových povrchů

K chemickým nebo elektrochemickým, popřípadě mechanickým úpravám kovových povrchů náleží také jejich zušlechťování. Leštění nebo černění (Čupr 1974) a v neposlední řadě také barvení kovů (Čupr—Pleva 1975) zasluhují naši pozornosti již z toho důvodu, že vhodně přispívají ke znalostem obecného chování kovů.

Při zmíněných úkonech se musí přihlížet nejen k běžným požadavkům na stálost a trvanlivost ochranných úprav, nýbrž také k jejich celkovému vzhledu. Tyto zušlechťovací úkony mohou dnes poměrně často přijít v úvahu při konzervování a restaurování muzejních předmětů nebo při úpravě archeologických nálezů. Jsou náročnější než mnohé úpravy, zacílené například na žádoucí korozní odolnost nebo na vytváření povlaků a vrstev s nějakou funkční úlohou. Vyvozované barevné nebo zbarvené substance, zaručující při své chemické stálosti barevný tón nebo odstín úpravy, musí předně s jistotou splňovat podmínku svého dokonalého spojení s kovovým základem, resp. s jeho mřížkou.

V naší studii, jež si pro obsáhlost oboru barvení nečiní nárok na úplnost, není možné probírat všechny pracovní náměty. Pro předpokládaný účel je stačí rozdělit do jednotlivých skupin a k nim připojit dnešní poznatky, týkající se předně nástinu chemické a elektrochemické podstaty jejich reakčních mechanismů. V našem pojednání pomíjíme samoučelné leštění povrchů. Upozorňujeme spíše na známou a často využívanou zkušenost, že při vhodně voleném způsobu moření nebo odrezování, resp. odstraňování korozních zplodin lze současně docílit i lesklých kovových povrchů.

Způsoby barvení kovových povrchů je pro náš účel vhodné rozdělit na:

a) Vytváření barevné substance využitím výsledků anodických reakcí.

b) Vyvození nosné barevné vrstvy zakotvené v kovovém základě, jež se přibarvuje vhodným postupem.

c) Nanášení účelně připravené zasýchající barevné substance.

V případě potřeby lze na ošetřovaném povrchu zajistit kovové vrstvy, jež se dají jednoduše upravit některým výše uvedeným způsobem úspěšněji než samotný výchozí kovový základ.

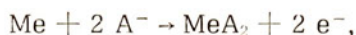
V uvažovaných barvicích postupech rozhoduje rychlost vznikání barevných reakčních složek. Jejich rychlý nebo překotný vznik se projevuje nepříznivě v mechanických vlastnostech vytvářejících se povlaků a vrstev. Ty se často odlupují, neboť jejich řádné zakotvení v kovo-

vém základě vyžaduje čas, právě tak jako tvorba souvislých, a tím výhodných barevných vrstev. Většinou jde o narůstání substancí amorfni povahy.

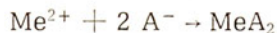
## Anodická tvorba barevné substance

Z kovů, jejichž povrch je možné barvit přímo, tj. vznikem jejich barevné sloučeniny zakotvující se v kovové mříži, lze uvést železné kovy, a dále měď a některé její slitiny. Za náležitých okolností je to také stříbro a zlato, popřípadě jejich slitiny, ale pro obecné využití jsou důležitější a významnější cín, olovo, zinek a hliník. U jmenovaných kovů je nutné přihlédnout k jejich elektrochemickému uplatnění. Z tohoto hlediska se zdůrazňuje elektrolytický, resp. rozpouštěcí tlak, kterým se opisuje snaha atomu  $n$ -mocného kovu  $Me$  přecházet do přilehlého elektrolytického prostředí v  $n$ -mocné kationty  $Me^{n+}$  za uvolnění elektronů  $n \cdot e^-$ , jež jsou spotřebovány patřičnou depolarizační elektrochemickou reakcí. Naznačená anodická reakce sama o sobě nevede k žádným barevným účinkům na kovovém povrchu, neboť připouští jen jeho rozpouštění bez vzniku nějaké nerozpustné barevné substance.

Anodické narušování kovu nabývá však pro barvení jeho povrchu na významu, jestliže roztok, s nímž se upravovaný kov stýká, obsahuje anionty, jež dají vzniknout nerozpustným sloučeninám s vlastním zabarvením. Děje se tak například u dvojmocného kovu reakcí



jsou-li k ní dány příznivé podmínky, předně vhodné koncentrace, například jednomocných aniontů  $A^-$ . Ty reagují přímo s atomionty kovu vytvářejícími jeho mříž, proto s ní může zůstat v těsném spojení i barevná anodická substance  $MeA_2$ , která se tak zakotvuje v kovovém podkladě. Toto zakotvení se nemůže uskutečnit, jestliže zmíněná barevná substance vzniká jen reakcí



z kationtů kovů oddělených od jeho mříže, byť i do bezprostředně přiléhajícího elektrolytu. Je samozřejmé, že takové výhodně zbarvené vrstvy se stírají s upraveného povrchu, pokud k němu nejsou přitmelovány s dostatečnou pevností jinými zasýchajícími reakčními zplodinami. V některých případech primárně vznikající substance prodělává další chemické změny, při nichž však její zakotvení musí zůstat aspoň prakticky nenarušeno, jinak by mohlo dojít k jejímu stírání z ošetřovaného povrchu.

Tvorba anodické vrstvy není omezena jen na povrch kovů, tedy na nějaký monomolekulární film. Jde o vrstvy konečné tloušťky, neboť příslušné vazební síly vycházejí, i když postupně zeslabované, také



z aniontů do určité hloubky mříže. Přitom je nutné počítat s difúzí aniontu  $A^-$  vrstvou anodické substance k jejímu rozhraní s kovem, na němž pak dochází k jejímu podrůstání, resp. zesilování na úkor kovu. Je-li tato vrstva souvislá a dostatečně mechanicky pevná, spojení s kovem se vůbec nenaruší.

Tvorbu barevných povlaků, například patiny na mědi nebo na slitinách s jejím vysokým obsahem, lze za vhodných podmínek urychlit zásahem elektrického proudu, zejména vnější anodickou polarizací. Při ní se z elektrody, vytvářené upravovaným kovem, odvádějí elektrony v přiměřeném rozsahu do vnějšího obvodu, takže se na jejím povrchu vynucuje průběh anodických reakcí. Příznivý účinek anodické polarizace lze vykládat zlepšenými podmínkami při asociaci atomion (mříž) + anion (roztok), pokud je uvažovaný atomion v působnosti mřížkových sil. Tyto síly jsou vlivem anodické polarizace částečně zeslabeny. Tím do jisté míry vzrůstá schopnost atomiontů situovaných na povrchu mřížky vázat anionty na rozhraní kov-elektrolyt, jež jsou nadto elektrostaticky přitahovány ke kovovému povrchu.

Výše zmíněné zeslabení vazeb mřížkových sil k atomiontům na povrchu mřížky nesmí překročit mez, za níž atomionty opouštějí mříž a přecházejí do přilehlého roztoku. V takovém případě dojde k asociaci mimo povrch kovu, resp. jeho mříž. Vznikající anodická substance  $MeA_2$  se s ní nemůže spojit; spojení je možné snad jen za přispění chemického stmelování, o němž se zmiňujeme na jiném místě naší studie. Tím se dá vysvětlit zúžení pracovních podmínek pro zdárný výsledek patinování mědi použitím vnějšího elektrického proudu.

Předcházející úvahu lze doplnit ještě tím, že zásahem anodické polarizace se aktivují atomionty obsazující kovovou mříž, aniž by přitom docházelo k jejich odpoutání od ní do přilehlého roztoku. Jde tu o posun výsledku soutěže mezi mřížkovými silami ve prospěch vznikání a tvorby anodické substance  $MeA_2^I$ , nebo také  $MeA^{II}$ , jde-li o dvojmocný anion.

Popsané reakční poměry se mohou vyskytnout například u mědi a slitin s jejím vysokým obsahem jako jsou mosaz a bronz. Zásadité soli mědi tvoří často podstatu přirozené nebo umělé patiny a obdobných povlaků, na jejichž tvorbě je účastna měď z kovového podkladu. Dále to mohou být oxidické a sulfidické substance mědi, vyskytující se na jejím povrchu v různých barvách a odstínech. Podobně je tomu u stříbra, resp. u jiných kovů.

