

Koroze mědi a bronzu – vybrané technologie restaurování

Dagmar KNOTKOVÁ, Kateřina KREISLOVÁ

Úvod

Publikace je druhým dílem příspěvku k problematice korozního chování a protikorozní ochrany bronzových a měděných památek. Navazuje na první díl (viz příloha ZPP 60/2001, č. 10, dále jen 1. díl), který shrnoval poznatky o korozním chování mědi a bronzu v atmosférických podmínkách a o tvorbě povrchových vrstev korozních produktů (přírodních patin). V tomto díle jsou shrnuty zkušenosti v oblasti čištění, tvorby umělých patin a konzervace mědi a bronzu, které byly získány v rámci řešení projektu EU 316 Copal a v rámci spolupráce na vybraných restaurátorských záměrech.

Proces restaurování bronzových plastik zahrnuje mimo jiné jejich čištění (odstranění úsad, prachu, apod.), v případě potřeby částečné či úplné odstranění vrstev korozních produktů, opravu či náhradu poškozených prvků, eventuálně patinování a závěrečnou konzervaci. Některé postupy čištění, patinování a konzervace vycházejí převážně ze zkušeností řemeslné praxe uplatňovaných v minulosti. Jiné jsou významně ovlivněny moderními technologiemi běžně užívanými v jiných oborech.

Technologické postupy, zejména v oblasti patinování a konzervace, nutně reagují i na nabídku na současném trhu. Nové či inovované postupy a prostředky představují obohacení při restaurování památek; je však třeba, aby byly využívány citlivě, se znalostí jejich možností, kladů, ale i omezení. Vhodnému využití technologií a prostředků pomáhá odborné vymezení jejich účinnosti, popis podmínek působení či definice změn vyvolaných na povrchu památky. Technologický postup by měl vycházet z průzkumu a vyhodnocení celkového poškození památky, včetně posouzení vlast-

ností povrchových vrstev. Mimo to musí výběr technologií restaurování respektovat stanovený konečný vzhled památky.

Poznatky shrnuté v této publikaci mají za cíl přispět ke znalostem o vybraných procesech čištění, patinování a konzervace měděných a bronzových památek, a to zejména s využitím poznatků o atmosférické korozi kovů, jakostních kritériích pro daná protikorozní opatření a o principech dočasné a dlouhodobé protikorozní ochrany. Publikace uvádí metodické poznatky, podmínky aplikace a vlastnosti upravených povrchů k některým technologiím:

- mechanické a chemické metody čištění,
- patinování a vlastnosti umělých patin, včetně transformace patin po jejich vystavení atmosférickému prostředí,
- konzervace povrchů voskovými prostředky.

Hlavní přínos publikace pro restaurátorskou praxi lze spatřovat v kvantifikaci změn vyvolaných vybranými technologiemi čištění na povrchu památkového objektu a popisu změn povrchu po aplikaci příslušných technologií. Pro vybrané technologie čištění byl kvantifikován úbytek základního materiálu při definovaných, či přímo mezinárodním technickým normám odpovídajících podmínkách. Měděné a bronzové památky a jejich součásti jsou většinou vystavovány prostředí s vrstvou umělé patiny nebo patina působením prostředí postupně vzniká. Publikace přispívá k poznání vlastností a změn vlastností těchto povrchových vrstev. Srovnání vlastností je důležitou informací pro posouzení potřeby chránit umělé patiny před transformací, či pro přístup, kdy tato transformace je součástí záměru. Jde tu zejména o složení umělých a přírodních patin a o posouzení stability složek umělé patiny, na kterou působí atmosférické prostředí.

Aplikace konzervačních prostředků (např. mikrokrytalických vosků) je oborem, kde vstup nových technologií pro dočasnou ochranu strojírenských výrobků a zařízení může být ku prospěchu oboru památkové péče.

Nové prostředky a technologie se v oboru konzervace a restaurování památek prosazují pomalu, což je ve značné míře ovlivněno omezenou spoluprací restaurátorů s odbornými pracovníky v dalších oborech, mimo jiné i v oboru koroze a protikoroziní ochrany.

Publikace si neklade za cíl podat přehled o prostředcích, které jsou na současném trhu, ani je vzájemně porovnávat.

1 Čištění plastik

Po provedení průzkumu je dalším krokem restaurování určit stupeň očištění plastiky, mimo jiné na základě vyhodnocení chemického složení a dalších vlastností povrchových vrstev (viz 1. díl – s. 2) ve vztahu k restaurátorskému záměru. Techniky čištění a odstraňování korozních produktů na bronzových plastikách lze rozdělit do tří skupin:

- čištění tlakovou vodou,
- mechanické či abrazivní čištění (tryskání),
- chemické čištění – „stahování“ a moření.

Prvním krokem čištění plastik je omytí vodou či vodou s detergentem, případně s tlakovou mechanickou podporou. Po odstranění rozpustných a nepevně lpících nečistot se provádí další čištění plastik. Ani opakovaným mytím s mechanickým přispěním se nedosáhne odstranění nečistot, které na dlouhodobě vystavených objektech tvoří spolu s patinou pevně lpící kompaktní vrstvu. Bývá proto nutné užití následných postupů.

1.1 Čištění vysokotlakovou vodou

Odstranění korozních produktů vodou pod tlakem je často používáno ve spojení s abrazivními technikami či chemickým čištěním. Při mytí vodou se používají tlaky v rozmezí 50 – 1000 psi. Odpadávající či nepřilnavé částice a rozpustné složky korozních krust a vrstev jsou tlakovým mytím odstraněny nebo redistribuovány po povrchu (viz obrazová příloha 1). Účinnost mytí závisí zejména na stavu a konfiguraci povrchu a schopnosti a zkušenostech pracovníka.

Hodnocení povrchu¹ po očištění vysokotlakovou vodou ukazuje, že tato metoda je velmi účinná pro odstranění korozních produktů z povrchu velmi silně narušeného a zkorodovaného bronzu. Potenciální nebezpečí poškození objektu při aplikaci této metody je však vysoké.

1.2 Abrazivní čištění

V restaurátorské praxi se používají různé způsoby mechanického čištění, jimiž jsou různé typy brusných a leštících prostřed-

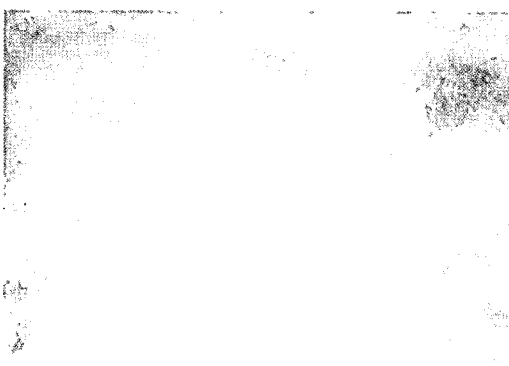
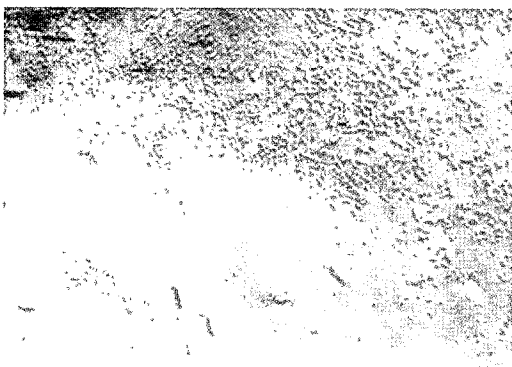
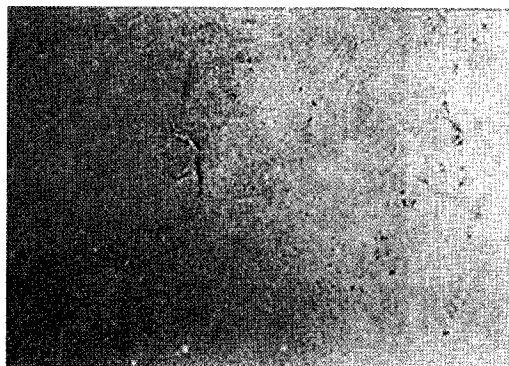
ků, past, kovových vln a kartáčů z různých materiálů, včetně mechanických kartáčů, skalpelu, speciální ocelové brusné vaty apod. (viz obrazová příloha 1). Čištění s využitím ručních mechanických prostředků je zdoluhavé a obtížné. Těmito postupy lze očistit z povrchu krusty, usazeniny i porost a zachovat tak tenkou vrstvu patiny. Možnost či vhodnost zachování tenké vrstvy patiny závisí na stupni znečištění plastiky, předchází povrchové úpravě, tvarovém řešení objektu apod. Většinou nelze dosáhnout takového očištění na všech místech plastiky, zvláště na nepřístupných místech.

V případech místního silného znečištění (např. plochy s biologickým znečištěním ptačím trusem) se pod touto vrstvou nevykytuje žádná tenká ochranná vrstva patiny a čištění vede až k odhalení kovového povrchu plastiky. Velkým problémem při mechanickém čištění plastik je odstranění vrstvy předchozí nevhodné „konzervace“ způsobené různými nátěry s vosky či nahromaděním zbytků částečně degradovaných předchozích konzervací.

Mechanické čištění – tryskání – pomocí abraziv – je používáno spíše výjimečně. Jsou však případy, kdy je tento postup optimální technologií (např. čištění vnitřního povrchu mísy fontány). Tryskání je proces, při němž se pevné částičky kovů, minerálů, syntetických pryskyřic nebo rostlin, popř. voda vrhají vysokou rychlostí na předmět za účelem čištění, úbytku nebo zpevnění jeho povrchu. Při tryskání se používá stlačený vzduch (tlak 20 – 80 psi) a abraziva různé velikosti, obvykle v rozmezí 175 – 1000 mm. Jsou využívány různé kombinace rychlosti pohybu abraziva, vzdálenosti trysky od povrchu a úhlu dopadu. Volba těchto parametrů je určena charakterem čištěného povrchu, zejména jeho hrubostí, tvrdostí a tloušťkou krust a korozních vrstev. Tyto postupy, i když využívají velmi měkká abraziva (např. skleněné kuličky, uhlíčitán sodný, kysličník hlinitý, olivínový písek, plasty různé tvrdosti a velikosti částic), dále i některé přírodní produkty (např. mleté skořápky vlašských ořechů, drcenou kukuřici), mají vliv na topografii povrchu, jeho deformaci, deformaci mikrostruktury apod.

Otryskáním se vytvářejí korozně nestabilní povrchy, které jsou citlivé k vlhkosti, a tím i k pokračování korozních procesů. Ani tyto postupy neodstraňují aktivní chloridová a síranová centra z hlubokých povrchových důlků. Proces tryskání může na čištěný povrch vnášet složky z abraziva, které mohou působit i negativně po vystavení památky vlivům okolního prostředí. Agresivnější abrazivní techniky mohou paradoxně odhalit více aktivních důlků a center na povrchu než méně agresivní postupy.

Vliv tryskání na povrch mědi a jejích slitin byl ověřován (spolu práce SVÚOM a laboratoře oddělení prehistorie a protohistorie Národního muzea) s různými abrazivy.^{1, 2} Tryskány byly vzorky mědi a mosazi o rozměrech 30 x 80 x 1 až 2 mm s různě tenkou vrstvou korozních produktů (hnědé a hnědožluté povrchy po dlouhodobém skladování ve vnitřním prostředí) a vzorek měděné