## Anorganická vrstva

Je známo, že obecné kovy, například zinek a hliník nebo olovo a cín, částečně také železo, nevynikají ve vodných roztocích vznikem barevných sloučenin, jež by se dokonale spojovaly s kovovým podkladem.

Výjimkou tu jsou siřníky olova, cínu nebo železa, i když jen za určitých pracovních podmínkách. Jinak je u obecných kovů (předně zinku a hliníku) možné uskutečnit tvorbu bezbarvých oxidických nebo hydroxidických vrstev, zakotvených v kovovém základě, jež se při svém vzniku zabarvují adsorpcí nebo zabudováním barevných složek vhodně upraveného reakčního prostředí.

Takovou složkou jsou jemně rozptýlené částice ušlechtilějšího kovu, vyredukovaného z jeho solí přidaných k barvicímu činidlu. Příkladem toho mohou být velmi četné předpisy, doporučující jako reakční složku snadno se redukující kov, jako například měď, stříbro, platinu, paladium nebo vizmut a antimon. Mohou přijít v úvahu také nekovy, jako arzén, selén apod., přičemž je prospěšný i redukční účinek katodické reakce, depolarizující výše zmíněné anodické děje. Tak je možné na vrstvách bezbarvých hydroxidů příslušných kovů dosáhnout tmavého zabarvení různých odstínů. Redukci solí méně ušlechtilých kovů se napomáhá vhodnou redukční přísadou do barvicího činidla, například kyseliny vinné nebo vinanu, popřípadě jiných redukčních látek.

Složkou barvicí hydroxidické nebo oxidické vrstvy upravovaných kovů jsou také barevné kysličníky, například mědi nebo stříbra. Proto měďnaté soli, ať již síran nebo dusičnan, jsou často složkou barvicích činidel současně s oxidovadly, tedy dusičnany nebo chlorečnany. Přitom se nevylučuje možnost, že kysličníky mědi se samy o sobě zakotvují v kovovém podkladu, podobně jako je tomu u siřníku mědi nebo i v jiných případech, v nichž se uplatňují anionty  $S^{2-}$ . V uvedených případech trvanlivost docíleného barevného systému závisí předně na dokonalém spojení vyvozené nosné anorganické vrstvy s kovovým podkladem. Tak se postupuje v úpravách zinku a hlavně hliníku (*Wernick a kol. 1969*). Dokonalé hydroxidové vrstvy na jejich povrchu je možné napouštět roztoky vhodných organických barviv. K obdobnému barvení se hodí i pasivační vrstvy, pokud nemají vlastní výrazné zbarvení, nebo i chromátové a sulfátové vrstvy.

Barevnou povrchovou úpravou je do jisté míry také chromátování, při němž se na čistém kovovém povrchu zásahem roztoku chromanů alkalických kovů vyvozují žluté až modré povlaky nebo vrstvy hrající duhovými barvami (*Čupr--Pelikán 1967*). Tak se dají zušlechťovat povrchy zinku, hliníku, železa, cínu, stříbra a mědi, včetně jejich slitin. Ochranné chromátové vrstvy se dají také přibarvovat za obdobných podmínek jako hydroxidové vrstvy (*Woldt 1961*).

## Nanášení barevné hmoty

Tento způsob byl propracován pro vyvození umělé patiny (*Kamarýtová 1972*). Spočívá v nanášení vodné suspenze zásadité soli měďnaté, například zásaditého dusičnanu měďnatého (*Strunz 1957*) na očištěný



povrch mědi nebo jejích slitin, popřípadě i jiných kovů, včetně železa, stříbra, cínu apod.

Má-li soudržnost příslušné substance s kovovým základem být co nejužitečnější, je třeba dodržet při její přípravě náležitě podmínky. Vy-  
chází se tu v podstatě z roztoku dusičnanu měďnatého, jež se potřeb-  
ným množstvím hydroxidu sodného převede na ekvimolární směs hy-  
droxidu měďnatého a zásaditého dusičnanu měďnatého.

Podle našeho názoru při postupném vysýchání nanesené substance  
dojde ke kondenzační, resp. dehydratační reakci



Je zde do určité míry obdoba s přípravou a chováním Sorelových ce-  
mentů, jež jsou, jak známo, v podstatě rovněž zásadité tuhnoucí sub-  
stance. Proto suspenze uvažované zásadité soli měďnaté se může uplat-  
nit i na keramických materiálech.

V předcházejícím výkladu příslušela důležitá úloha jednoduché zá-  
sadité soli  $\text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3$ , vyznačující se velkou mobilitou protonu v hy-  
droxylové skupině, který se může uplatnit s volným elektronovým pá-  
rem kyslíku hydroxylové skupiny hydroxidu měďnatého  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Při-  
tom je důležité, aby uskutečněný barevný povlak vedle vzhledových  
vlastností vyhověl také svou chemickou odolností a mechanickými  
vlastnostmi a aby omezil pronikání vody ke kovovému základu.

## Železné kovy

Čisté, přeměřeně vyleštěné povrchy ocelí se upravují oxidací kyslíkem,  
náběhovými barvami, zahřátím na vyšší teplotu v suchém vzduchu nebo  
v taveninách slitin, popřípadě vhodných solí. Je podstatný rozdíl v re-  
akčním mechanismu barvení železa a jiných kovů ve vhodných rozto-  
cích. V nich se uplatňuje rozklad molekul vody chemisorbovaných na  
povrchu kovů, přičemž příslušné substance vznikají zásahem kyslíku,  
vázaného původně ve vodě. Proto se také podstatně liší od vlastností  
povlaků, vytvářejících se ve vodném prostředí. V prvním případě je  
zbarvení ocelí do jisté míry výsledkem interferenčních jevů na tenkých  
oxidických filmech, kdežto v druhém případě jde většinou o barevné  
substance zakotvené v kovovém základě.

S barvením nerezavějících ocelí jejich vystavením vyšším teplotám  
může dnes soutěžit jejich úprava ponorem do horkého koncentrované-  
ho roztoku kyseliny chromové a kyseliny sírové, čímž se docílují tr-  
vanlivé vrstvy červené, modré nebo zlatisté barvy. V podstatě pravdě-  
podobně jde o barvení tenkých pasivačních vrstev reakčními zplodina-  
mi při zachování jejich mechanické pevnosti a korozní odolnosti. Jsou  
známy také úpravy, jimiž se na nerezavějících ocelích docílují vzhled  
starého stříbra (*Čupr—Pleva 1975*).

K barvení oceli v alkalickém prostředí se s výhodou využívá střídavý proud. Přitom jsou účinné redukční a oxidační přísady, jejichž chemická povaha určuje barvu a odstíny získávaných povlaků. Důležité mohou být moderní obměny alkalického černění nebo fosfátování a úpravy využívající přísady nitrosloučenin (*Čupr 1974*).

## Měď a její slitiny

Při barvení povrchu mědi v modrých nebo zelených odstínech se často uplatňuje anodický děj, na němž jsou účastny různé anionty. Jde přitom o snahu vyhledat podmínky pro postačující zakotvení anodických zplodin v upravovaném kovovém základě. Takové podmínky je velmi obtížné dodržet, neboť část mědi může přecházet do roztoku jako dvojmocné kationty, reagující s použitými anionty až mimo kovovou mříž. Proto vznikající nerozpustná sůl nemá možnost účinného spoje se zbývajícím kovem, jedině že by byla nějakým způsobem k upravenému povrchu přitmelena vysýcháním některých reakčních složek nebo vhodně volenou přísadou, popřípadě účelnou dodatečnou zpevňovací impregnací.

Důležitou povrchovou barvicí úpravou mědi je její patinování. Jde o snahu najít jednoduchý a neselhávající postup, vedoucí k povlaku s vlastnostmi přirozené patiny. Ta se původně pokládala za zásaditý uhličitán měďnatý, vznikající zásahem kysličníku uhličitého a vodních par. Pozdější přesné rozbory prokázaly, že přirozená patina obsahuje převážně zásadité sírany a chloridy. Pouze v atmosféře, nezamořené spalnými zplodinami a hydrosolem chloridu sodného, převažují zásadité uhličitany (*Wiederholt 1964*).

Mnohé navrhované postupy patinování předmětů z mědi a jejich slitin, používající roztoků uhličitánů, chloridů, síranů, dusičnanů a octanů, ať již jde o samotné přísady nebo o jejich směsi, mohou sice v některých případech vzhledově vyhovět, avšak málokdy splňují požadavek chemického nebo elektrochemického zakotvení vznikajících zplodin v upravovaném kovovém základu. Používané roztoky často nedokonale smáčejí barevný povrch, takže získávané povlaky nevykazují potřebnou stejnoměrnost, nehledě na možnost jejich odlupování a mechanického stírání.

Výjimku lze podle našich zkušeností spatřovat v úpravě roztokem, obsahujícím 20 % chloridu amonného a 6 % kyseliny octové, který povrch mědi dobře smáčí i bez předchozího odmaštění. Během jeho nanášení pozorujeme rozpouštění přirozené oxidické vrstvy. Po zaschnutí povrch mědi nabývá fialového nádechu díky přechodným zplodinám, v nichž převládá kysličník měďný nebo měďné soli. Ty za několik dnů přecházejí v tenké zelenavé vrstvy patiny, jež dobře kotví v kovovém základě, aniž by se z něho stíraly. Namáčení do roztoku se nedoporu-



čuje opakovat, protože vznik vrstvy s větší tloušťkou vede ke snížení její soudržnosti s kovem. Během požadované doby působení uvedeného roztoku nesmí upravovaný předmět přijít do styku s vodou, neboť smáčením přechodné nafialové vrstvy dojde ihned ke vzniku zeleného, lehce stíratelného povlaku, vytvářeného převážně měďnatými solemi.

Patinu zeleného odstínu lze uskutečnit elektrolyticky ve tvrdé vodě, jako nenáročnou provozní úpravou. Předměty se zavěsí jako anody proti katodám z bronzového nebo železného plechu. Barevný odstín se mění přísadou chloridu amonného nebo změnou elektrických parametrů účelným umístěním elektrod.

Obdobná elektrolytická metoda, tj. anodická polarizace se používá k patinování rozlehlejších předmětů, například střech. Upravovaný objekt se vodivě spojí s kladným pólem zdroje stejnosměrného proudu. Za pohyblivou katodu, jíž se přejíždí upravovaný povrch, slouží těžítka s plstí nasáklou patinovacím roztokem (*Kamarýtová 1972*). K patinovacímu postupu se hodí buď roztok, obsahující v 1 litru vody 100 g uhličitanu amonného a 50 g chloridu amonného, nebo roztok obsahující 100 g uhličitanu sodného, 10 g chloridu amonného a 10 g octanu amonného. Po provedené úpravě se ošetřený povrch opatrně omyje vodou, popřípadě za použití vhodného kartáče. Docílená patina dokonale lpí v kovovém základě. Je barvy zelenavé, použijeme-li prvního roztoku a tmavě zelené barvy za použití druhého roztoku.

Souhrnně je možné říci, že tvorba umělé patiny na drobných předmětech se dá v laboratorním měřítku úspěšně zvládnout ve prospěch jejího vzhledu a odolnosti. Na hotových a rozlehlejších dílech je nutné počítat s určitými potížemi. Předně jde o nepředvídané nepříznivé počasí, jež může narušovat nanášení patinovacích roztoků nebo provádění potřebných oplachů apod. Avšak ani dokonalá umělá patina, získaná ve volném terénu se svou soudržností ke kovovému podkladu nemůže plně vyrovnat přirozené patině. Proto se i dnes často doporučuje u velkých venkovních objektů počkat několik let, až se na jejich povrchu pozvolna vytvoří přirozená patina vynikající svým vzhledem a jinými požadovanými vlastnostmi.

Až dosud jsme se zabývali vznikem ušlechtilé patiny na mědi a na jejich slitinách, jež se vyvozuje záměrně volenými úkony. S jinými reakčními poměry je nutné počítat při tvorbě hrubé patiny na uvedených kovových materiálech uložených ve vlhké půdě nebo vystavených účinku agresivního atmosférického prostředí.

Je vhodné připomenout, že často doporučované sirníky při barvení mědi a jejich slitin mohou vyhovět po vzhledové stránce, jsou však bez náležité dodatečné impregnační úpravy ohroženy oxidací vzdušným kyslíkem na síran. To se často neobejde bez narušení spoje povlaku s kovovým základem a bez snížení odolnosti povlaku s ohledem na větší rozpustnost vznikajících síranů.

Zbarvení, zvláště černění měděných povrchů je možné docílit také

použitím střídavého proudu v roztocích uhličitanu sodného nebo manganistanu draselného (*Martschewska a kol. 1973*).

Někdy se může ukázat výhodné nepřímé barvení, jež spočívá ve vhodném poměření daného kovu galvanickou cestou, popřípadě účelně voleným bezproudovým chemickým způsobem. Na vyloučené mědi se pak mohou uskutečnit různé barvicí postupy. Nanesená mezivrstva mědi musí být zachována v postačující tloušťce, zajišťující náležitou souvislost a soudržnost s kovovým podkladem.

## Cín a olovo

U cínu a jeho slitin jsou s ohledem na jejich chemickou nebo elektrochemickou povahu jen omezené barvicí možnosti jejich povrchů. Zkušenosti však ukazují, že poměrně velkou korozní odolnost cínu je vhodné využít a doplnit ji úpravou vzhledu. S výhodou se provádí černění cínu doplňované mechanickou úpravou, například kartáčováním. Černění cínu s tvrdým a leštitelným povlakem lze provést tak, že cínové součástky použijeme jako anody v roztoku fosforečnanu sodného za přísady kyseliny fosforečné. Jde vlastně o fosfatizaci cínu, uskutečňovanou anodickou polarizací při zvýšené teplotě. Za laboratorní teploty vznikají šedé amorfní irizující povlaky.

Olovo nevyniká svými barevnými sloučeninami s výjimkou siřníku, jehož vrstvou se dá barvit na černo nebo na hnědo, například v roztoku siřníku amonného za mírně zvýšené teploty. K barvení olova se používá také lázeň, založená na působení manganistanu draselného a síranu měďnatého, v níž se počítá s tvorbou oxidických vrstev, přibarvovaných reakčními zplodinami uvedených výchozích složek. Zajímavé je, že se na olovo vyvozuje také zelená patina antického vzhledu v lázni, obsahující dusičnan měďnatý a chlorid amonný, okyselené kyselinou octovou s přísadou kyseliny chromové.

## Hliník a zinek

Přímé barvení hliníku a zvláště jeho slitin je často spojeno s nemalými potížemi. Propracovány jsou upravovací postupy pro černění (*Krussenstjern—Yuguchi 1966*), založené na tvorbě hydroxidických nebo oxidických vrstev, přibarvovaných reakčními zplodinami (*Stiller 1974*). Při částečném rozpouštění hliníku dochází k redukci přísady, například manganistanu draselného nebo molybdenanu amonného, na oxidické substance, jež se zabudují do současně vznikající vrstvy hydroxidu hlinitého, zakotvující se v kovovém podkladě. Tomu napomáhají přísady různých solí, podporující buď zmíněný vznik barevných složek, nebo tvorbu jejich nosných vrstev.



Pro barvení hliníku se využívají lázně obsahující sírná játra nebo jiné polysulfidy. Jejich zásahem se vytváří na povrchu hliníku jeho hydroxid, jež lze přibarvovat přísadou morinu a alizarinu na modrý nebo červený odstín. Tentýž účel sledují i anorganické přísady, například sloučeniny vanadu, molybdenanu apod. Před vlastním barvením hliníku je vhodné uskutečnit v přiměřeně koncentrovaném roztoku chloridu hlinitého moření, odstraňující oxidické vrstvy obnažením kovové mříže, což usnadňuje tvorbu požadovaných krycích vrstev.