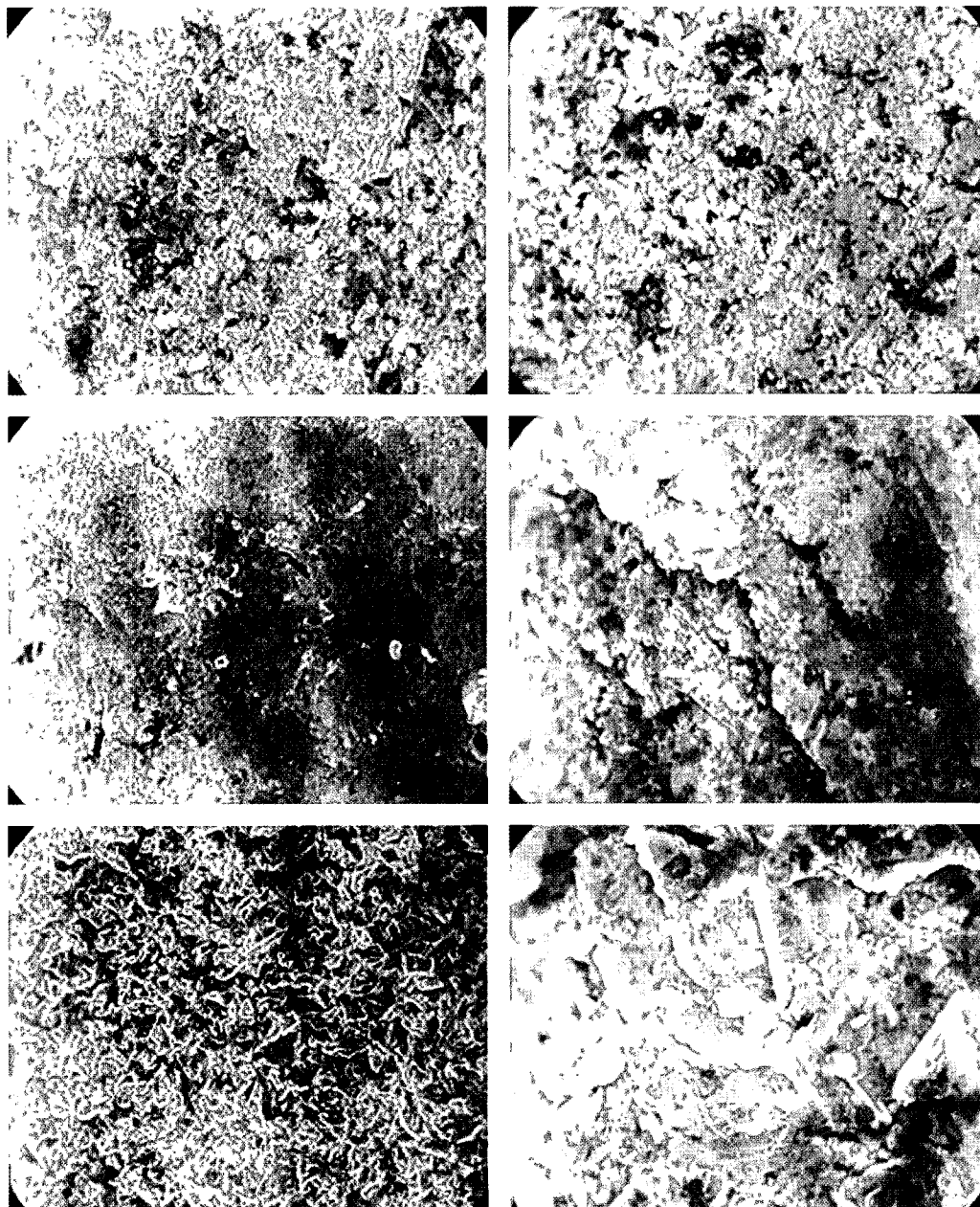


1	2
3	4
5	6

Obrazová příloha 1

Charakter povrchu mědi a bronzu po různých způsobech čištění

1. Očištění vnitřního povrchu mísy fontány tlakovou vodou.
2. Očištění vnitřního povrchu mísy fontány tryskáním pod vodou.
3. Otryskání povrchu mědi na čistý kov s použitím měkkého abraziva.
4. Ruční očištění bronzu skalpelem s cílem zachování spodní vrstvy patiny.
5. Ruční očištění bronzu pemzou a kartáči s cílem zachování patiny.
6. Ruční očištění bronzu rotačním plastovým kartáčem.



1	2
3	4
5	6

Obrazová příloha 2

Změny povrchu mědi vyvolané tryskáním (snímáno na elektronovém mikroskopu)

1. Původní povrch (zvětšení 200 x).
2. Původní povrch (zvětšení 2000 x).
3. Tryskání balotinou (zvětšení 200 x).
4. Tryskání balotinou (zvětšení 2000 x).
5. Tryskání korundem (zvětšení 200 x).
6. Tryskání korundem (zvětšení 2000 x).

střešní krytiny o rozměrech asi 50 x 50 x 0,6 mm s rovnoměrnou vrstvou zelené patiny po přibližně šedesáti letech expozice v Praze. Povrch vzorků mědi a mosazi byl nerovnoměrně ztmavlý, proto bylo možné předpokládat výskyt povrchových oxidů, přičemž nemohl být vyloučen vznik sulfidů či přítomnost částic prachu.

Ke zkouškám bylo použito tryskací zařízení M-systém (kabina 60 cm dlouhá se zabudovanou tryskou a cirkulací abraziva) a mikrotryskací zařízení bez cirkulace (se stejnou kabinou). Průměr trysek byl 1 a 2 mm. Použitá abraziva: korund 120, černý korund 180, skleněná balotina 60 a skleněná balotina 134 při tlaku 0,2 a 0,4 MPa a kolmém úhlu dopadu abraziva na tryskaný povrch a pod malým úhlem. Průměrná reálná otryskaná plocha byla si 20 cm². Po otryskání byl hodnocen vzhled povrchu vzorků, hmotnostní úbytky vzorků a povrchy byly hodnoceny za užití řádkovacího elektronového mikroskopu a snímkováním ploch ve světelném metalografickém mikroskopu (viz Obrazová příloha 2). Rozdíly mezi jednotlivými materiály nejsou zásadní a odpovídají stavu povrchu – tloušťce vrstvy oxidů a korozních produktů a hrubosti povrchu (Tabulka 1). Rozdíly mezi jednotlivými tryskacími prostředky a režimy tryskání odpovídají typu a charakteru tryskacího prostředku.

Hmotnostní úbytky vzorků měděné střešní krytiny s přírodní patinou (asi 60 let expozice) se při otryskání různými prostředky tryskou o průměru 2 mm pohybovaly kolem 1,0 g/m², při otrys-

kání tryskou o průměru 1 mm kolem 11,0 g/m² (Tabulka 2). Úbytky tloušťky vztažené na čistý kov jsou cca 1 μm pro trysku o průměru 2 mm a přibližně 12 μm pro trysku o průměru 1 mm. Při použití. Při použití trysky s menším průměrem (1 mm) bylo nutné tryskání opakovat, aby bylo dosaženo stejného stupně očištění jako při tryskání s tryskou o průměru 2 mm.

Povrchy po očištění tryskáním jsou změněny způsobem, který souvisí s použitou technologií:

- tryskací prostředky zvyšují výrazně hrubost čištěných povrchů, a to v závislosti na tvrdosti prostředku a tvaru částic prostředku,
- větší změny makrostruktury povrchu vyvolává korund, povrch je však důsledněji očištěn, při očištění balotinou zůstávají zbytky povrchových vrstev,
- při tryskání se vnášejí na povrch prvky odpovídající složení částec tryskacího prostředku či nečistot v něm obsažených. Větší množství nečistot ve stopovém množství se vnáší při použití balotiny.

Na původním povrchu vzorků a na povrchu po tryskání bylo sledováno složení povrchové vrstvy: Na původních površích se kromě prvků kovu (měď a zinek) vyskytoval kyslík a síra bez dalších nečistot. Výsledky kvalitativní analýzy povrchu po tryskání jsou uvedeny v Tabulce 3 (analýza byla provedena mikrosoudou

Tabulka 1

Úbytek materiálu s tenkou hnědou vrstvou korozních produktů po tryskání různými abrazivy – tryskání kolmo k povrchu

abrazivo	tlak (MPa)	průměr trysky (mm)	úbytek materiálu			
			měď (g.m ⁻²)		mosaz (μm)	
korund 120	0,4	1	1,5	0,18	1,8	0,22
		2	4,5	0,55	3,5	0,43
	0,2	1	1,1	0,13	0,7	0,09
		2	2,1	0,26	2,9	0,36
český korund 180 balotina 60	0,2	1	1,0	0,12	2,2	0,26
	0,2	2	0,5	0,06	0,1	0,02

Tabulka 2

Úbytek mědi s vrstvou zelené přírodní patiny po 60 letech expozice po tryskání různými abrazivy – tryskání kolmo k povrchu.

abrazivo	tlak (MPa)	průměr trysky (mm)	úbytek materiálu	
			(g.m ⁻²)	(μm)
korund 120	0,4	2	1,2	0,15
		1	11,2	1,38
	2	1,0	0,13	
český korund 180	0,2	1	11,2	1,37
balotina 60	0,4	2	1,2	0,15
	0,2	2	1,0	0,13
balotina 134	0,2	1	10,7	1,31

CAMEBAX-MICRO). Ve všech případech se tryskacími prostředky na povrch mědi a bronzu zanesly další prvky, které i v stopových koncentracích mohou mít negativní vliv na další korozní chování materiálu (Cl, S, Fe).

Použití těchto technologií je třeba volit po náležité úvaze zahrnující i tvar a stav plastiky a zvažovat současně i následná opatření. Při tryskání tenkých plechů může při vyšších tlacích (0,4 MPa) dojít k tvarové deformaci materiálu. Čištění tryskáním lze též uplatnit i místně (mohutné vrstvy kompaktních kruz). Za vhodný lze označit způsob, kdy se tryskáním odstraní jen malý podíl povrchových vrstev korozních produktů a nečistot, ale zachová se tak barevné tónování plastiky.

V restaurátorské praxi jsou však případy, kdy je třeba přistoupit k otryskání povrchu na čistý kov ve vazbě k celému restaurátorskému záměru a stavu poškození plastiky. Příkladem byla např. potřeba celkového restaurování plastiky Jiřího z Poděbrad (J. Schnirch, 1896). Po citlivém otryskání byl povrch dobře připraven pro aplikaci tmavé patiny a konzervaci jako finální krok při restaurování.² Dalším příkladem je očištění vnitřního povrchu horní mísy Zpívající fontány od usazenin vody, nečistot a korozních produktů tryskáním za mokra. Po tomto očištění se projevila všechna poškození povrchu bronzu a bylo možno vhodně volit následné technologie restaurování.

Tryskání jako technologická operace je definováno několika technickými normami. Většina norem se týká přípravy ocelových povrchů (ČSN ISO 8502), ale některé obecné definice a ustanovení lze uplatnit i v oblasti památkové péče a restaurování. Jedná se především o řadu norem ČSN EN ISO 11124 – 11127, které klasifikují jednotlivé otryskávací prostředky a specifikují požadavky na jejich kvalitu, včetně jejich čistoty.

1.3 Chemické čištění

Metody chemického čištění zahrnují především stahování a moření za použití různých roztoků chemických látek. Rozdíl mezi postupy stahování a moření je především v tom, že při moření se odstraní veškeré vrstvy korozních produktů až na čistý kov.

1.3.1 Stahování

Stahování je metoda řemeslné praxe, kterou lze provádět i v běžně vybavených dílnách, popřípadě i v terénu. Dosažení definovaného a rovnoměrného působení činidel na ploše plastiky není dobře možné. Korozní produkty a nečistoty se odstraní pouze částečně a místně nerovnoměrně, což ovšem může být pro některé záměry vhodné. Pro toto čištění jsou používány chelatační nebo komplexotvorné roztoky nebo pasty, jako například:³

- alkalická Rochellova sůl (vinan sodno-draselný) odstraňující korozní produkty bez napadení základního kovu,
- obklady na bázi EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová)

Tabulka 3

Výsledky kvalitativní analýzy povrchu

vzorek	tryskací prostředek	zřejmé prvky	stopové prvky
měď	balotina	O	Ca, K, Cl, Si, Pb, Mg, Al, Na
	korund	O, Si, Al	Ca, K, Cl, Fe, Mg
mosaz	balotina	Si, Al, O	Fe, Ca, Mg, Pb, K, S
	korund	Si, O, Al, Mg	Fe, Ca, K, S, Cl

Tabulka 4

Úbytky mědi s tenkou vrstvou oxidů po moření různými roztoky – moření ponorem, teplota 20 °C

mořicí roztok	koncentrace	doba (min)	celkový úbytek mědi	
			(g.m ⁻²)	(μm)
kyselina citronová	0,1 M	5 x 3	0,45	0,05
Chelaton 3	0,2 M	4 x 20	0,40	0,04
hexamethylfosforečnan sodný	0,5 M	4 x 3	0,28	0,03
kyselina sírová	0,1 M	5 x 2	0,43	0,05
kyselina aminosulfonová	5 % hm.	5 x 2	0,85	0,10
kyselina fosforečná	5,0 M	4 x 2	0,73	0,08
hydroxid sodný*	10 % hm.	4 x 10	0,48	0,05

*teplota roztoku 70 °C

selektivně odstraňující nepřilnavé či aktivní korozní produkty z povrchu bronzu, zanechávající povrch obohacený oxidy mědi jako podklad pro následnou repatinaci,

– aplikace roztoku hydroxidu amonného za současného drhnutí vlnou uvolňující a odstraňující nepřilnavé vrstvy korozních produktů,

– aplikace vodného roztoku hydroxidu amonného (1 : 1) za současného působení kovového kartáče nebo pemzy odstraňující silné inkrustace,

– aplikace pasty obsahující 1 objemový díl práškové sody, 5 objemových dílů hydroxidu vápenatého a 2 objemové díly pilin po silně rozrušené a zkorodované povrchy.

Uvedené postupy nebyly ve SVÚOM ověřovány.

1.3.2 Chemické čištění – moření

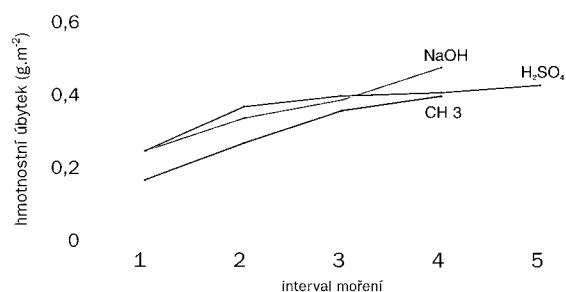
Moření je postup používaný v technické praxi, a to zejména jako předúprava před nanášením různých druhů ochranných povlaků. Očištění povrchu je důsledné, povrch objektu je však obvykle více postižen. Chemické procesy čištění představují úbytek základního kovu odpovídající expozici 2,5 až 9 roků v městské atmosféře.⁴ Pro technické účely je postup moření definován v normě ČSN ISO 8407 včetně doporučených roztoků pro jednotlivé kovy a slitiny. Metodika je dobře definována, k mořnému objektu je relativně citlivá, avšak plně využitelná je pouze v laboratorních podmínkách. Postupy jsou voleny tak, aby došlo k co nejnižšímu úbytku základního kovu. Metodika normy předepisuje opakované (intervalové) moření po určenou dobu, dokud hmotnostně ani vizuálně není dosaženo povrchu bez korozních produktů, např. pětkrát opakované moření roztokem kyseliny citronové po dobu 3 minut. Tyto normované postupy, které byly užity v práci SVÚOM, jsou vhodné pro porovnání agresivity mořících roztoků a pro porovnání změn vyvolaných mořením na povrchu kovu. I pro moření památkových objektů, pokud se k němu přistoupí, jsou vhodné opakované aplikace mořícího roztoku následované vždy důkladným oplachem, popřípadě i mechanickým očištěním uvolněných korozních produktů a nečistot. Srovnání prostředků a postupů pro moření mědi a mosazi bylo ve SVÚOM prováděno jak z hlediska hmotnostních korozních úbytků, tak z hlediska morfologie povrchu po moření v roztocích (kyselina citronová, Chelaton 3, hexamethylfosforečnan sodný, kyselina sírová, aminosulfonová kyselina, hydroxid sodný, kyselina fosforečná). Ke zkouškám byly použity vzorky mědi a mosazi s tenkou vrstvou korozních produktů vzniklých při různých podmínkách uložení ve vnitřním prostředí (hnědé a hnědožluté povrchy – viz kapitola 1.2) o rozměrech 30 x 80 mm (Tabulka 4) a vzorky mědi se silnou vrstvou zelených korozních produktů po expozici v kondenzační komoře s SO₂ a solnou mlhou (vrstva cca 0,7 g.m² – Tabulka 5). V tabulkách jsou uvedeny celkové úbytky po moření, v grafech jsou uvedeny výsledky po jednotlivých intervalech

pro roztoky Chelatonu 3, kyseliny sírové a hydroxidu sodného. Při moření je důležité, aby došlo k odstranění nežádoucích vrstev korozních produktů a k minimálnímu napadení kovu.

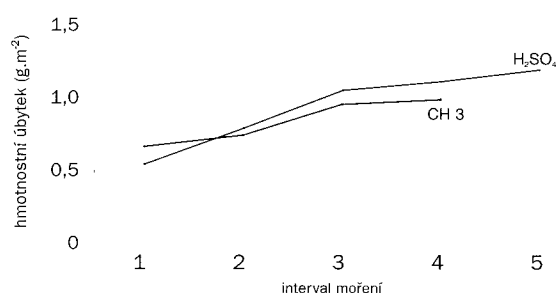
Průběžné úbytky mědi po jednotlivých intervalech moření Chelatonem 3, kyselinou sírovou a hydroxidem sodným jsou znázorněny na grafu 1. Je zřejmé, že po ukončení moření v roztoku Chelatonu 3 a kyseliny sírové došlo k odstranění všech korozních produktů z povrchu (křivka se postupně stává přímkou), po čtyřech intervalech moření v roztoku hydroxidu sodného ještě stále nebyly odstraněny všechny korozní produkty. K odstranění všech korozních produktů v roztoku kyseliny sírové došlo již po třetím intervalu moření (6 min), v dalších intervalech byl mírně rozpouštěn základní kov. V roztoku Chelatonu 3 dochází k podstatně pomalejšímu rozpouštění korozních produktů, ale po čtvrtém intervalu (80 min) jsou již všechny korozní produkty odstraněny.

V případě vzorků se silnou vrstvou korozních produktů je průběh moření obdobný, pouze absolutní hodnoty úbytku materiálu jsou vyšší. Je zřejmé, že roztok Chelatonu 3 působí v počátečním intervalu moření intenzivněji, ale již po druhém intervalu moření je intenzita rozpouštění korozních produktů srovnatelná s roztokem kyseliny sírové (graf 2). Celkový úbytek základního materiálu po moření v roztoku Chelatonu 3 je menší než při moření v roztoku kyseliny sírové při stejném stupni očištění povrchu.

Graf 1



Graf 2



Účinnost jednotlivých mořicích roztoků není stejná; korozní úbytky se zvyšují v pořadí: hexametrafosforečnan sodný < Chelaton 3 < kyselina citronová < kyselina sírová < hydroxid sodný < kyselina aminosulfonová < kyselina fosforečná. Povrchy byly hodnoceny za užití rádkovacího elektronového mikroskopu a snímkováním ploch ve světelném metalografickém mikroskopu.

Po očištění mořením jsou povrchy změněny způsobem, který souvisí s použitou technologií (viz Obrazová příloha 3):

- naleptání povrchů po moření nezvyšuje výrazně hrubost povrchů, zvýrazňuje se však struktura kovu,
- na mořených i dobře oplachovaných površích se ve stopovém množství vyskytují v některých případech prvky odpovídající složení mořicí lázně (Na, P).

Ve vztahu k restaurování uměleckých předmětů je velmi důležité posouzení morfologie povrchu na moření. Dochází k určitému napadení povrchu a zvýraznění krystalografické struktury, což může při následné expozici v náročnějším prostředí, např. venkovním, zvýšit nerovnoměrnost následného korozního napadení.

1.3.3 Nové technologie čištění

Lze předpokládat, že se při čištění měděných a bronzových památek postupně ve větší míře uplatní moderní techniky čištění kovových povrchů vyvinuté pro technické objekty, např. tryskání vysokotlakou vodou. Další možnost poskytuje užití vysokotlaké

páry či tryskání kuličkami suchého ledu. Bude ovšem třeba řešit nejen problémy cenové, ale zvažovat i rozměry a tvarové řešení objektu.

Pro měděné a bronzové objekty, zejména z archeologických nálezů, jsou vhodné elektrolytické metody čištění. Cílem čištění je odstranění agresivních iontových podílů (chloridů) z povrchových vrstev. Použité postupy umožňují zachovat vrstvu patiny a dalších složek na ošetřovaném předmětu.

V poslední době se rozvíjí použití plazmochemické metody, která není vhodná pro bronzové a měděné předměty.

2 Umělé patinování

Umělé patinování je velmi důležitým krokem při vytváření a restaurování bronzových a měděných monumentů. Dlouhá doba tvorby přírodní zelené patiny vyvolává potřebu vytvářet patinu uměle. K umělému patinování se přistupuje zejména tehdy, když je třeba urychleně dosáhnout požadovaného vzhledu povrchu. Ochranná účinnost či korozní odolnost vzniklých vrstev je různá, ve většině případů tato okolnost nebývá uvažována ani známa.

2.1 Tvorba, složení a vlastnosti umělých patin

Na vlastním měděném či bronzovém objektu dochází v přírodních podmínkách k tvorbě místně vzhledově odlišné patiny, která se liší tloušťkou a složením. Důvodem pro tuto různorodost přírodní patiny je tvarové uspořádání objektu, které způsobuje

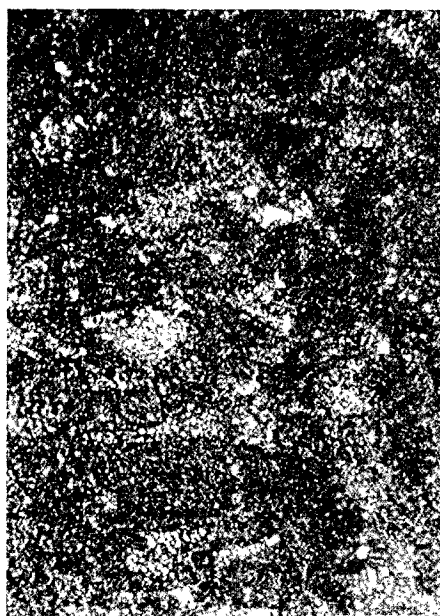
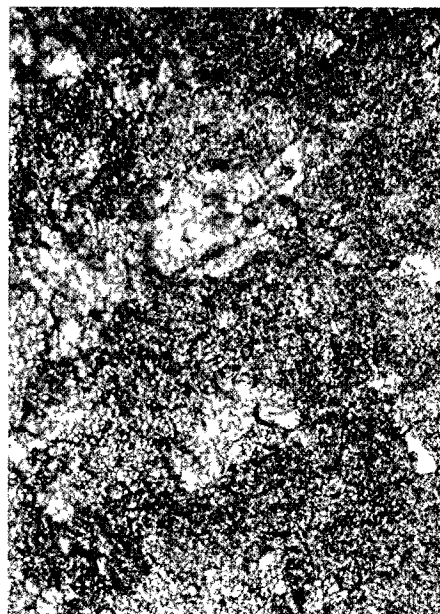
Tabulka 5

Úbytky mědi s relativně tlustou vrstvou korozních produktů po moření různými roztoky

– moření ponorem, teplota 20 °C

mořicí roztok	koncentrace	doba (min)	celkový úbytek mědi	
			(g.m ⁻²)	(μm)
kyselina citronová	0,1 M	5 x 3	22,9	2,6
Chelaton 3	0,2 M	4 x 20	36,5	4,1
hexamethylfosforečnan sodný	0,5 M	4 x 3	56,3	6,3
kyselina sírová	0,1 M	5 x 2	4,0	0,4

mořicí roztok	stav povrchu mědi po moření
Chelaton 3	původní korozní produkty odmořeny, přítomny produkty reakce s mořicím roztokem, místa jejich existence mají souvislost s krystalografickou orientací zrn základního kovu
hexametrafosforečnan sodný	odmořeno plošně, s lehkým zvýrazněním hranic zrn, výskyt blíže nedefinovaných plošek, které mohou být výsledkem selektivního moření nebo mohou představovat produkty vzniklé při moření případně i nečistoty v materiálu
kyselina sírová	původní produkty odmořeny, postup moření, ale zejména růst nových produktů záleží na krystalografické orientaci zrn kovu
kyselina citronová	původní produkty odmořeny, postup moření, ale zejména růst nových produktů záleží na krystalografické orientaci zrn kovu, méně výrazné než při moření kyselinou sírovou

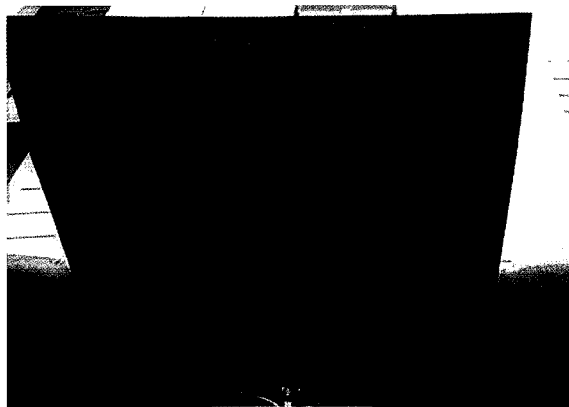
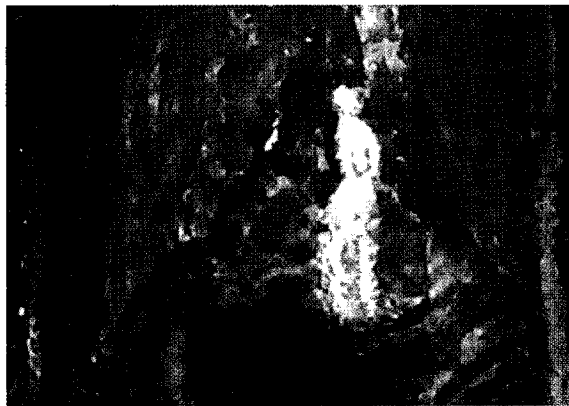
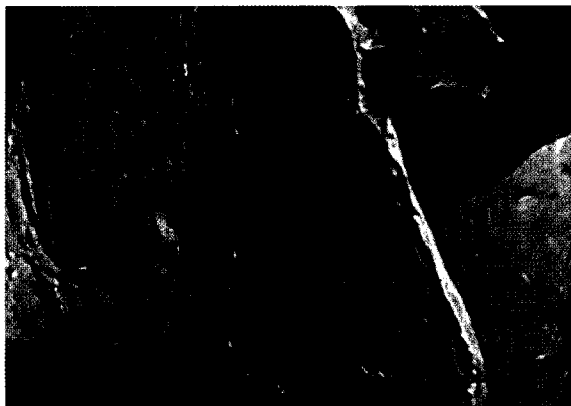


1	2
3	4

Obrazová příloha 3

Povrch mědi po moření různými roztoky (metalografický mikroskop 800 x zvětšeno)

1. Chelaton 3 (0,2 M).
2. Hexamethylfosforečnan sodný (0,5 M).
3. Kyselina sírová (0,1 M).
4. Kyselina citronová (0,1 M).



1	2
3	4
5	

Obrazová příloha 4

Změny na vrstvách umělých patin

1. Vrstva umělé tmavé patiny po 5 letech expozice, počátek tvorby přírodní zelené patiny.
2. Vrstva umělé tmavé patiny s defektem způsobeným netěsností v plastice.
3. Smývání vrstvy umělé zelené patiny.
4. Degradace vrstvy umělé zelené patiny po 6 letech expozice.
5. Barevně odlišný pigmentovaný zelený nátěr a přirozená patina – nátěr „křídouje“.

místně odlišný přístup jednotlivých činitelů prostředí. Vzniklá patina vykazuje různé odstíny zeleně, může být modrozelená, šedozelená, hnědá až černá. Uvedené charakteristiky svědčí o obtížnosti optimální volby umělého patinování, a zejména dílčí umělé patiny na restaurovaných objektech.