K černění zinku, popřípadě jeho slitin se používá roztoku molybdenanu amonného s přísadou amoniaku. Obě složky mají obdobnou úlohu jako při černění hliníku. Vyvozované vrstvy s odstínem závislým na pracovní teplotě nevynikají mechanickou pevností, a proto je často nutné je po vysušení zpevňovat vhodnou impregnací. Pro modření povrchu zinku se doporučuje lázeň s obsahem chloridu kobaltnatého, jehož reakční zplodiny zastávají úlohu barvicí složky. Světlejších odstínů se docílí za vhodných pracovních podmínek záměnou chloridu kobaltnatého za síran nikelnato-amonný. Jiné lázně obsahují vedle chloridu draselného síran měďnatý. Jsou značně reaktivní, a proto se s nimi musí pracovat za chladu. Vyvozované zbarvení je podmíněno redukcí použité měďnaté soli na kov anebo na kysličník, jež se začleňují do současně vznikající hydroxidové vrstvy. Ty však přitom musí zůstat zakotveny v kovovém základě, aby se povlaky s něho nestíraly. V poslední době se poukazuje na možnost anodické oxidace zinku a s ní spojené barvení. Použití střídavého proudu vede k povlakům, jejichž zbarvení zůstává nevysvětleno, podobně jako často v jiných případech černění (*Entscheva a kol. 1970*).

## Univerzální mořidla

Během několika posledních desetiletí se nashromáždilo nepřehledné množství předpisů pro barvení kovových povrchů za různých pracovních podmínek. Mnohé z nich se ve svých výsledcích kryjí. Nelze se proto divit, že do popředí se dostávají prostředky obecného významu a použití, jež by se osvědčily na většině kovů prakticky se stejným úspěchem jako prostředky úzce zaměřené. Příklad lze spatřovat v univerzálním mořidle (*Färbung 1955*), jež je založeno na účinku manganistanu draselného a dusičnanu měďnatého v prostředí kyseliny dusičné. Jeho použitím na cín a olovu vznikají žlutohnědá zbarvení, kdežto na zinku a jeho slitinách je možné získat tmavé až černé zbarvení, podobně jako u hliníku a jeho slitin.

Příčina uvedených zbarvení se hledá převážně v zabudování černých kysličníků do anodických nebo hydroxidických vrstev a povlaků, zakotvených v kovovém základě. Může to být mimo kysličníky různých kovů předně kysličník mangančitý, vznikající disproporcionálním roz-

kladem redukčních zplodin manganistanu draselného. Reakční podmínky jsou dány částečným rozpouštěním upravovaného kovu za vzniku atomárního vodíku v bezprostřední blízkosti kovového povrchu, kde současně dochází k místnímu poklesu acidity do té míry, že je umožněna tvorba hydroxidů na kovovém základě a jejich zakotvení v něm. Tomuto výkladu, jenž se dá zdůvodnit dalšími chemickými a elektrochemickými podrobnostmi, odpovídá skutečnost, že se uvažovaný univerzální postup neosvědčuje na kovech, na jejichž povrchu nejsou podmínky pro vznik zakotvujících se hydroxidických vrstev. Je tomu tak například u železa, stříbra, niklu apod.

Univerzální význam může mít lázeň s obsahem kysličníku arzenitého, síranu měďnatého a chloridu amonného, upravená kyselinou chlorovodíkovou, kterou se získávají za laboratorní teploty ocelová a bronzová zbarvení, například na cín a zink. Reakci lze podstatně urychlit zahřátím lázně. S ohledem na složení lázně se dá soudit, že dosahované zbarvení je uskutečňováno do značné míry redukováným arzémem. K černění povrchu je možné obecně použít lázně s organickými přísadami. Jde o lázně obsahující dusičnan a dusitan sodný s náležitým množstvím sirné sloučeniny, jako jsou merkapto-deriváty benzothiazolu nebo imidazolu atp. Vznikající pasivační vrstvy zakotvené v kovovém základě se barví na černo rozkladnými reakčními zplodinami. Pro skupinové barvicí úkony může mít význam tzv. žluté vypalování mědi, mosazi, tombaku a zvláštních druhů mosazí, vedoucí k dokonalým povrchům (*Deljs 1963*).

Dosud se nepodařilo nalézt barvicí lázeň vhodnou pro všechny kovy; je to možné snad jen pro jednotlivé skupiny obdobných elektrochemických a chemických vlastností. Úspěch mohou mít postupy, uskutečňované za přispění střídavého proudu, nebo analogie patinovacího postupu nanášením vhodné substance, zvláště když by se ukázalo, že jeho účinek je možné doplnit přibarvením substance.

## Význam úpravy kovových povrchů barvením a zušlechťováním

Při barvení povrchu kovů jde většinou o velmi tenké vrstvy chemické substance převážně amorfní povahy, vytvářející se za účasti kovového základu. Proto je nemálo důležitá jeho dokonalá, nebo aspoň příhodná úprava před zušlechťovacím úkonem, včetně odstranění všech povrchových nepravidlostí, jež se barvením nemohou zahladit, ba spíše se přitom zvýrazňují. Zdárný výsledek při barvení kovů spoluurčují:

a) Dokonalé odstranění všech druhů nečistot, jímž se sleduje dosažení vyhovujícího smáčení, nutného pro použití dalších upravovacích roztoků. Mnohdy se může provést také elektrolytické odmaštění účelně volené podle povahy upravovaného kovu.



b) Úspěšné moření, popřípadě dekapace povrchu, jimiž se dokonale odstraní korozní nebo pasivační zplodiny a současně se obnaží mřížka ošetřovaného kovu, aby se mohly reakčně uplatnit atomionty, jež ji ob-  
sazují. Po moření se vyžaduje vždy řádný oplach vodou. Proto není vy-  
loučeno, že na obnažené mřížce kovu po chemisorpci molekul vody  
dojde ke vzniku jemných filmů z hydroxidických zplodin. Ty se však  
snadno rozpouštějí bezprostředně po ponoru do upravovacího roztoku,  
takže ten pak působí na kovové mřížce v celém jejím rozsahu.

V případech, v nichž je nutné korozní a jiné zplodiny odstranit me-  
chanicky, například osmirkováním atp., musí se to provést bez nad-  
bytečného zdrsnění povrchu určeného k barvení. Často se dá povrch  
vyleštit buď mechanicky, nebo chemickou cestou, popřípadě i elektro-  
chemickou cestou. To je velmi prospěšné jakosti a vzhledu vyvozova-  
ných barevných nebo jiných zušlechťovacích povlaků. Je třeba zdůraz-  
nit, že volba uvedených přípravných úkonů je závislá na hmotné pova-  
ze a stavu ošetřovaných předmětů a dílců.

V barvicích činidlech se používají přísady, jež mají různý účel. Na-  
příklad přísada kyseliny borité udržuje *pH* reakčního prostředí na hod-  
notě příznivé pro průběh anodických nebo katodických reakcí. Jiné  
přísky, například komplexotvorné látky, mají za úkol zaručit rozpou-  
štěním přirozených vrstev obnažení povrchu kovu, aby se na něm mo-  
hly uskutečnit požadované anodické reakce. Důležité jsou různé pří-  
sady, jež podporují smáčení upravovaných povrchů. Tuto úlohu zastane  
často etylalkohol, zvláště v kyselých lázních, neboť alkalicky reagující  
lázně vykazují svou vlastní postačující smáčivost.

Používáním chloridu železitého jako složky barvicích lázní se sledu-  
je stejnoměrné naleptávání povrchu určeného k barvení. Podobnou  
úlohu mají v některých případech také soli měďnaté a rtuťnaté, popří-  
padě i olovnaté. O redukčních přísadách je zmínka na jiném místě této  
studie.

Po barvicím úkonu musí nutně následovat závěrečné úpravy, spočí-  
vající v dokonalém odstranění reakčních zbytků použitých roztoků  
a lázní, zvláště u tvarově nebo povrchově složitých předmětů. Děje se  
tak důkladným oplachem, nejdříve v chladné tekoucí vodě, aby se za-  
bránilo hydrolytickým rozkladům zbylých reakčních složek na neroz-  
pustné substance, jež by mohly být po přilnutí k barevnému podkladu  
příčinou jeho neodstranitelných vzhledových závad. Pak se teprve může  
provést oplach teplou vodou, jímž se mimo jiné sleduje ohřátí ošetřo-  
vaného předmětu před jeho dalším vysoušením. Většina zbarvení dozná  
přítom tmavších odstínů, než jaké byly pozorovány za mokra.