Přírodní a umělé patinování jsou dva principiálně odlišné procesy a je třeba je tak chápat, posuzovat a případ od případu volit možnost aplikace umělých patin. Existuje velké množství receptur obsahujících nejrůznější složky. Vesměs se jedná o dosti kombinované postupy, jejichž úspěšnost je podmíněna zkušeností a praxí. Působení chemických činidel se doplňuje dalšími postupy, které odstraní nepřilnavé podíly patiny mechanicky, dále mechanicky zvýší homogenitu zbytkových vrstev nebo vyvolávají sekundární reakce za zvýšené teploty. Proces tvorby umělé patiny je značně složitý. Rozvoj metod umělého patinování je podpořen potřebou urychleného vzniku relativně rovnoměrně zelených či jinak zbarvených ploch. U uměleckého patinování jsou zejména estetické požadavky vysoce specifické, patinované plochy nebývají příliš rozměrné a je možno použít různé řemeslné dokončující postupy. Údaje o složení umělých patin jsou omezené, zvláště takové údaje, kde se uvádí postup patinování spolu s výsledným složením vrstvy uměle vytvořených produktů. Publikované postupy⁵ užívané v řemeslné praxi nedávají dobré výsledky na velkých, zejména rovných plochách, jimiž jsou střechy památkových objektů.

Proces patinování je řízenou korozí s následným zpracováním nakorodovaných povrchů. Patinování je provázáno úbytkem základního materiálu,⁴ všechny patiny vyvolávají korozní úbytek bronzu několikanásobně vyšší, než je průměrný roční korozní úbytek v městské atmosféře (3 až 10 x). Nejvyšší korozní úbytek je vyvolán dvoustupňovým postupem (např. vznik černé patiny roztokem sirmých jater a následně vznik zelené patiny roztokem dusičnanu mědi). Korozní úbytek 3 – 10 μm ovšem nepředstavuje hodnoty významné pro zeslabení plastiky a je nepodstatný pro plech krytiny.

Umělé patinování, alespoň tvorba tmavé patiny, je v současné době finálním krokem při zhotovení či restaurování plastik. Provádí se štětcem, kartáčem, tamponováním či postříkáním, při průmyslovém patinování též opakovaným ponorem. Při zpracování vrstev patiny se často užívá i otevřeného plamene (pro zelené patiny).

K patinování se užívá směs různých chemikálií. Vytvoření esteticky vyhovujících rovnoměrných povrchových vrstev umělé patiny je velmi náročné. Hnědé až černé patiny se dosahuje ve vodných roztocích sirmých jater a sírníku amonného. Na povrchu bronzového objektu vzniká tenká vrstva sírníku mědi. Zelená patina se obvykle vytváří ve vodných roztocích dusičnanu nebo chloridu mědi spolu s dalšími oxidanty a komplexotvornými činidly. Existují i průmyslové procesy patinování monumentů, resp. polotovárů (plechy).

Další životnosti takto vytvořených vrstev se dosahuje následnou aplikací vosků, mikrokrystalických vosků či transparentních nátěrů. Zachování dosaženého estetického působení vyžaduje pak pravidelnou údržbu. Opakovaná konzervace však vyvolává změny barvy.

Umělé patiny jsou poréznější a méně kompaktní než patiny přirozené. Uměle vytvořená korozní vrstva na objektu podléhá po jeho vystavení působení vnějších klimatických podmínek včetně znečištění ovzduší, transformacím a vymývání nejednotně na dílčích plochách (viz Obrazová příloha 4). Přejít na barevnou diferenciaci obvyklou při tvorbě přírodní patiny může probíhat jen obtížně a nelze vyloučit, že vznikne jiná forma diferenciacie spojená i s tvorbou esteticky nepříznivých ploch. Dlouhodobé chování objektu v prostředí je třeba odvozovat od vlastností transformovaných patin, tj. patin, které se utvoří po 2 – 3 letech expozice umělé patiny v přírodním prostředí, nebo od životnosti složitějších systémů (patina, bariérový povlak). Pokud má být stav povrchu zachován dlouhodobě bez výraznějších korozních změn, musí být periodicky ošetřován prostředky dočasné ochrany, a to v relativně krátkých intervalech. Bylo by účelné, aby se umělá patina blížila svým složením patině přírodní a vykazovala i srovnatelnou odolnost. Toho však se zatím nepodařilo dosáhnout.

Uměle patinovaný povrch nemůže mít vrstvu dostatečně svázanou s měděným či bronzovým podkladem. Toho se postupně dosáhne při opakovaném působení klimatických podmínek, zejména srážek a vysychání. Nerovnoměrné působení vnějšího prostředí pak dává vznik i tónování, které je typické pro přírodní patinu. Uměle vytvořené zelené patiny na restaurovaných památkových objektech mají řadu nevýhod:

- nedostatečná přilnavost,
- částečná smývateľnost vodními srážkami (umělé patiny mají vyšší obsah vodorozpustných složek),
- nevhodné změny vzhledových vlastností v procesu transformace umělé patiny v patinu odpovídající složením více patině přírodní.

Umělé patiny mají velmi variabilní složení a obsažené složky jsou závislé na složení použitých patinačních roztoků či past a na způsobu následného zpracování povrchu (mechanické opracování – kartáčování, oplach, zvýšená teplota). Velmi tenké tmavé patiny jsou rentgen-amorfni, popř. obsahují β-Cu₂S s malým množstvím kupritu a tenoritu, dále pak nantokit, atakamit, kalumetit a sírníky mědi.

U zelených patin z roztoků obsahujících chloridy, dusičnanu, resp. karbonáty, byly stanoveny látky obsahující chlor jako atakamit, botalakit, dále pak malachit, gerhardit, případně i antlerit. Tyto látky nejsou plně vyvinuty, jako je tomu u obdobných složek přírodních patin, a proto nevykazují plně všechny identifikační znaky. Vznikají i atypické, často komplexní látky, které se obtížně identifikují, např. connelit či geerit. Mnoho patin vzniká z roztoků či past obsahujících chloridy; umělé patiny pak mají vysoký ob-

sah chloridů mědi, které obecně pro svou vyšší rozpustnost nemohou být stabilní. Dusičnany a uhličitanu mědi byly stanoveny jen v málo případech, pravděpodobně podléhají rozkladu při tepelném zpracování. V tepelně upravovaných patinách lze nalézt i např. $\text{Cu}_4\text{Cl}_{24}(\text{OH})_{68} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Chemické složení umělých a přírodních patin:

antlerit	– $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_4$
atakamit	– $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
botalakit	– $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
brochantit	– $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
geerit	– Cu_8S_5
gerhardit	– $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$
kalumetit	– $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
konelit	– $\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4\text{SO}_4 (\text{OH})_{32} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
kuprit	– Cu_2O
malachit	– $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cu}_3$
nantokit	– CuCl
paratakamit	– $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
posnjakit	– $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
tenorit	– CuO

Je třeba samostatně posuzovat umělou patinaci uměleckých objektů pro vnitřní prostředí, kde může být vytvořený povrch dlouhodobě zachován a kde i případné fixační či další doplňující opatření nepodléhají degradačním procesům, a dále pak patinování pro povrchy vystavené vlivům vnějšího prostředí, kde je nutno předpokládat transformaci vrstev a problémy s odstraňováním zbytků předchozích konzervací, pokud se přistoupí k rekonzervaci povrchu.

Problematická a obtížná způsobí umělého patinování pak vede k tomu, že na patinované povrchy jsou často kromě produktů chemické patiny aplikovány i vrstvy pigmentů v různých pojivech, částečně i organické nátěry v odpovídajících odstínech. Tato náhradní řešení jsou důsledkem toho, že techniky pro chemické patinování lze jen obtížně aplikovat na plochách obklopených kovem s přirozenou patinou a vykazují různé barevné přechody mezi zelenou a tmavou barvou. Aplikaci pigmentovaných nátěrů jako náhradu patiny nepovažujeme za inovovaný způsob ke zvýšení korozní stálosti bronzových monumentů, ale spíše za nouzové řešení při opravách. Rozsáhlejší použití při restaurování nelze z důvodů technických, ale ani estetických doporučit.

2.2 Průmyslově zhotovované umělé patiny (příklady)

Firma KM Europa Metal, SRN vyrábí patinované měděné plechy pod označením TECU®:

- TECU®-Classic – čistý měděný plech
- TECU®-Oxid – měděný plech s tmavou patinou
- TECU®-Patina – měděný plech se zelenou patinou.

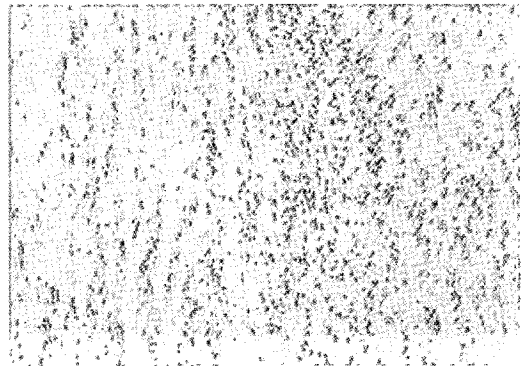
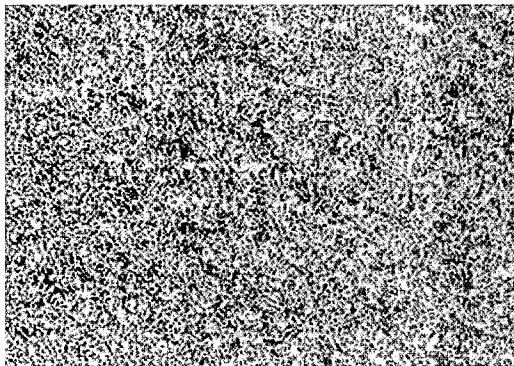
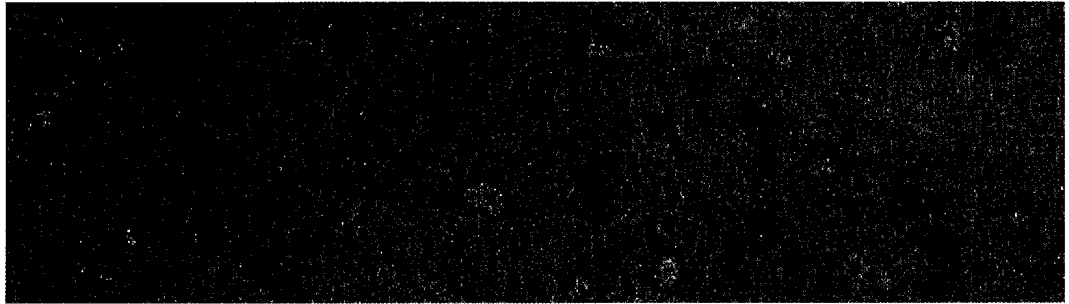
Patiny se zhotovují mechanicko-chemickotepelným procesem. Hnědá patina je velice tenká, oxidického typu. Rentgenová difrakční analýza určila zelenou patinu jako patinu chloridového typu a lze očekávat, že změny ve složení patiny budou během stárnutí značné. Relativně vysoký lesk je asi způsoben povrchovou úpravou bezbarvými laky nebo vosky. Materiál TECU®-Patina byl použit jako obložení či krytina na moderních i historických budovách v Amsterdamu, Paříži, Dornbirnu (Rakousko), Hamburku, Stuttgartu, Berlíně, Pise, atd. Firma KM dodává pouze předupravené plechy s vrstvou zelené patiny (Obrazová příloha 5).

Další technologický postup pro průmyslové vytvoření patiny byl vypracován a patentován ve Švédsku⁶⁻⁸ (viz Obrazová příloha 5). Do výroby jej pod názvem Nordic Green zavedla firma Outocumpu, Finsko. Postup má tři fáze:

- oxidace mědi (roztok chloritanu sodného s hydroxidem sodným); tuto fázi lze vynechat pokud na plechu proběhla oxidace přírodní,
- zelená patina (gel obsahující dusičnan mědi a báze síry, případně chloridy mědi),
- stabilizace silikátem sodným.

Vodná suspenze gelu se nanáší na měď s tenkou vrstvou oxidu. Tato vrstva vzniká buď přirozeně, nebo jako první fáze procesu patinování. Na základě provozních zkušeností byl postup doplněn aplikací fixačního roztoku, který se nanáší na zelenou vrstvu postřikem, a který stabilizuje zelenou vrstvu na povrchu do doby, než se dostatečně zakotví na měděném podkladu. Plechy s patinou Nordic Green byly užity na mnoha historických i moderních budovách ve Skandinávii. Firma dodává plechy s kontinuálně zhotovenou umělou zelenou patinou nebo plechy s umělou tmavou patinou, ve výjimečných případech i prostředky k zhotovení umělé patiny Nordic Green.

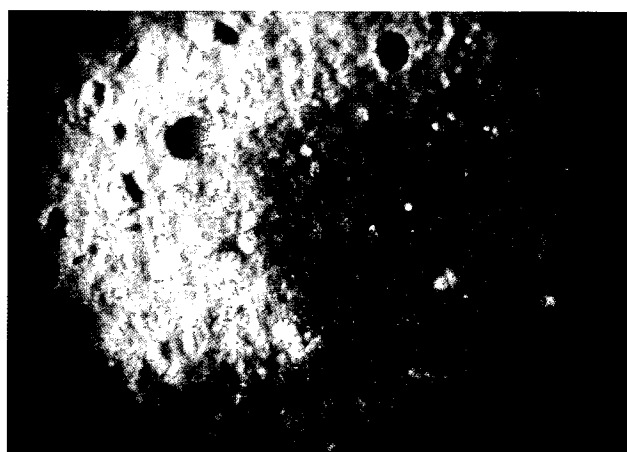
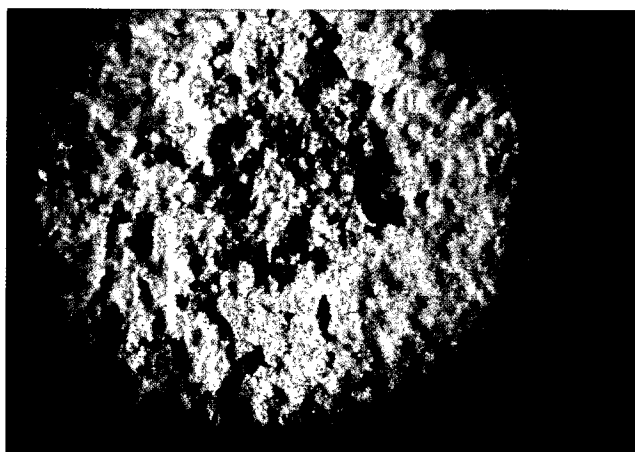
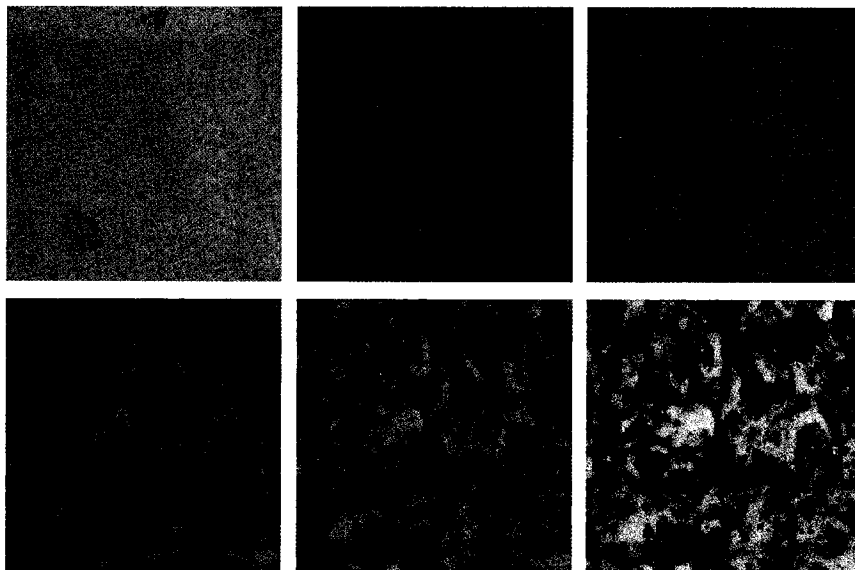
V ČR byla umělá zelená patina Nordic Green použita jako aplikace suspenze na opravovaných místech plastiky Iva na Památníku bitvy u Chlumce, a především na střešní krytině letohrádku Belvédér v Praze. Část střešní krytiny byla vyměněna, ponechána cca 1/2 roku (zimní období – přirozeně vytvořená tmavá patina), a potom aplikována suspenze umělé zelené patiny Nordic Green a fixačního prostředku. Plechy s umělou zelenou patinou Nordic Green byly také dlouhodobě vystaveny na atmosférických stanicích SVÚOM, kde jsou sledovány změny vrstvy patiny. Při expozici je porovnáván stav zelené vrstvy (vzhled, složení) kompletního systému dodávaného výrobcem se stavem vrstvy na různých laboratorně připravených měděných površích. Suspenze zelené patiny byla nanášena štětcem a homogenizována válečkem. Patinace byla provedena ve dvou vrstvách. Na vzorcích byla orientačně proměřena tloušťka vrstev – celková vrstva patiny je po aplikaci dvou vrstev cca 35 – 40 μm , i když po aplikaci první vrstvy byly mezi vzorky s různou předúpravou povrchu velké rozdíly.



	1
	2
3	4

Obrazová příloha 5
Průmyslové umělé patiny

1. TECU[®]-oxid.
2. TECU[®]-patina.
3. Nordic Green – patina zhotovená výrobcem kontinuálním procesem.
4. Nordic Green – patina zhotovená ručně ze složek dodaných výrobcem.



1	2	3
4	5	6
	7	7

Obrazová příloha 6

Umělá zelená patina Nordic Green exponovaná na atmosférické stanici v Praze

1. Neexponovaný vzorek – 99 % zelené plochy.
2. Vzorek po 2 letech expozice – 69 % zelené plochy.
3. Vzorek po 5 letech expozice – 73 % zelené plochy.
4. Způsob počítačové analýzy obrazu – původní povrch 5 x zvětšeno.
5. Způsob počítačové analýzy obrazu – tzv. naprahování.
6. Způsob počítačové analýzy obrazu – ohraničení vybraných objektů v poli.
7. Vrstva zelené patiny po expozici 5 let na stanici Praha – cca 75x zvětšeno.

V průběhu expozice docházelo k postupnému vymývání vrstvy zelené patiny, ale přibližně po 4 letech expozice se zelená plocha opět pomalu rozšiřovala. Dochází k postupnému vzniku přírodní patiny, která prorůstá vrstvou patiny umělé. K vyhodnocení těchto změn byla použita počítačová analýza obrazu, která umožnila přesné objektivní hodnocení zmenšujícího se podílu plochy se zelenou patinou a vyjádření postupných změn číselnými hodnotami (viz Obrazová příloha 6). Současně byla sledována i transformace vrstvy patiny.

Umělá průmyslově zhotovená patina TECU®-Patina byla v České republice aplikována při renovaci stavebních objektů či při výstavbě objektů nových (soukromá vila Praha 6, Villa Bianca – Praha 6, část krytiny Paláce Myslbek). Chování umělé patiny bylo SVÚOM hodnoceno.

2.3 Umělé patiny zhotovené v dílnách

K patinování se užívá směsí různých chemikálií, existuje velké množství receptur obsahujících nejrůznější složky.^{5, 9-10}

Hnědá či hnědočerná patina se většinou vytváří za užití vodných roztoků polysulfidů („sirná játra“) či sirníku amonného. Reakcí s bronzovým či měděným povrchem se tvoří tenká vrstva sirníku mědi. Vrstvy obsahují též kuprit, případně i další složky jakožto produkty reakcí s patinačními prostředky. Následuje kartáčování či jiný mechanický postup, kterým se odstraní nepřilnavé podíly a dosáhne se potřebného stínování. Tmavé patiny mají sklon ke tvorbě trhlin, pokud vytvořená vrstva po mechanickém ošetření není dostatečně tenká. V některých případech bylo ve vrstvách pnutí, které vedlo až k porušení celistvosti vrstev v poměrně krátké době i při uložení v laboratorních podmínkách. Byl zkoušen i postup za užití prostředku Mi-Tique (dovozce Technoservis, ČR), který vytváří rovnoměrné a esteticky velmi přijatelné tmavé povrchy. Přítomnost selenu a jiných agresivních složek v prostředku není při aplikaci příznivě posuzována z ekologických důvodů, ve vrstvě patiny však nebyla přítomnost těchto složek prokázána. Tmavá patina se užívá často pod zelenou patinu z důvodů estetických (barevné přechody), udává se však také, že tento postup vytváří lépe přilnavé kompaktní vrstvy.

Pro vytvoření zelené patiny se nejčastěji užívá roztoků dusičnanu mědi; na povrchu objektu vznikají po následném tepelném zpracování bázičké dusičnany mědi. Primárně vytvořený dusičnan mědi se při těchto postupech zahřívá, roztokem vzniká oxid mědi, který pak za nižších teplot reaguje s dusičnanem mědi na bázičkový dusičnan. Patinační roztoky bývají směsné, obsahují oxidanty či komplexotvorná činidla, která podporují korozi mědi při krátkodobé aplikaci roztoku. Činidla obsahují často chloridy; okselený roztok chloridu amonného je samostatným patinačním činidlem. V některých prostředcích se užívají i látky s aktivním chlorem. Méně častá je patinace vodnými roztoky sulfátů mědi. Vytvořené vrstvy bázičkových sulfátů bývají málo přilnavé. Příměsí

solí jiných kovů lze přizpůsobovat barvu patiny (viz Obrazová příloha 7).

Pro aplikaci umělých patin se používá několik technik.¹¹

– Přímé patinování – přímé nanesení chemických roztoků na povrch objektu pomocí ovlhčených látek, měkkých štětců apod. tak, aby na povrchu vznikl tenký zbytkový film roztoku. Po vyschnutí tohoto filmu se proces nanášení opakuje (i několikrát denně) dokud nevznikne požadovaná patina. Před aplikací další vrstvy patinačního roztoku je nutné látkou jemně setřít nepřilnavé složky. Tento způsob patinování se blíží tvorbě přírodní patiny ve vrstvě elektrolytu.^{5, 6}

– Patinování v parách – vystavení objektu působení chemických par v uzavřeném prostředí. Složení umělé patiny odpovídá použitým chemikáliím – působením CO₂ ve velké atmosféře vzniká malachit; působením amoniaku vzniká zelená patina obsahující hydroxidy mědi. Při patinaci mohou vznikat rozdílně zbarvené povrchy na různě orientovaných plochách objektu, kde dochází ke kondenzaci par plynů. Tento způsob patinace je méně častou technikou a nelze ho použít pro rozměrné objekty.

– Patinace ponorem – ponoření celého objektu do chemického roztoku, často za horka. Roztoky obsahují oxidační látky, sloučeniny mědi a v některých případech i kyseliny nebo alkalické látky. Při patinaci se postupně tvoří oxidy, jejichž zbarvení může být od okrových až po červené a hnědé odstíny podle použitých chemikálií. Další patinací se na vrstvě oxidů vytváří žluté až zelené vrstvy složené z různých sloučenin mědi. Postup patinace neumožňuje vytvoření různých barevných odstínů na plochách objektu a nelze jej použít pro rozměrné objekty. Na rozměrných objektech lze provádět patinaci nanášením roztoku poléváním, ale tento postup nevede k dostatečně homogenní a barevně sjednocené vrstvě patiny.

– Patinace za tepla – široké škály především tmavých barev mědi a bronzu lze dosáhnout pouze působením tepla. Touto technikou lze vytvořit patinu i lokálně při použití různých zdrojů tepla, vrstva patiny je relativně tenká. Tato tmavá vrstva je často předběžnou úpravou před další patinací do zelených odstínů. Postup vyžaduje praktické zkušenosti.

Na povrch objektu lze nanášet postříkem i suspenze bázičkových solí mědi. Suspendované částice jsou pak fixovány na povrchu voskovým pojivem naneseným po zaschnutí suspenze. Vosk nanesený na umělou patinu chemicky vytvořenou i na nanášenou ze suspenze má vždy funkci pojiva a současně konzervačního prostředku pro měď a bronz. Aplikací voskového prostředku se změnila barva patiny. Vrstvy umělé zelené patiny jsou tenké (pod 1 μm), málo soudržné a kompaktní a více porézní než vrstvy tmavých patin.

Největší problémy přináší aplikace patiny pouze na části objektu (dopatinování) po opravách, výměnách poškozených částí apod. I v případě dosažení shodného odstínu umělé patiny s pa-

tinou přírodní se vlivem transformace umělé patiny projeví odlišnost této vrstvy.

2.4 Transformace umělých patin

Výsledky dlouhodobých zkoušek ukazují, že se umělé patiny transformují v patiny přirozené, které jsou v rovnováze s okolním prostředím. Rychlost a stupeň transformace záleží na typu atmosféry a její agresivitě, na odkrytosti k vnějším vlivům. Vliv působení různého typu prostředí na transformaci umělé patiny je zřejmý z výsledků zkušebního programu realizovaného ve spolupráci SCI, Švédsko a SVUOM, ČR – Tabulka 6.

Přirozenou patinu tvoří v podmínkách ČR převážně brochantit a antlerit (bázičké sírany mědi). Patiny dále obsahují v malé míře kuprit (oxid mědi), amorfní podíl a nečistoty (převážně křemičitý písek, sádrovec, částice popele). Chemické složení umělých i přírodních patin je uvedeno v kapitole 2.1.

Fázová analýza (rentgenová difrakční analýza) prokázala zásadně odlišné složení vrstev umělé patiny od vrstev přirozené patiny. Ze složení stanovených látek je zřejmé, že se tyto látky musí při vystavení na venkovním prostředí urychleně rozpouštět, vymývat a dále transformovat na složky přírodní patiny.

Výsledky transformace patin jsou uvedeny v Tabulce 7. U tmavé patiny zhotovené z polysulfidového roztoku Sulka není velký rozdíl ve složení patiny podle další úpravy (tepelné zpracování, mechanické zpracování, atd.) – patina vždy obsahuje směs sulfidů mědi Cu_2S a $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$.

Tmavé patiny dostávají lehký šedozeleň nádech, jak postupně prorůstají zelenavými produkty koroze mědi – po asi 1,5 roce expozice. Na tmavém podkladu se po uplynutí 4 let vytvoří téměř souvislá vrstva velmi drobných tmavozelených bodů. Černě patinované a konzervované vzorky nabíhají sice do šedozeleňa, zachovávají si však vyšší rovnoměrnost zbarvení.

Tabulka 6

Transformace umělých patin v různém prostředí

Patinační prostředek	Složení patiny před expozicí	Složení patiny po 2 letech expozice		
		Stockholm	Göteborg	Kopisty
směs polysulfidů	velmi tenká vrstva – nestanoveno	kuprit, gerhardit	kuprit, atakamit	kuprit, posnjakit, brochantit
směs polysulfidů + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	gerhardit	gerhardit	kuprit, atakamit posnjakit, brochantit	kuprit, posnjakit brochantit, antlerit
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	gerhardit	kuprit, gerhardit	kuprit, atakamit	antlerit

Poznámka: Stockholm – málo znečištěná městská atmosféra s vlivem dopravy, Göteborg – městská atmosféra s částečným vlivem přímoří, Kopisty – průmyslová atmosféra s převažujícím vlivem SO_2 .