Barevné povlaky obvykle nesplňují úplně požadované nároky na  
vzhled, s výjimkou povrchů, které před barvením mohly být dokonale  
vyleštěny, takže na nich narůstají velmi jemné a souvislé barevné  
vrstvy. Oproti tomu na neleštěném povrchu vznikají matné vrstvy  
s nadbytečnou a často proměnnou tloušťkou, s nepravidelným uložením

zrn a částic barevné substance. Oba nedostatky lze odstranit jedině patřičnou mechanickou úpravou, například stíráním kartáči nebo jinými účelně vybranými pomůckami. Teprve touto homogenizací vrstvy se náležitě využijí hmotné a optické vlastnosti nanesených barevných povlaků, jež tím dokonce nabývají i větší chemické nebo korozní odolnosti. To je zřetelné zvláště po jejich impregnaci voskem, ceresinem apod. Připomínáme také použití hydrofobních mikrokystalických vosků, případně s přísadou vhodného antikorozního inhibitoru.

V mnohých případech se vystačí s olejováním barevných vrstev a povlaků použitím běžných konzervačních olejů, známých z úprav holých kovových povrchů.

Častou dodatečnou úpravou docílených barevných povlaků jsou úkony směřující k jejich mechanickému zpevnění nátěrem, například vhodným transparentním lakem. Není pochybnosti o tom, že by se tu daly využít i jiné ochranné a zpevňující povlaky, jako jsou například silikonové laky, akrylové pryskyřice a obdobné substance, splňující podmínku náležité vláčnosti docilovaného ochranného filmu a jeho snadného odstranění v případě potřeby. Zkušenosti ukázaly, že závěrečná úprava barevných povlaků je velmi důležitá, má-li se současně zachovat jejich původní vzhled spolu s postačující mechanickou pevností a korozní odolností v atmosférických podmínkách, nebo má-li se čelit korozi omakem, zaviňované agresivitou lidského potu.



## L I T E R A T U R A

- Bartoň, K. - Beránek, E. 1959:* Reaktionsmechanismus der Korrosion der Metalle in feuchter und mit Schwefeldioxid verunreinigter Luft, *Werkstoffe und Korrosion* 10, H. 6, 377—383.
- Bartoníček R. a kol. 1966:* Koroze a protikoroziční ochrana. Academia, Praha.
- Cotton, F. B. - Wilkinson 1973:* Anorganická chemie. Academia, Praha.
- Couetaux, M. 1962:* Resistance chimique des matériaux cuivreux de atmosphère marine, *Corrosion et Anticorrosion* 10, Nr 4, 107—109.
- Čupr, V. 1964:* Chemické odrezovanie v konzervátorskej praxi, *Múzeum, Bratislava* 9, č. 3, 42—58.
- 1967: Nové poznatky v konzervování kovových povrchov, *Múzeum, Bratislava* 12, č. 1, 14—20.
- 1969: Korrosionsverhindernde Pigmente in Lacksystemen, *Deutsche Farben Zeitschrift* 23, H. 5, 209—214.
- 1972: Polyfosfáty v povrchové úpravě, *Chema Zpravodaj* č. 2, 12—15.
- 1974: Černění kovových povrchů, *Povrchové úpravy, Kovofiniš* 14, č. 6, 1—6.
- Čupr, V. - Cibulka, B. 1969:* Surface Finish of Metals from the Electrochemical Point of View, *Interface Conversion for Polymer Coatings*, American Elsevier Publishing Inc., 120—127.
- Čupr, V. - Págo, L. 1974:* Zneškodňování rzi v konzervačních úpravách železných kovů, *AR XXVI*, č. 2, 167—186.
- Čupr, V. - Págo, L. 1975:* Deionizace vrstev rzi na archeologických nálezích, *AR XXVII*, č. 5, 560—576.
- Čupr, V. - Pelikán, J. B. 1961a:* Amorfni fosfátové povlaky, *Koroze a ochrana materiálu* VI, 58—62; XI, 76—77.
- 1961b: Die Bildung amorpher Phosphatsschichten auf Eisenoberflächen, *Werkstoffe und Korrosion* 12, 475—485.
- 1963a: Základy konzervace kovů v muzeích, *Muzejní práce, Kabinet muzejní a vlastivědné práce, NM Praha*, 95—101.
- 1963b: Ke vzniku krystalických fosfátových povlaků, *Koroze a ochrana materiálu*, VI, 32—36; X, 79—81.
- 1963c: Beitrag zur Klärung der Anfangskorrosion, *Metalloberfläche* 17, H. 9.
- 1965: Die Bildung der Phosphatüberzüge auf Eisen und Stahl, *Metalloberfläche* 19, 187—191, 229—233.
- 1966: Über den Chemismus der Oberflächenbehandlung von Stahl und Eisen mit Tannin, *Metalloberfläche* 20, H. 11, 471—472.
- 1967: Chromátování jako konzervační ochrana kovu, *Metodický list, K otázkám konzervace muzejních sbírek, Kabinet muzejní a vlastivědné práce při NM v Praze*, 1—13.
- Čupr, V. - Pleva, M. 1971:* Zur Frage des Unterrostens von Konversionsschichten, *Deutsche Farben Zeitschrift* 25, H. 7, 303—306.
- 1976: Das Farben der Metalloberflächen, *Metalloberfläche* 30, H. 5, 221—226.
- Delfs, J. 1963:* Ein neues Verfahren zum Gelbbrennen von Massenteilen, *Metalloberfläche* 17, H. 7, 193—196.
- Durney, J. L. 1962:* Die Rolle anodischen und der Replacementüberzüge (Konversionsüberzüge) in der Metalloberflächenbehandlung, *Metal Progress* 81, Nr. 6, 92—96, 126, 128.

- Entschewa a kol.* 1970: Oxydation von Zink in der alkalischer Lösung durch Wechselstrom, *Metalloberfläche* 24, H. 2, 39—42, H. 7, 243—246.
- Färbung verschiedener Metall mit der Universalbeize, *Metalloberfläche*, H. 9, 153.
- Groebler, H.* 1964: Metallfärben vor 150 Jahren, *Metalloberfläche* 18, 337—389.
- Jančová* 1972: Přehled vosků distribuovaných n. p. *Chema, Chema Zpravodaj* č. 2, 1—3.
- Kamarýtová, A.* 1972: Umelá patina na strešnú krytinu z medeného plechu, *Múzeum; Metodický, študijný a informačný materiál, Muzeologický kabinet Slovenského národného múzea v Bratislave*, 17, č. 4, 233—235.
- 1976: Konzervovanie fosfátových povlakov novodobými konzervačnými prostriedkami, *Múzeum...* 19, č. 3, 171—174.
- Krussenstjern, A. V. - Yuguchim* 1966: Zum chemischen Färben von Aluminium, *Aluminium* 42, No 7, 430—433.
- Knowles, E.* 1957: Tannin in Corrosion, *Paint. Oil and Colour Journal* 131, 793—794.
- Knowles, E. - White, T.* 1958: The protection of Metals with Tannin, *J. Oil Col. Chem. Ass.* 41, 10—23.
- Maroušek* 1963: Silivosk — antikorozi a konzervační prostředek, *Chema Zpravodaj* č. 2, 41—42.
- Martschewska, M. a kol.* 1973: Oxidation von Kupfer durch Wechselstrom mit technischen Frequenz, *Metalloberfläche* 27, H. 11, 416—419.
- Matějková, J.* 1968: Konzervační prostředek Silivosk, *Chema Zpravodaj* str. 2.
- Mazanetz, G.* 1960: Erhaltung und Wiederherstellung von Bodenfunden Bronze, Eisen, Gold, Silber, Blei, Zinn; *Wiener Schriften Heft 12*, Verlag für Jugend und Volk, Wien.
- Neuhaus - Gebhardt* 1966: Kristalline Korrosionsschichten an Metallen und ihre Beziehung zur Epitaxie, *Werkstoffe und Korrosion* 17, 567—585.
- 1968: Epitaxy and Corrosion Resistance of Inorganic Protective Layers on Metals, *Interface Conversion for Polymer Coatings*, American Elsevier Publishing Inc., 92—115.
- Oei, H. Y. a kol.* 1970: Untersuchungen an chemisch behandelten Metalloberflächen mit dem Rastelektronenmikroskop, *Metalloberfläche* 24, H. 12, 487—496.
- Págo, L.* 1973: K otázce konzervace železných předmětů z archeologických výzkumů, *Přehled výzkumů 1972*, 101—103, 183.
- Patel a kol.* 1974: Action of benzimidazoles on the corrosion of 63/37 brass in sodium hydroxide solution, *Corrosion Science* 14, 91—94.
- Pivoňka, J.* 1968: Konzervační provozní motorové oleje, *Koroze a ochrana materiálu* 12, č. 1, 9—12.
- Plenderleith, H. J.* 1966: *The Conservation of Antiquities and Works of Art. Treatment, Repair and Restoration*, Oxford University Press, London, New York, Toronto.
- Radczewski, O. E. - Wanderer, E.* 1966: Elektronenoptische und röntgenographische Untersuchung einer Eisenphosphat-Schutzschicht auf Eisen, *Werkstoffe und Korrosion* 17, H. 11, 933—943.
- Rausch, W.* 1974: *Die Phosphatierung von Metallen*, Eugen G. Leuze Verlag, Saugau.
- Remy, H.* 1972: *Anorganická chemie*, SNTL, Praha.
- Riederer, J.* 1973: Korrosionsschäden an Bronzplastiken, *Werkstoffe und Korrosion* 23, H. 12, 1097—1100.
- Stabilizátor rzi Kortam PK, *Koroze a ochrana materiálu* 13, 2, 46.
- Stiller, F. P.* 1974: *Metal Finishing Guidebook and Directory*, 574—578.
- Strunz, H.* 1957: *Mineralogische Tabellen*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- Trešl, V.* 1966: Konzervační vosk KRNB, *Koroze a ochrana materiálu* 10, č. 1, 1—2.
- Vlhkostní komora podle ČSN 038 131, Kovofiniš, n. p., Ledeč nad Sázavou, (firemní literatura).
- Wernick, S. a kol.* 1969: *Die Oberflächenbehandlung von Aluminium*, Eugen G. Leuze Verlag, Saugau.