Tabulka 7

Transformace umělé patiny na atmosférické stanici Kopisty

Patinační prostředek	Složení patiny před expozicí	Složení patiny po expozici		
		po 2 letech	po 3 letech	po 4,5 letech
směs polysulfidů	velmi tenká vrstva – nestanoveno	kuprit posnjakit brochantit		
směs polysulfidů + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	gerhardit	kuprit, posnjakit antlerit, brochantit		posnjakit, antlerit brochantit, kuprit
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	gerhardit	antlerit		antlerit, brochantit posnjakit, kuprit
NH_4Cl + KCl + $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	botallackit, atakamit paratakamit	posnjakit, gerhardit atakamit		
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ + NH_4Cl	atakamit, paratakamit	atakamit, paratakamit	atakamit, paratakamit	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + včelí vosk	gerhardit	atakamit		
roztok polysulfidů (Sulka)	$\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ tenorit		posnjakit, křemen	
roztok MiTique	kuprit, nanokit, calumetit		kuprit	

Nechráněné zelené patiny se smývají z povrchu vzorků již po půl roce expozice a po čtyřech letech je vrstva patiny bez konzervace již silně poškozena. Významně tomu nebrání ani konzervace včelím voskem či mikrovoskem pokud není periodicky rekonzervována. Lepší přilnavost vrstvy umělé zelené patiny byla zjištěna pro patinu vytvořenou roztokem dusičnanu měďnatého než pro chloridové patiny. Stálejší je vrstva zelené patiny připravená na černě patinovaný podklad s následnou konzervací a doplňující ochranou lakem. Sirné látky odpovídající mladé patině (posnjakit) se vyskytují i pod vrstvou Inkralaku a mikrokrystalického vosku užívaných jako konzervace a fixace umělých patin.

Postupné vymývání a transformace umělých patin i samostatný vznik často místně diferencovaných složek přírodní patiny (např. prorůstání zelených podílů bodově i na dílcích plochách přes černou patinu) je často spojeno s nepříznivými vzhledovými změnami. S tímto jevem se lze setkat i na významných objektech (nový vstup do kanceláře prezidenta republiky; Býčí brána; sousoší Tycho de Brahe a Johan Kepler). Pokud je chemická umělá patina dotvářena s pomocí pigmentovaných nátěrů, působení prostředí tyto zásahy zvýrazní či učiní zřejmými (plastika Genisu se lvem na budově ČNB; kříž v sousoší Pieta na Karlově mostě, a další). Po dlouhodobém působení kombinovaně vytvářené vrstvy působí velmi nepříznivě a jejich ochranná funkce je více než problematická.

K vyhodnocení stupně smývání zelené patiny byla ve SVÚOM použita počítačová analýza obrazu pomocí softwaru LUCIA verze 4.11 firmy Laboratory Imaging, s. r. o., která umožňuje provádět matematické operace na digitalizovaném obraze. Digitální obrázky (digitální fotoaparát, scanner) lze dále upravovat (kontrast, jas, barevná škála, ostření, polohování, apod.), a především proměřovat (vzdálenost, plocha, úhel, apod.), pomocí tzv. restrikce lze z měřené oblasti vyloučit nepatřičné objekty nebo třdit objekty do zvolených kategorií. V průvodním obrázku byly tzv. naprahováním označeny barevně odlišné plochy (tmavá plocha v zelené), tyto plochy byly dále ohraničeny a software spočítal podíl těchto ploch k celé ploše obrázku. Smývání vrstvy patiny je zřejmé z vizuálního hodnocení, ale toto počítačové vyhodnocení číselně vyjádřilo měnící se podíl plochy se zelenou patinou (viz Obrazová příloha 6).

3 Konzervace

Konzervace v případě bronzových a měděných památkových objektů znamená především aplikaci různých typů vosků na kovový povrch. Ke konzervaci měděných a bronzových předmětů se používají především přírodní vosky; nejčastěji včelí vosk, rozpuštěný v benzínu.

Konzervace by měla zajistit vodotěsnou, hydrofobní, chemicky stálou, pevnou, pružnou a souvislou ochrannou vrstvu. Konzervace omezuje negativní působení vnější atmosféry na povrch

mědi či bronzu a zpomaluje znehodnocení památek. Pravidelná rekonzervace v jednoletých až dvouletých intervalech může výrazně omezit tvorbu patiny na bronzu a zachovat původní vzhled materiálu. Na objektech s umělou zelenou patinou se konzervační prostředky aplikují s cílem zabránit jejímu smývání a transformaci.

Ochranný účinek vosků je dán pouze bariérovým účinkem jeho vrstvy, především její nízkou propustností vlhkosti a plyných znečištění. Vosky poskytují jen krátkodobou ochranu (v závislosti na typu vosku, tloušťce vytvořeného povlaku a korozní agresivitě prostředí – max. 2 roky) a postupně stárnou, ztrácejí pružnost a vláčnost (viz Obrazová příloha 8). Pak je nutné odstranit je z povrchu a provést rekonzervaci, popř. aplikovat jiný ochranný systém. I když se používají vosky velmi zředěné a vzniklé povlaky jsou velmi tenké, při jejich odstraňování je nutné použít rozpouštědla a mechanické působení.

Aplikací všech vosků a podobných konzervačních prostředků se změní barevnost povrchu – částečně i s tmavou patinou, ale především se zelenou patinou. Nejmenší barevné změny vyvolává aplikace včelího vosku (viz Obrazová příloha 9).

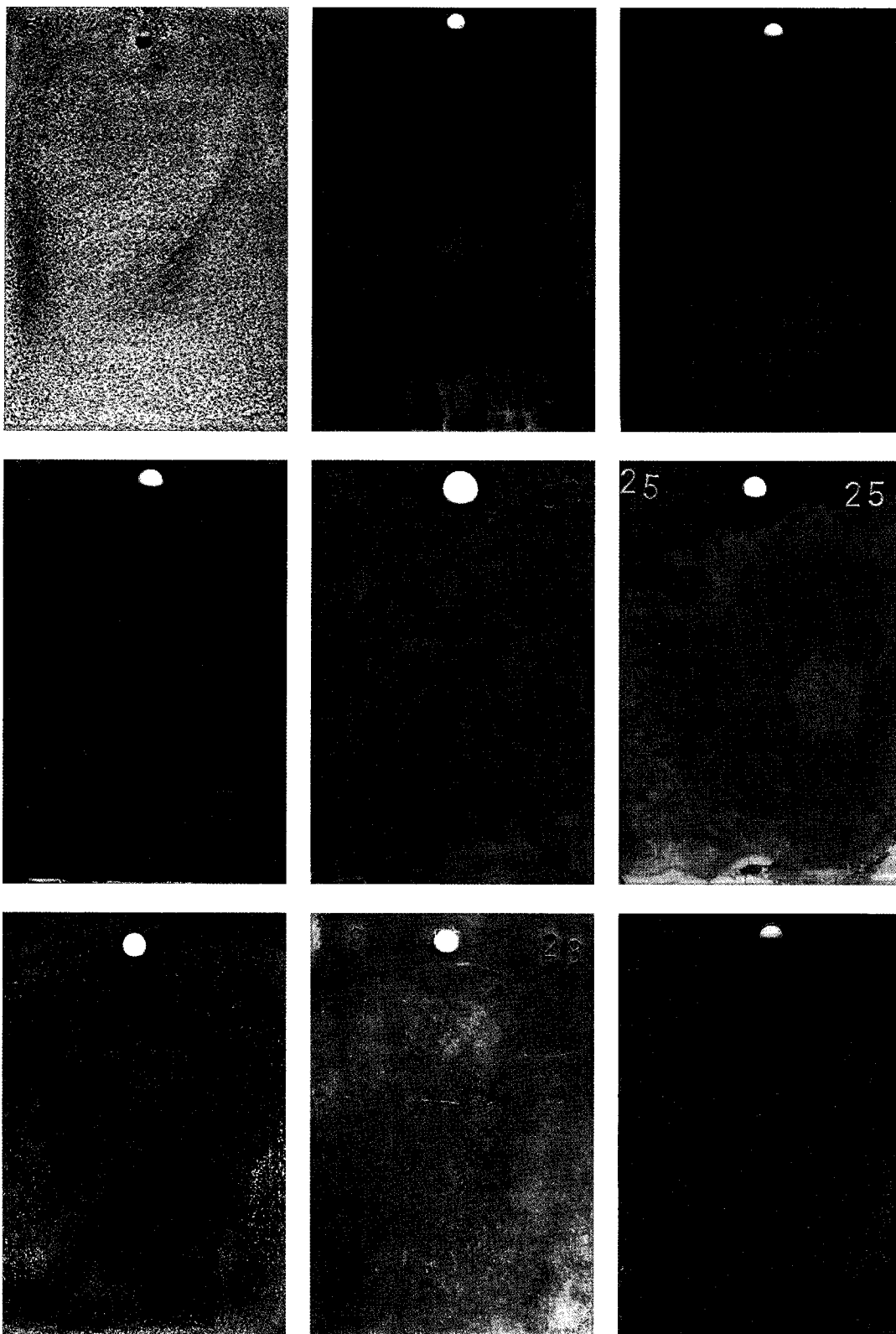
3.1 Včelí vosk

Nejčastěji používaným, tradičním ochranným prostředkem na měděných a bronzových plastikách je včelí vosk. Včelí vosk se tvoří ve voskotvorných žlázách včel složitými metabolickými přeměnami. Je to velmi složitá směs uhlovodíků, esterů vyšších mastných kyselin s vyššími alkoholy (myricylpalmitát, myricylotát, myricylpalmitoleát), volných mastných kyselin (cerotová, montanová, melissová, neocerotová), sterolů, barviv a aromatických látek. Složení se mění podle původu vosku. Včelí vosk je velmi tvárný již při pokojové teplotě. Bod tání včelího vosku je pro surový, žlutý včelí vosk 62 – 65 °C. Bělením se zvyšuje tvrdost vosku. Včelí vosk se za studena rozpouští v chloroformu, acetonu, benzenu a pyridinu, technickém benzínu, za tepla pak i v etanolu, metanolu, isoamylalkoholu, petroleteru a pyridinu.

Pro aplikaci na památkových objektech se ředí technickým benzínem. Rychlé odtěkání rozpouštědla umožňuje aplikaci roztoku vosku i za normální teploty. Za krátkou dobu po nanesení můžeme provést sjednocení a vyleštění zaschlého povlaku vosku mechanicky. Takto aplikovaný včelí vosk vytváří tenké transparentní povlaky cca 50 – 100 μm silné. Ochranné působení povlaku včelího vosku je dané převážně bariérovým účinkem jeho vrstvy.

Velmi důležitou vlastností včelího vosku je jeho schopnost odpuzovat vodu (hydrofobnost). Včelí vosk má pro ochranu bronzových památek řadu dalších výhod:

- velmi málo mění vzhled, barvu a charakter povrchu i vytvořených patin,
- dá se snadno odstranit,



Obrazová příloha 7
Umělá patiny – příklady

1	2	3
4	5	6
7	8	9

Obrazová příloha 7

Umělá patiny – příklady (popis)

Patina	Složení patinačního roztoku /pasty	Postup patinace	Vzhled patiny
modrozelená patina na měděném podkladu, polomatná	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 200 g, NaCl 200 g, H_2O 1 litr patina směs atakamitu a paratakamitu	Roztok nanést měkkým hadrem na povrch a nechat schnout na vzduchu. Opakovat 2 x denně po dobu 5 dní. Zbarvení podkladu se vyvíjí okamžitě, modro-zelená patina až po 2, respektive 3 dnech.	obr. 1
modrozelená patina na středně hnědém podkladu, polomatná	NH_4Cl 35 g octan měďnatý 20 g, H_2O 1 litr patina atakamit slabý paratakamit	Krystalické složky třít s malým množstvím vody. Smíchat se zbytkem vody. Roztok nanášet ponorem, nebo měkkým hadříkem tak, aby byl povrch rovnoměrně vlhký. Nechat schnout na vzduchu. Opakovat 1 x denně po několik dní do vytvoření hnědého podkladu a modrozelené patiny. Poté nechat několik dní vyschnout, přičemž se vytvoří další vrstva patiny.	obr. 2
bledězelená až olivová patina na hnědém až černém podkladu, polomatná	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 20 g, NaCl 16 g, H_2O k vytvoření pasty patina nantokit slabý kuprit	Krystalické složky třít s malým množstvím vody. Smíchat s minimem vody, aby vznikla pasta. Pastu nanášet měkkým kartáčem a nechat uschnout cca 5 hodin. Ušchlá pasta se okartáčuje tvrdým kartáčem, umyje vodou a nechá schnout na vzduchu. Vystavením na denním světle ztmavne hnědooranžový podklad a vytvoří se patina na tmavě hnědém proměnlivém podkladě.	obr. 3
modrozelená patina na proměnlivém hnědém až černém podkladu, polomatná	CuSO_4 20 g, octan měďnatý 20 g, NH_4Cl 10 g, kys. octová 6% k vytvoření pasty patina nantokit slabý kuprit	Krystalické složky třít nasucho. Rozetřenou směs smíchat s minimem kyseliny octové, aby vznikla pasta. Nanášet měkkým kartáčem a nechat uschnout. Ušchlou pastu umýt pod vodou měkkým kartáčkem. Tenkou vrstvu pasty natřít na objekt hadrem, nechat znova uschnout celý den. Umýt pod studenou vodou. Postup opakovat, dokud se patina nevyrobí.	obr. 4
modrozelená patina na proměnlivém hnědém až rudohnědém podkladu, matná	lázeň B/OX 311 konc. 10%, lázeň B/OX 316 ředěná 1 : 5 (firmy Technosevis) patina kuprit slabý paratakamit	Povrch dokonale odmastit a oplachnout ve vodě. Mokrý předmět ponořit do lázně B/OX 311. Doba ponoru určuje tmavost zhnědnutí. Předměty vyjmout z lázně a opláchnout vodou. Mokrý předmět ponořit do lázně B/OX 316. Předmět vyndat z lázně a sušit bez oplachu.	obr. 5
zelenká patina na oranžovohnědém podkladu, polomatná	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 30 g, $\text{ZnCl}_2 \cdot n$ 30 g, H_2O opatrně do vytvoření pasty patina parataksmit slabý nantokit patrný kuprit	Krystalické složky třít na jemnou směs prášků za sucha. Vodu přidávat do vzniku pasty. Pasta je hygroskopická a přijímáním vlhkosti ze vzduchu se roztéká. Pastu nanášet na povrch vlhkým hadříkem a nechat schnout 3 hodiny. Po 3 hodinách pastu smýt v tekoucí vodě a sušit několik dní na vzduchu.	obr. 6
modrozelená patina na rudém podkladu, polomatná	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 110 g, H_2O 110 cm ³ , NH_4OH 440 cm ³ , kys. octová (6%) 440 cm ³ , NH_4Cl 110 g patina paratakamit	Roztok nanést měkkým hadrem na povrch a nechat schnout na vzduchu. Kov okamžitě ztmavne a během schnutí se vytvoří modrozelená prášková patina. Suchá vrstva patiny se setře suchým hadrem a znova se nanese roztok měkkým hadříkem. Opakovat po dobu 5 dní.	obr. 7
modrozelená patina na rudém podkladu, polomatná	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 80 g, H_2O 1 litr, NH_4OH 3 cm ³ patina $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$	Roztok nanést sprejem s vysoce jemným rozprašováním tvořícím pouze vlhký povlak na vzorku. Je důležité, aby nevznikly potoky nebo louže roztoku. Takto ovlhčený předmět sušit. Opakovat 2 x denně po dobu 3 dní. Nechat schnout několik dní.	obr. 8
modrá patina na hnědém podkladu, matná	NH_4CO_3 24 g, kys. vínan draselný 6 g, NaCl 6 g CuSO_4 6 g, kys. octová (6%) do vytvoření pasty	Krystalické složky (nejprve síran měďnatý) třít v misce. Do směsi se přidá několik kapek kyseliny octové do vytvoření houbovité pasty, která se nanáší štětečkem na kov. Několik dní nechat zasychat a postup opakovat s čerstvě připravenou pastou. Okartáčovat zbytek pasty.	obr. 79

– i při postupném odbourávání vrstvy nemění svůj vzhled a neovlivňuje vzhled památky,

– je dobře znám jeho ochranný účinek ověřený dlouhodobými praktickými zkušenostmi.

Nevýhodou včelího vosku je relativně krátkodobý ochranný účinek ve vnějších atmosférách. Ke snížení účinnosti včelího vosku, především jeho hydrofobních vlastností, dojde vlivem působení světla (dochází k rozrušení esterových vazeb). Životnost povlaku včelího vosku je v podmínkách ČR asi 1 rok. Půl roku po rekonzervaci je včelí vosk ještě plně funkční a brání pronikání vlhkosti přes bariérovou vrstvu povlaku.

K dosažení vyššího ochranného účinku byla ověřována možnost aditivace včelího vosku inhibitory koroze. Nejrozšířenější inhibitor koroze pro měď a její slitiny je 1,2,3-benzotriazol (BTA). Při aplikaci BTA je nevýhodou jeho omezená rozpustnost v nepolárních rozpouštědlech. BTA je dobře rozpustný ve vodě a alkoholech, velmi špatně pak v technickém benzínu, který se nejčastěji používá k rozpouštění včelího vosku. Zvýšení účinnosti včelího vosku s aditivací bylo prokázáno urychlenými laboratorními zkouškami.

3.2 Mikrokrytalické vosky

Mikrokrytalické vosky se získávají při rafinaci ropy. Jedná se o směsi uhlovodíků s přímými, rozvětvenými či cyklickými řetězci v poměru, který je dán základní surovinou ropou a podmínkami rafinace. Vosky jsou estery mastných kyselin $C_{20} - C_{30}$ s vyššími jednofunkčními alkoholy. Teplota tání vosků se pohybuje v rozmezí od 40 do 120 °C, pro mikrokrytalické vosky od 60 do 93 °C. Ochlazením těchto roztavených vosků ve vhodných rozpouštědlech se vytvoří krystalická struktura vosku s velmi malými krystaly, která se blíží amorfní struktuře. Tyto mikrokrytalické vosky lze nanášet v tenké vrstvě. Po vyleštění vytvářejí hladké, lesklé povlaky.

Mikrokrytalický vosk neodpuze vodu tak jako včelí vosk. Ochranná účinnost samotného mikrokrytalického vosku není vyšší než jeden rok. Rekonzervace je problematictější než u vrstev včelího vosku. Postupnou degradací vznikají neestetické vrstvy, které je vhodné před rekonzervací odstranit.

Ochrannou účinnost mikrokrytalických vosků významně zvyšuje přidávek inhibitorů koroze mědi (1,2,3-benzotriazol, thiazoly, triazoly, bezimidazoly apod.). Na bázi mikrokrytalických vosků je založena i řada komerčně vyráběných konzervačních vosků. I když je jejich sortiment široký, většina prostředků je určena k ochraně oceli a litiny. Přesto je pro ochranu mědi a jejích slitin doporučováno poměrně hodně prostředků. Hlavní problém při výběru vhodného prostředku byl ten, že většina voskových konzervačních prostředků má světle hnědé zbarvení, a i když jsou transparentní, přesto povlak těchto prostředků neodpovídá estetickým požadavkům restaurátorů. Kromě barevného působení

povlaku konzervačního vosku je dalším omezujícím faktorem potřeba, aby vytvořený povlak byl suchý, nelepivý a dobře rozlešitelný. Vyšší ochranná účinnost komerčně vyráběných konzervačních vosků je daná obsahem inhibitorů koroze.

V restaurátorské praxi se poměrně hodně využívají vosky Revax 30 (nově Avirox) nebo KRBN. Při aplikaci v průmyslových podmínkách především vosk Revax prokázal velmi dobré ochranné účinky i v nepříznivých klimatických podmínkách po relativně dlouhou dobu (až 5 let), ale tyto povlaky nelze aplikovat na památkové objekty nebo plasty z estetických důvodů. Pro tyto aplikace se vosk dodatečně ředí technickým benzinem a vzniklé velmi tenké povlaky mají omezenou ochrannou účinnost i životnost.

3.3 Vosky aplikované za tepla

Aplikace vosků nanášených za tepla je preferována a ověřována v Mnichově, SRN.¹² Také ve Švédsku je velmi často používán mikrokrytalický vosk (Shell B 211) aplikovaný při teplotě asi 40 °C (někdy aplikovaný z roztoku v lakovém benzínu).¹³ Ve SVÚOM byl ověřen urychlenými laboratorními zkouškami vosk TeCe-Wachs 3534F (Wachs-U. Ceresin-Fabriken TH.C. TROMM, SRN). V ČR není podobný typ vosku vyráběn.

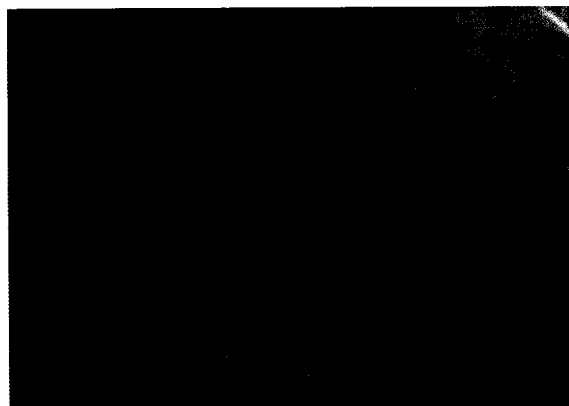
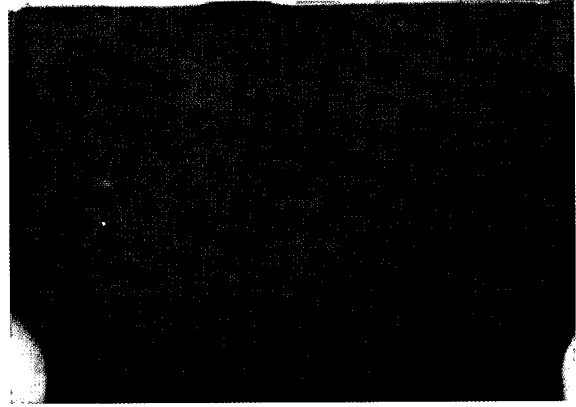
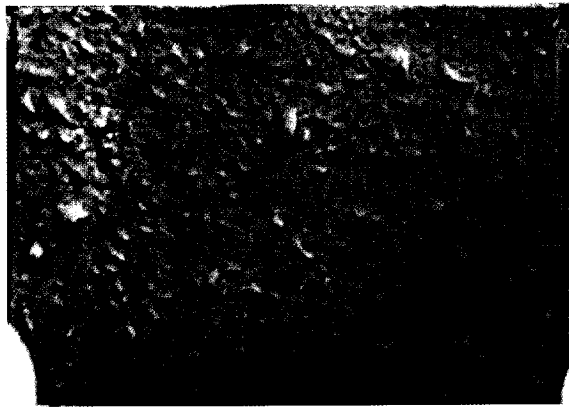
Tuhé parafinické uhlovodíky se vyrábí v několika druzích; ke zkouškám byly ve SVÚOM k dispozici parafíny R 52/54 a R 54/56 a cerezin 75. Pro zvýšení ochranného účinku byl na vzorky před nanášením vosku aplikován roztok inhibitoru (1,2,3-benzotriazol). Ve srovnání s referenčním vzorkem je zřejmý ochranný účinek všech aplikovaných vosků; aplikace roztoku 1,2,3 benzotriazolu pod vrstvu vosků zvýšila jejich ochrannou účinnost.

Chování vrstvy vosku nanášeného za tepla bylo ověřováno i za podmínky mrazu. Vzorky s vrstvou vosku (cerezin 75 cca o tloušťce 2 – 3 mm) byly exponovány v cyklické zkoušce (16 hod při –20 °C a 8 hod při +20 °C) po dobu pěti cyklů. Po této zkoušce byl povrch vzorků hodnocen pod mikroskopem, kde nebyly nalezeny žádné praskliny či odlupování vrstvy vosku. Vzorky byly dále exponovány v kondenzační komoře po dobu delší než jeden rok. Vzhled vzorků po expozici je prezentován v Obrazové příloze 10. Pod vrstvou vosku došlo pouze k částečnému zmatnění povrchu.

Vosk nanášený za tepla byl při restaurování použit pro konzervaci plasty Objetí lásky a smrti (B. Kafka). Po uplynulých dvou letech expozice je ochranný účinek konzervační vrstvy uspokojivý.

3.4 Organické nátěry

Aplikace organických nátěrů s převažujícím bariérovým efektem se jeví jako účelná jen v málo případech, a to nejen pro méně vhodné estetické působení na bronzové monumenty. Generální oprava zestárlých nátěrů, zejména nutnost jejich sejmutí, je obtížně proveditelná a při aplikaci nátěru přes patinu prakticky