- Wiederholt, W. 1964:* Die atmosphärische Korrosion von Kupfer und Kupferlegierungen, *Werkstoffe und Korrosion* 15, H. 8, 633—644.
- Woldt, G. 1961:* Die Färbung chromatierter Zinkoberflächen, *Metall* 15, 562—565.
- Yamaguchi, S. 1972:* Über das grünen Rost von Messing, *National Institute for Researches Inorganic Materials, Tokyo; Werkstoffe und Korrosion* 23, H. 3, 186—187.

# Die Rettungsherrichtungen der archäologischen Metallfunde

## ZUSAMMENFASSUNG

Im Bestreben um die Rettung und Erhaltung archäologischer Funde spielt eine nicht geringe und bedeutende Rolle die Pflege und Herrichtung der Metalloberflächen, damit ihr Stand den gewünschten Anforderungen entspricht. Es besteht kein Zweifel darüber, dass zu diesem Thema im Laufe der Zeit viele bewehrte Arbeitsvorgänge gesammelt wurden. Nichtsdestoweniger ist es erforderlich, in der weiteren Forschung fortzusetzen, die durch zahlreiche neue archäologische Funde hervorgerufen wird. Die Zielsetzung erforderlicher Richtungen und Themen wird sich nicht ohne eine entsprechende Auswahl der bisherigen Kenntnisse der zuständigen chemischen und elektrochemischen oder auch von anderen Fächern behelfen können, die dazu eine gute und verlässliche Basis gewähren. Dabei kann es sich nicht nur um die eigentlichen Herrichtungen handeln, die die Metalloberflächen veredeln, um das erforderliche Aussehen zu erreichen, sondern auch um die Bedeutung der Oberflächenchemie resp. Elektrochemie bei Rettungsleistungen nach der Abdeckung archäologischer Metallfunde und für die Feststellung ihres Zustandes vor der Konservierung und auch beim Ausstellen der hergerichteten Gegenstände oder ihrer Deponierung in Depositarien u. ä., indem man die Art und die Einflüsse des gewählten Milieus in Betracht nehmen muss. Die vorgelegte Mitteilung ist in geschlossene inhaltlich zweckmässig orientierte Kapitel eingeteilt, die dennoch einen Komplex bilden, der seiner Mission entspricht.

1. Im einleitenden Kapitel wird die Notwendigkeit eines tieferen fachmässigen Studiums der Rettung und Herrichtung archäologischer Metallfunde mit Berücksichtigung des Ausmasses betont, in welchem diese angegriffen sind. Für das gesetzte Ziel wird man mit einer Übersicht der allgemeinen Korrosion auskommen können, die in den der Korrosion einzelner Metalle gewidmeten Kapiteln ergänzt ist, und dies bereits im Hinblick auf die Bedürfnisse und Interessen der Konservierung und Restaurierung. Dabei ist die vorgelegte Mitteilung, die keineswegs eine Zusammenfassung von Arbeitsanleitungen sein kann, wie die Beschädigung von Gegenständen durch Korrosion wettzumachen, von dem Bestreben nach einer intuitiven Darlegung der benötigten Auslegungen der Korrosion und des Schutzes von Metallen geleitet, die einzig allein darin den erwünschten Vortschritt sichern kann, um sich von den veralteten und heute bereits überlebten Ansichten freizumachen, indem die Erkenntnisse über Eisen und auch andere Metalle argänzt werden, deren allgemeines Verhalten oft zum Schaden der archäologischen Funde übersehen wird.
2. Die Anmerkungen zur Historie der Oberflächenherrichtungen beschränkten sich in diesem Artikel nur auf einige Angaben, die das Färben der Metalloberflächen, das Phosphatieren und Tannatieren betreffen, trotzdem sich das Verfolgen einer zeitlichen Entwicklung sowie anderer Bestrebungen anbietet, aus deren Ergebnissen der heutige Konservator und Restaurator schöpft.
3. Die Übersicht des Korrosionsverhaltens wurde ausschliesslich auf Metalle orientiert, die in konservatorischer Praxis hergerichtet werden. Dabei berücksichtigte man die Elektronenkonfiguration des Eisen-, Kupfer-, Silber-, Gold-, Zinn-, Blei-, Zink- und Aluminiumatoms und dies im Hinblick auf den aktiven oder passiven Zustand dieser Metalle, eventuell auch die Eigenschaften ihrer Korrosionsprodukte in verschiedenen Reaktionsmilieus in Abhängigkeit von seinem Wert pH.
4. Das elektrochemische Verhalten der Metalloberfläche entscheidet ausser anderem auch von der Wahl der Herrichtungsart des archäologischen Materials. Dazu kom-



men an erster Stelle Erwägungen über die anodische Geltendmachung der Metalle während der Entstehung der Produkte, die in der Metallbasis verankert bleiben und so Schutzüberzüge bilden können, ob schon amorphen oder kristallinen Charakters. Dazu war es notwendig, die chemischen und Inhibitionsmöglichkeiten zu besprechen, die nicht nur von dem elektrochemischen Verhalten des Metalles sondern auch von der Dauerhaftigkeit der erzielten Rettungs-Schutzherrichtungen entscheiden. Dabei dürfen nicht die Chemisorption des Wassers auf der Metallgrundlage und auch nicht ihr Zusammenhang mit der Aktivität der Metalloberfläche resp. mit der Äusserung des Lösungsdruckes des gegebenen Metalles übersehen werden, der sein Korrosionsverhalten und -eigenschaft mitbestimmt.