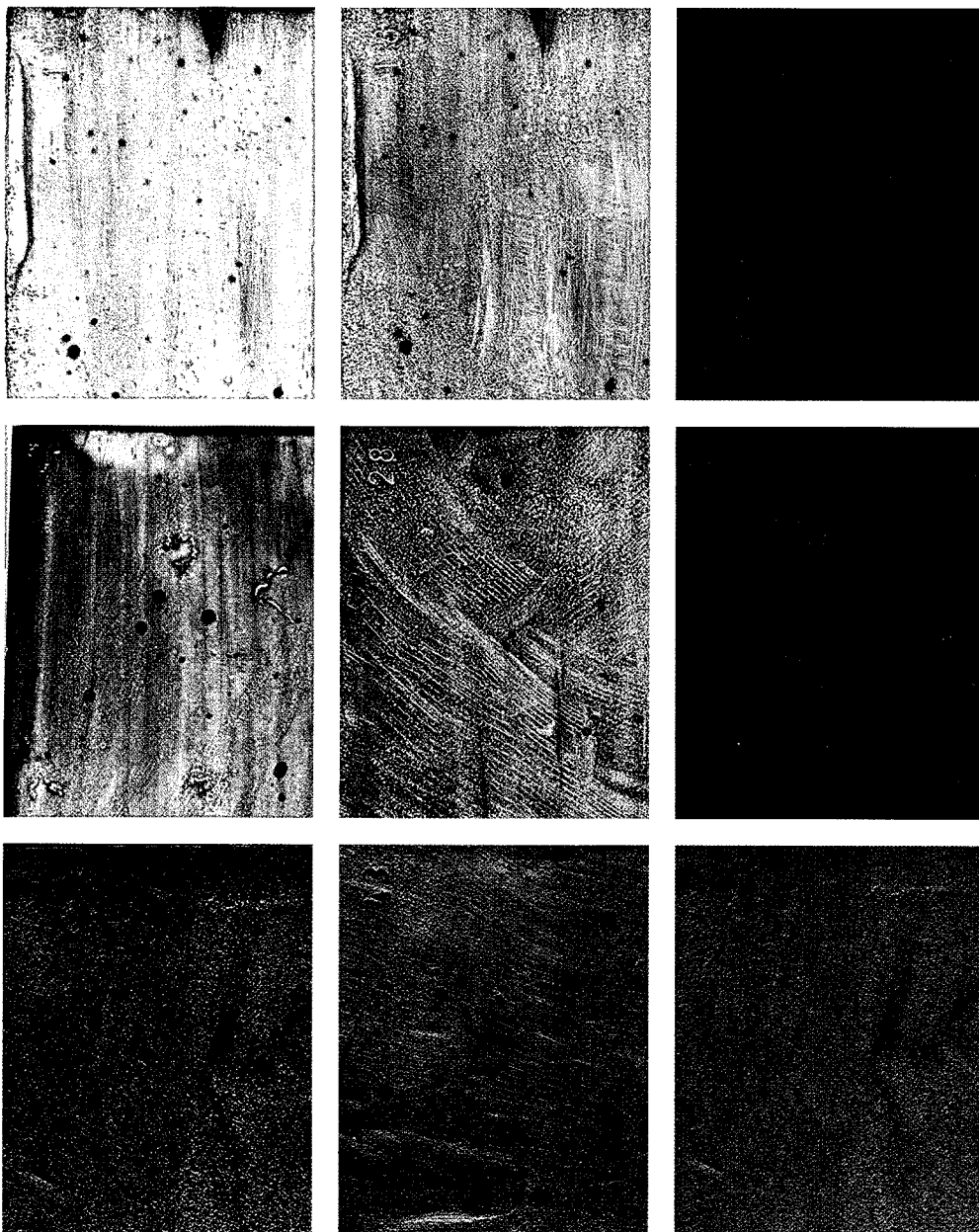


1	2
3	4
5	

Obrazová příloha 8

Stárnutí povlaků konzervačních prostředků

1. Degradovaný, několikavrstvý konzervační povlak.
2. Nově aplikovaný konzervační povlak včelího vosku – vysoká odpudivost vody.
3. Vzorek s vrstvou včelího vosku po 1/2 roce expozice.
4. Vzorek s vrstvou mikroskopického vosku po 1/2 roce expozice.
5. Plastika s vrstvou mikroskopického vosku aplikovaného za tepla po 1 roce aplikace.



1	2	3
4	5	6
7	8	9

Obrazová příloha 9

Aplikace konzervačních prostředků na bronzy s umělými patinami

1. Bronz se zelenou patinou (dusičnatovou) bez konzervace.
2. Bronz se zelenou patinou (dusičnatovou) konzervace včelím voskem.
3. Bronz se zelenou patinou (dusičnatovou) konzervace voskem za tepla.
4. Bronz se zelenou patinou (chloridovou) bez konzervace.
5. Bronz se zelenou patinou (chloridovou) konzervace včelím voskem.
6. Bronz se zelenou patinou (chloridovou) konzervace voskem za tepla.
7. Bronz s tmavou patinou (polysulfidickou) bez konzervace.
8. Bronz s tmavou patinou (polysulfidickou) konzervace včelím voskem.
9. Bronz s tmavou patinou (polysulfidickou) konzervace voskem za tepla.

nemožná. V posledních letech byly provedeny i laboratorní a atmosférické zkoušky aplikace dalších typů organických nátěrů (např. Inkralak), které ale prokázaly jejich omezenou vhodnost při aplikaci na památkové objekty. Životnost těchto nátěrů je přibližně 2 – 3 roky, poté se projevují estetické defekty a je nutné nátěry odstranit. Rekonzervace těchto typů nátěrů není možná.

Byla zkoušena i konzervace vosky přes nátěr. Postupy brání degradaci nátěrů a transformaci složek pod nátěrem, rekonzervace je však složitá. Objevuje se snaha řešit problém aplikace nátěrů novými hybridními organicko-anorganickými nátěry, které se nanášejí ve velmi tenkých vrstvách. V roce 1995 byl dokončen mezinárodní úkol EUR 16637 EN na vývoj nátěru Ormocer. Nátěr dosud nebyl v praktických podmínkách odzkoušen. Estetické působení nového nátěru nemusí být vždy nejhodnější (vysoký lesk, změna barvy podkladu při aplikaci přes zelenou patinu). Uvedené závěry se vztahují k aplikacím nátěrových systémů, které sledují přednostně zachování vzhledu památky, a to hlavně po provedeném restaurování. Ve výjimečných případech je třeba nanést organický povlak jako ochranu proti funkční zátěži prostředí (např. vodě, zemině, apod.), zvláště pokud byl povrch objektu již dříve dlouhodobou expozicí porušen (vnitřní povrchy kašen a fontán dlouhodobě ve styku s vodou). V těchto případech lze aplikovat bariérovou ochranu organickými povlaky se zvýšenou životností.

Závěr

Výsledky uvedené v této studii zdaleka nemohou pokrýt problematiku technologií restaurování měděných a bronzových památek. Přispívají však k pochopení principů procesů užívaných při restaurování a popisují mechanismy ochranného působení vybraných opatření.

Kvantifikace změn vyvolaných tryskáním a mořením přispívá racionálnímu použití těchto technologií. Výsledky sledování transformace a degradace povrchových vrstev vytvořených při patinaci a konzervaci je vhodné zvažovat při volbě úpravy povrchu a návrhu doplňujících ochranných opatření a údržby.

Snahou autorů je i přispět k porozumění a mezioborové spolupráci mezi restaurátory, památkáři a specialisty z oblasti přírodních věd a technologií.

Literatura

1. British patent 940, 764, 11. 2. 1960, Method an composition fot the Artificial Green Patination of Surface.
2. GULLMAN, Jan, TÖRNBLÖM, Mille: *Bronze Sculpture. Its Making nad Unmaking*, The Central board of National Antiquities and National Historical Museum, Stockholm 1994.
3. HUGHES, Richard, ROWE, Michael: *The colouring, Bronzing and Patination of Metals*, Thames and Hudson Ltd., London 1991.

4. HUGHES, Richard: *Artificail Patination*, The London Institute, UK.

5. KNOTKOVÁ, Dagmar, KREISLOVÁ, Kateřina, HAD, Jiří: *Působení atmosférického prostředí na bronzové a měděné památkové objekty III*, EU 316 EURO CARE COPAL – zpráva o řešení za rok 1996, zpráva SVÚOM Praha, a. s., 1/97, Praha 1997.

6. KNOTKOVÁ, Dagmar, KREISLOVÁ, Kateřina, HAD, Jiří: *Působení atmosférického prostředí na bronzové a měděné památkové objekty IV*, EU 316 EURO CARE COPAL – zpráva o řešení za rok 1997, zpráva SVÚOM Praha, a. s., 1/97, Praha 1998.

7. KUTTAINEN Karin: *Metal Losses During Cleaning and Patination of Cast Bronze*, report SCI 1991-1, Stockholm.

8. LINS, Andrew: *the Cleaning of Weathered Bronze Monuments: A Review and Comparison of Current Corrosion removal technique*, Philadelphia Museum of Art, Philadelphia, PA 19101.

9. MATTSO, Einar, HOLM, Roy: *Properties and Applications of Pre-Patinated Copper Sheet*, Institute of Sheet Metal Engineering, 1967, s. 1 – 5.

10. MEISSNER, Birgit, DOKTOR, Anke, MACH, Martin: *Bronze- und Galvanoplastik. Geschichte – Materialanalyse – Restaurierung*, Landesamt für Denkmalpflege Sachsen, Mnichov 2000.

11. *Outokumpo copper, Nordic Green – Method for patination of new-laid copper*. Instruction for use, 1996 – technické podklady výrobce.

12. PAGO, Ladislav: *Konzervovanie neželezných kovov v muzejnej praxi*, Archeologický ústav ČSAV, Brno 1984.

13. PAGO, Ladislav: *Úvod do muzejní konzervace a restaurování*, Univerzita J. E. Purkyně, Brno 1984.

Slovník

Abrazivo – pevný materiál uvažovaný pro použití jako tryskací prostředek.

Abrazivní tryskání – obecný termín pro tryskání abrazivními částicemi.

Bariérová ochrana – ochrana proti korozi vytvořená relativně silnou vrstvou ochranného prostředku.

Čištění – odstraňování všech cizích látek z povrchu.

Dočasná protikorozní ochrana – ochrana proti korozi úmyslně aplikovaná jen po omezenou dobu.

Drt' – abrazivo převážně ostrohranného charakteru, které vykazuje ostré hrany a lomené plochy a které má menší než půlkruhový průměr.

Inhibitor – chemická látka používaná ke snížení rychlosti určité chemické nebo elektrochemické reakce, pak inhibitor koroze snižuje rychlost koroze.

Konzervační prostředek – prostředky používané pro dočasnou protikorozní ochranu kovových předmětů, které vytvářejí na povrchu ochranný povlak. Konzervační prostředky mohou být konzervační oleje, vosky, vazelíny a polymerní látky. Průmyslově vyrábě-

né konzervační prostředky obsahují inhibitory koroze a jejich ochranná účinnost proti korozi je dána bariérovým i inhibičním účinkem.

Moření – odstraňování oxidů nebo jiných sloučenin z povrchu kovů chemickým nebo elektrochemickým působením.

Odmašťování – odstraňování mastnoty a oleje z povrchu.

Ochranný povlak – vrstva z materiálu naneseného na povrch kovu za účelem ochrany proti korozi (např. nátěr, kovový povlak a další).

Ochranná vrstva – vrstva vytvořená na povrchu kovu, která snižuje korozní rychlost. Ochrannou vrstvu mohou tvořit ochranné povlaky, ale také vrstvy ochranných korozních produktů.

Pasivace – vyvolání pasivity kovového povrchu.

Pasivní (pasivační) vrstva – slabá, přilnavá ochranná vrstva vytvořená na povrchu kovu během reakce kovu s prostředím.

Patinování – použití chemické povrchové úpravy ke změně vzhledu, především barvy povrchu mědi nebo slitin mědi.

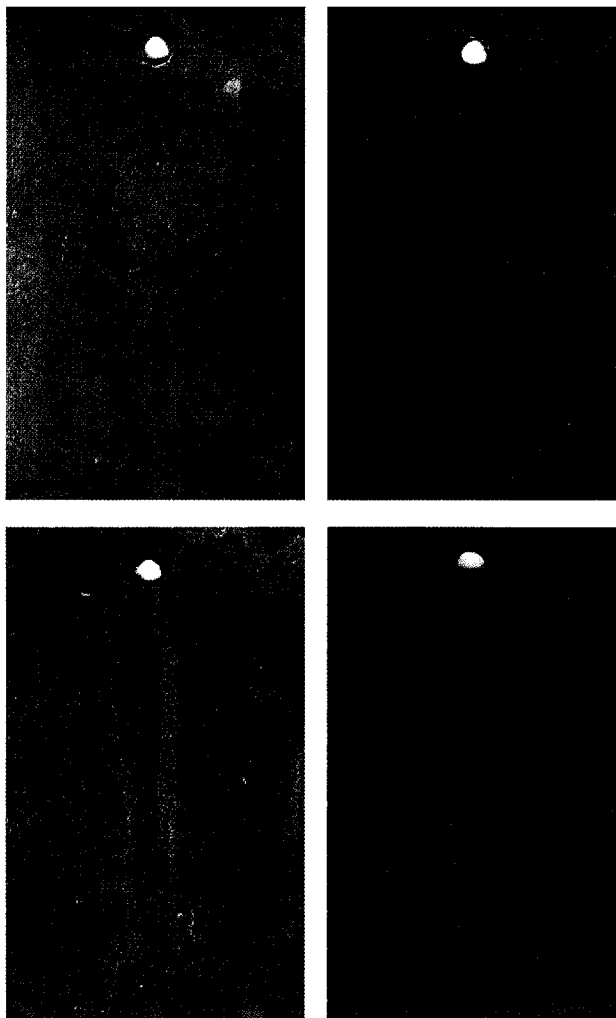
Povrchová úprava – úprava, která modifikuje povrch (čištění, tryskání, aplikace nátěru...)

Ruční čištění – metoda přípravy povrchu ručním způsobem bez použití strojní techniky. Obecně se používají kartáče, brusné papíry a speciální plastové tkaniny se zabudovanými abrazivy.

Tryskání – proces, při němž se pevné částičky kovů, minerálů, syntetických pryskyřic nebo rostlin, popř. vody vrhají vysokou rychlostí na předmět za účelem čištění, úbytku nebo zpevnění jeho povrchu.

Tryskání skleněnými kuličkami – proces, při němž se proti kovovému povrchu vrhají kulovité skleněné nebo keramické částice (balotina), a to za mokra i za sucha.

Tryskání za mokra – tryskání kapalným nebo kašovitým médiem obsahujícím abrazivo.



1	2
3	4

Obrazová příloha 10

Měď konzervovaná vosky nanašenými za tepla do expozice ve zkušebním prostředí (konzervační komora se znečištěním SO₂)

1. Vosk 3534 F.
2. Parafín 52/54.
3. Benztriazol + včelí vosk.
4. Referenční vzorek.

Publikace vznikla na základě projektu Zpřístupňování výsledků výzkumu a vývoje české veřejnosti, podporovaného grantem Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.