5. Anschliessend auf die vorherigen Erwägungen über die Korrosion eiserner Metalle wird der Eingriff des Wassers als eines ausgesprochen reaktionären Bestandteiles begründet, das neben dem Sauerstoff den Verlauf und die Ergebnisse des Rostens bedingt und erhält inclusive die Entstehung der Rostbestandteile, die überwiegend aus oxidohydroxidischen Substanzen bestehen, die zu verschiedenem Grad dehydratisiert sind, der für die physikal-chemischen Rosteigenschaften oder für die Korrosionsprodukte eiserner Metalle mitbestimmend ist. Die Erfordernisse müssen bei der chemischen oder elektrolytischen Entrostung berücksichtigt werden, die so von einem einheitlichen Standpunkt beurteilt werden kann. Ähnlich ist dem auch bei der Realisierung und Beurteilung der Stabilisations- und anderen Herrichtungen des Rostes. Zusammenfassend kann gesagt werden, das mit dem wachsenden Inhalt an Hydratwasser der Rost einen markanteren amorphen Charakter annimmt.
6. Der atmosphärischen Kupferkorrosion wurden eingehendere Erwägungen gewidmet, die mit der Bildung der Patina zusammenhängen, die den schwierigsten Korrosionsprodukt des Kupfers und seiner Legierungen vorstellt. Gebührende Aufmerksamkeit wurde der Kupferkorrosion in Atmosphären gewidmet, durch Verbrennungsprodukte des Schwefels und durch den Chlorwasserstoff resp. das Aerosol des Natriumchlorides versäucht, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Entstehungsmöglichkeiten oxydischer oder hydroxydischer Korrosionsprodukte der Kupfer resp. der Edelpatina.
7. Mit der Korrosion von Kupferlegierungen werden die vorherigen Erwägungen ergänzt, die das pure Kupfer betreffen. Es handelt sich um das elektrochemische resp. Korrosionsverhalten des Messings, der Bronze eventuell der Kupferlegierungen mit Silber und Gold, einschliesslich der Analysen ihrer besonderen Korrosionsanfälle und -zerfälle.
8. Die Metallkorrosion im Bodenmilieu wurde in ähnlicher Art wie ihre atmosphärische Korrosion behandelt, wenn auch mit dem Hinweis auf die Unterscheidung, die sich aus den physikal-chemischen Eigenschaften des Bodenmilieus ergibt. Dieses muss besonders bei der Herrichtung archäologischer Kupferfunde und auch seiner Legierungen berücksichtigt werden, die z. B. durch Reduktionsverfahren verwirklicht sind.
9. Die Passivierung und Inhibition des Silbers und des Kupfers sind für die Oberflächenherrichtung von Gegenständen, die aus diesen gefertigt wurden, sehr wichtige Erscheinungen. Daher wurden eingehend die bisherigen Erfahrungen auf diesem Konservationsgebiet behandelt, in erster Linie mit Rücksicht auf die neuen verwendeten Inhibitionsmittel vorwiegend organischen Ursprungs zur Erklärung der Reaktionsmechanismen ihrer Einwirkung auf elektrochemischer Basis. Dabei wurde die Aufgabe der Aktionsgruppen betont, die für die Verankerung der Inhibitionsfilme in der Metallbasis bürgen, ähnlich wie es der Fall bei Passivierungsschutzfilmen ist. Es wurden Beispiele einer passenden Verwendung organischer Inhibitoren bei der Behandlung von Kupfer und Messing, event. auch von anderen Metallen und Legierungen angeführt, wozu die notwendigen Bedingungen gegeben wurden.

10. Die Korrosionschemie des Zinkes und Aluminiums wurde zur Ergänzung der Erläuterung vom elektrochemischen Verhalten der Gemeinmetalle verfolgt, da beide Metalle und ihre Legierungen ein häufiges Material in technischen Museen sind. Ihre konservatorische Praxis darf weder heute noch in der Zukunft vernachlässigt werden.
11. Konversionsschutzüberzüge sind unentbehrlich bei der Oberflächenbehandlung von Gemeinmetallen. Daher ist die Erläuterung ihrer Entstehung und Wirkung durch gehörige Erwägungen belegt, mit dem notwendigen theoretischen Geleit, das die Eigenschaften der Konversionsüberzüge oder Schichten, deren Bindekraft mit der Metallbasis und Entstehung durch die Zerlegung zuständiger Chemisorbate betrifft. Es wird auch nicht die Wichtigkeit der Erläuterung ihres Anwachsens auf die Metallbasis sowie die Möglichkeit ihres unerwünschten Unterwachsens vergessen. Diese Erwägungen beziehen sich auf die Phosphatisierung und Tannatisierung, auch wenn man mit ihnen ebenfalls bei anderen Konversionsherrichtungen auskommt, die in Konservierungslaboratorien verwendet werden.
12. Das Anwachsen von Phosphatkonversionsüberzügen ist eine bedeutende Möglichkeit bei der Oberflächenbehandlung von Eisenmetallen. Hier wurden die Ansichten auf das epitaxiale Anwachsen der Phosphatüberzüge im Vergleich mit ihrer Entstehung in Folge elektrochemischer Reaktionen betont, resp. im Rahmen der Tätigkeit lokaler Elemente auf der behandelten Oberfläche. Dabei wurde auf die Bedeutung von Phosphatbädern aufmerksam gemacht, die auf Phosphaten und Polyphosphaten alkalischer Metalle begründet sind.
13. Das Unterrosten und Unterwachsen der Konversionsüberzüge wurde in der Erwägung erläutert, in welcher die Dauerhaftigkeit der Konservierungsherrichtung verglichen wird, die direkt auf der Oberfläche der Eisenmetalle und auf deren phosphatisierter Oberfläche durchgeführt wurde, u. zw. im Hinblick zu den Umständen, die die Verankerung der Phosphatüberzüge in der Metallbasis bedingen.
14. Kupfer- und Bronzefunde oder ihre Rettung und Herrichtung mit Rücksicht auf ihre häufige archäologische Bedeutung erfordern eine gründliche Beurteilung vor der Konservierung, um zweckmäßige Rettungsarten wählen zu können, damit es nicht zu einer unverbesserlichen Oberflächen- oder auch materiellen Störung und Zerfall kommt.
15. Blei- und Zinnfunde, sofern sie in einem annehmbaren Zustand erhalten blieben, erfordern umsichtig durchgeführte Herrichtungs- sowie Rettungsvorgänge, für welche Grundkenntnisse der Chemie, ob nun schon der Metalle selbst oder ihrer Korrosionsprodukte, Voraussetzung sind. Ihre Konservierung verlangt besondere Arbeitsvorgänge z. B. die Verwendung von Ionenaustauschern u. ä.
16. Die Konservierung der Metalloberfläche kann nicht nur bei ihrem praktischen Inhalt bleiben. Sollen die heutigen Konservierungsmittel den gewünschten Zweck erfüllen, müssen ihre Eigenschaften bekannt sein, die für die Wahl ihrer Verwendung bestimmt sind. Dies gilt auch für die neuzeitlichen Konservierungswachse und Öle, die ein passendes Milieu für antikorrosive Inhibitoren sind, da sie bei ihrem neutralen Wesen nicht der Oxydation des Luftsauerstoffes unterliegen. Dabei sind sie auch anderseitig chemisch widerstandsfähig, ohne dass sie Wasser und seine Dämpfe durchlassen würden. In dem vorliegenden Artikel ist es nicht möglich, sich eingehend den angeführten Themen zu widmen, nur in kurzgefassten im Text eingereihten Anmerkungen, und dies mit Rücksicht auf das Bestreben, eine optimale Dauerhaftigkeit der erwähnten Schutzsysteme zu erreichen, unter Begründung des zuständigen physikalisch-chemischen, sofern möglich einheitlichen Standpunktes, mit eigenen Erwägungen ergänzt. Dabei werden nicht die Anstreichsysteme berücksichtigt. Sachgemäße Erwähnungen werden nur bei Systemen angeführt, die sich Konservierungsmitteln bedienen.



17. Das Färben von Metalloberflächen wird durch die anodische Bildung der Farbsubstanz, durch die Ableitung der anorganischen Schicht oder durch das Auftragen einer Farbmasse verwirklicht. Dies wird durch verschiedene Versuchsarten getan, die anders in ihrer Substanz vom chemischen und elektrochemischen Wesen der Metalle abhängig sind. Die gewonnenen Überzüge können noch weiter veredelt werden, dazu werden bei den einzelnen Metallen die notwendigen Erfahrungen angeführt, und dies sowohl um das gewünschte Aussehen, als auch die erforderliche Dauerhaftigkeit zu erzielen.

*Deutsch von Dr. R. Tichý, CSc.*



<b>Předmluva</b>	3
<b>I. Význam záchranných úprav kovových archeologických nálezů</b>	5
<b>II. K historii povrchových úprav kovů</b>	7
<b>III. Přehled korozního chování kovů</b>	9
K elektronovým konfiguracím atomů kovů	9
Železo a měď	10
Stříbro a zlato	12
Cín a olovo	13
Zinek a hliník	14
<b>IV. Elektrochemické chování kovového povrchu</b>	15
Chemisorpce vody na kovovém povrchu	15
Chemisorpce a aktivita kovového povrchu	16
<b>V. Oxidace a koroze železných kovů</b>	19
<b>VI. Atmosférická koroze mědi</b>	22
<b>VII. Koroze slitin mědi</b>	26
<b>VIII. Koroze kovů v půdním prostředí</b>	29
<b>IX. Pasivace a inhibice stříbra a mědi</b>	33
<b>X. Korozní chemie zinku a hliníku</b>	40
Zinek	40
Hliník	41
Korozní rozlišení železa a hliníku	42
<b>XI. Ochranné konverzní povlaky</b>	44
Obecné vlastnosti konverzních povlaků	45
Možnost vzniku konverzních povlaků a jejich soudržnost s kovovým podkladem	47
Tvorba konverzních povlaků rozkladem chemisorbátu	48
<b>XII. Narůstání konverzních povlaků</b>	51
<b>XIII. Podrezavění a podrůstání konverzních povlaků</b>	54
<b>XIV. Měděné a bronzové nálezy</b>	57
<b>XV. Olověné a cínové nálezy</b>	59
<b>XVI. Konzervace povrchů kovů</b>	66
<b>XVII. Barvení kovových povrchů</b>	69
Anodická tvorba barevné substance	70
Anorganická vrstva	71
Nanášení barevné hmoty	72
Železné kovy	73
Měď a její slitiny	74



Cín a olovo	76
Hliník a zinek	76
Univerzální mořidla	77
Význam úpravy kovových povrchů barvením a zušlechťováním	78
<b>Literatura</b>	81
<b>Die Rettungsherrichtungen der archäologischen Metallfunde</b> <i>(Zusammenfassung)</i>	84





Prof. RNDr. Ing. Václav Čupr  
RNDr. Ladislav Págo

Záchranné úpravy  
kovových  
archeologických  
nálezu

STUDIE  
ARCHEOLOGICKÉHO  
ÚSTAVU  
ČESKOSLOVENSKÉ  
AKADEMIE VĚD  
V BRNĚ

Ročník V  
svazek 1

Vydala Academia,  
nakladatelství Československé akademie věd,  
Praha 1977

Obálku navrhl Jiří Ledr  
Redaktor publikace Lubor Václavů  
Technická redaktorka Jitka Javůrková

Vydání I, 92 stran  
Vytiskl Tisk, knižní výroba. n. p., Brno, provoz 54

5,65 AA — 5,80 VA  
Náklad 1200 výtisků — 02/63 — 6468  
21 — 043 — 77

Cena brož. výtisku 11,— Kčs  
509 — 21 — 327





# STUDIE ARCHEOLOGICKÉHO ÚSTAVU ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD V BRNĚ

## I

---

1. Zdeněk KLANICA: Předvelkomoravské pohřebiště v Dolních Dunajovicích
2. Emanuel OPRAVIL: Rostliny z velkomoravského hradiště v Mikulčicích (Výzkum z let 1954—1965)
3. Jaroslav TEJRAL: Mähren im 5. Jahrhundert (Die Stellung des Grabes XXXII aus Smolín im Rahmen der donauländischen Entwicklung zu Beginn der Völkerwanderungszeit)
4. Marie KOSTELNÍKOVÁ: Velkomoravský textil v archeologických nálezech na Moravě
5. Jiří ŘÍHOVSKÝ: Význam moravských bronzových nožů pro chronologii mladší a pozdní doby bronzové
6. Pavel KOŠTUŘÍK: Die Lengyel-Kultur in Mähren (Die jüngere mährische bemalte Keramik)

## II

---

1. Bohuslav KLÍMA: Archeologický výzkum plošiny před jeskyní Pekárnou
2. Jaroslav TEJRAL: Völkerwanderungszeitliches Gräberfeld bei Vyškov (Mähren)
3. Vít DOHNAL: Die Lausitzer Urnenfelderkultur in Ostmähren
4. Karel LUDIKOVSKÝ—Robert SNÁŠIL: Mladohradištní kostrové pohřebiště ve Velkých Hostěrádkách (okres Břeclav)
5. Jiří PAVELČÍK: Eneolitická sídliště Uherský Brod-Kyčkov a Havřice-cihelna
6. Zdeněk KLANICA: Práce klenotníků na slovanských hradištích

## III

---

1. Magdalena BERANOVÁ: Zemědělská výroba v 11.—14. stol. na území Československa. Podle archeologických pramenů
2. Jaroslav TEJRAL: Die Probleme der späten römischen Kaiserzeit in Mähren
3. Zdeněk SMRŽ: Enkláva lužického osídlení v oblasti Boskovské brázdy
4. Emanuel OPRAVIL: Archeobotanické nálezy z městského jádra Uherského Brodu

## IV

---

1. Kadel VALOCH: Die altsteinzeitliche Fundstelle in Brno-Bohunice
2. Jaroslav TEJRAL: Grundzüge der Völkerwanderungszeit in Mähren
3. Blanka KAVÁNOVÁ: Slovanské ostruhy na území Československa



**Přehled výzkumů**

1956 ( 80 str., 22 tab.), Brno 1959	1964 ( 81 str., 50 tab.), Brno 1965
1957 (212 str., 20 tab.), Brno 1958	1965 ( 87 str., 42 tab.), Brno 1966
1958 (110 str., 32 tab.), Brno 1958	1966 ( 76 str., 58 tab.), Brno 1967
1959 (186 str., 37 tab.), Brno 1960	1967 (128 str., 110 tab.), Brno 1970
1960 (115 str., 44 tab.), Brno 1961	1968 (147 str., 67 tab.), Brno 1970
1961 (111 str., 40 tab.), Brno 1962	1969 ( 86 str., 42 tab.), Brno 1970
1962 ( 77 str., 31 tab.), Brno 1963	1970 (148 str., 64 tab.), Brno 1971
1963 ( 85 str., 36 tab.), Brno 1964	1971 (266 str., 118 tab.), Brno 1972

**Fontes Archaeologiae Moravicae**

- I. Boris NOVOTNÝ, Hromadný nález ze 16. století v Brně — Ein Hortfund aus dem 16. Jahrhundert in Brno. — Brno 1959 (34 str., 19 tab.) — rozebráno
- II. Jiří MEDUNA, Staré Hradisko. Katalog nálezů uložených v muzeu města Boskovic. — Katalog der Funde im Museum der Stadt Boskovice. — Brno 1961 (78 str., 50 tab.)
- III. Milan STLOUKAL, Mikulčice. Antropologický materiál z I. pohřebiště. — Anthropologisches Material aus der I. Begräbnisstätte. — Brno 1962 (100 str., 36 tab.)
- IV. Karel TIHELKA, Hort- und Einzelfunde der Úněticer Kultur und des Věteřover Typus in Mähren. — Brno 1965 (100 str., 36 tab.)
- V. Jiří MEDUNA, Staré Hradisko II. Katalog nálezů z moravských muzeí. — Katalog der Funde aus den Museen in Brno, Praha, Olomouc, Plumlov und Prostějov. — Brno 1970 (166 str., 57 tab.)
- VI. Anna MEDUNOVÁ-BENEŠOVÁ, Jevišovice — Starý Zámek. Schicht B. Katalog der Funde. — Brno 1972 (173 str., 110 tab., 2 obr.)
- VII. Anna MEDUNOVÁ-BENEŠOVÁ, Grešlové Mýto. Äneolithische Höhensiedlung „Nad Mírovcem“. Katalog der Funde. — Brno 1973 (104 str., 78 tab.)

**Sborníky**

- I. Sborník Josefu Poulíkovi k padesátinám. — Brno 1960 — rozebráno
- II. Františku Vildomcovi k pětaosmdesátinám. — Brno 1961 (131 str., 29 tab.)
- III. Karlu Tihelkovi k pětašedesátinám. — Brno 1964 (275 str., 52 tab.)
- IV. Za Luborem Niederlem po dvaceti letech. Uspořádal Josef Skutil. — Brno 1965 (35 str.)
- V. Sborník Josefu Poulíkovi k šedesátinám. — Brno 1970 (152 str.)

**Bibliografie**

Josef SKUTIL, Bibliografie moravského pleistocénu 1850–1950.  
—Brno 1965 (316 str.)

**Objednávky vyřizuje Archeologický ústav ČSAV v Brně, sady Osvobození 17/19**