Metodika elektrolytických metod čištění kovů s využitím elektrolytu na bázi modifikovaných gelů

Aplikovaný výsledek institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace Technického muzea v Brně

2023

Technické muzeum v Brně, Purkyňova 105, 612 00 Brno

Název metodiky: Metodika elektrolytických metod čištění kovů s využitím elektrolytu na bázi modifikovaných gelů

Odkaz na příslušnou výzkumnou aktivitu, na jejímž základě metodika vznikla:

Metodika vznikla na základě institucionální podpory dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Technického muzea v Brně, 2019 – 2023, pro oblast č. 2 „Konzervace“, dílčí cíl ad. 1) „Vyvinout a ověřit šetrné postupy čištění a stabilizace vybraných materiálů dominantně zastoupených ve smíšených muzejních sbírkách tj. kovů a jejich slitin s různou povrchovou úpravou a též předmětů z plastů, které představují zásadní fenomén sbírek z 20. století, kontrolovatelný cíl v r. 2023: „Modifikovat chemické postupy čištění na bázi gelů s elektrochemickými metodami (aplikace elektrolytů ve formě gelů) na reprezentativním příkladu kovových povrchů ze sbírky TMB“.

Předkladatele/tvůrce metodiky: Technické muzeum v Brně

Přehled autorského týmu/autora metodiky:
Mgr. Karel Rapouch, Mgr. Kateřina Hájková, Ing. Alena Selucká

Uživatel/é, pro které je metodika určena a konkrétní popis využití metodiky v praxi:
Metodika je určena zejména pro konzervátory-restaurátory, kteří postupy mohou uplatnit v rámci své praxe – tedy v rámci šetrných konzervátorsko-restaurátorských zásahů na předmětech kulturní povahy, které jsou založeny na vědeckých metodách. Metodika bude uplatněna nejenom při zkvalitnění postupů ošetření sbírkových předmětů (muzea, galerie a další sbírkotvorné instituce, včetně památkové péče), ale i v oblasti zpracovávání archeologických nálezů (archeologické ústavy dalších výzkumných organizací – např. AV ČR, NPÚ apod.). Dále nalezne metodika uplatnění při výuce studentů oborů technologie konzervování-restaurování a dalších příbuzných oborů péče o kulturní dědictví.

Metodika může sloužit jako nástroj při výběru vhodného způsobu čištění korozních produktů předmětů kulturní povahy vyrobených z mědi či stříbra. Poskytuje návody a doporučení pro práci s gelovými elektrolyty a jejich využití k čištění povrchových vrstev. Metodika bude uplatněna formou jejího zveřejnění a zpřístupnění na webových stránkách Technického muzea v Brně. V rámci této instituce budou též pokyny a doporučení uváděné v metodice implementovány v rámci péče o spravované předměty kulturní povahy a též prezentovány formou školících a vzdělávacích aktivit pro vlastní zaměstnance i zájemce z řad dalších paměťových institucí.

Obsah

1. Úvod **1**

2. Předchozí výzkum problematiky **4**

3. Postup elektrolytické redukce kovů s využitím elektrolytu na bázi modifikovaných gelů 6

3. 1. Aparatura pro elektrolytickou redukci 6

3. 2. Příprava gelového elektrolytu 10

3. 3. Složení elektrolytů 10

3. 4. Sestavení aparatury 11

3. 5. Průběh čištění 11

4. Závěr 15

Příloha č. 1: Fyzikální vlastnosti gelů 17

Příloha č. 2: Příprava a charakterizace uměle vytvořených korozních vrstev na stříbře 22

Příloha č. 3: Příprava a charakterizace uměle vytvořených korozních vrstev na mědi 25

Příloha č. 4: Elektrolytická redukce korozních vrstev na stříbře 28

Příloha č. 5: Elektrolytická redukce korozních vrstev na mědi 35

Zdroje/literatura 48

1. Úvod

Záměrem této metodiky bylo prozkoumat možnosti použití gelů pro elektrolytické čištění kovů v konzervátorsko-restaurátorské praxi, jakožto lokální šetrné metody pro stabilizaci kovů s povrchem citlivým na mechanické poškození, mezi které se řadí stříbro a měď. V rámci práce byly studovány různé gely z hlediska jejich fyzikálně chemických vlastností a jejich kompatibilita s chemikáliemi, z nichž lze připravit elektrolyt pro elektrolytické čištění kovových povrchů. Pro experimenty byly použity uměle patinované vzorky a vybrané reálné předměty. Dále byla zkoumána možnost použití gelových elektrolytů pro studium korozních produktů metodou polarizačních měření.

Metodika má za cíl poskytnout jednoduchý návod pro konzervátory-restaurátory, jak nastavit vhodné podmínky pro lokální a šetrné očištění korozních produktů stříbra a mědi, aby nedošlo k mechanickému poškození povrchu předmětu a ovlivnění okolních (zejména organických) materiálů u multimateriálových předmětů kulturní povahy.

Metodika vznikla na základě institucionální podpory dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Technické muzeum v Brně poskytované Ministerstvem kultury ČR v období v období 2019–2023.

2. Předchozí výzkum problematiky

Aplikace gelů v rámci čištění povrchových úprav či korozních produktů jako citlivá alternativa ke klasickým metodám byla již hojně diskutována a testována zejména v rámci konzervování a restaurování olejomaleb, nástěnných maleb, papíru a děl ze sádry. [1-5] Průzkum v oblasti aplikace gelů v konzervátorsko-restaurátorské praxi probíhá od 90. let minulého století. Je poháněn snahou snížit rizika a dopady klasických metod čištění pomocí organických rozpouštědel, zejména pronikání rozpouštědel do hlubších vrstev předmětu, botnání a nekontrolovaného uvolňování rozpouštědel z předmětu dlouho po zásahu, které může například způsobit oslabení barevné vrstvy a ztrátu původního materiálu. Mimo to mohou být rozpouštědla zadržována v hlubších vrstvách předmětu toxická, a tak potenciálně ohrožovat ty, kteří se s ním v budoucnu dostanou do kontaktu. [6]

V konzervátorské laboratoři Metodického centra konzervace Technického muzea v Brně byl v letech 2019 – 2021 zpracováván soubor archeologických bronzových nálezů pro Regionální muzeum v Teplicích. Hlavním požadavkem bylo lokální čištění jejich povrchu pouze v místech jejich ostří se zřetelem na odkrytí trasologických stop, které byly předmětem dalšího zkoumání ve spolupráci s Ústavem antropologie PřF MU. Záměrem bylo rovněž postupovat citlivě tak, aby nedošlo k většímu narušení původní patiny resp. snažit se minimalizovat zásah pouze na omezenou plochu ostří. Za tímto účelem byla využita jednoduchá aplikace gelu s účinnou komplexotvornou látkou. [7] Tato studie nasměrovala rovněž další postup při výzkumu aplikace gelů v kombinaci s elektrochemickými metodami pro šetrné konzervátorské čištění. Využití elektrolytického čištění kovových materiálů bylo v minulosti v Metodickém centru konzervace Technického muzea v Brně řešeno v několika pracích a bylo tak další linkou pro možnosti aplikace metody v konzervátorsko-restaurátorské praxi. [8-10]

Jako gel je označována vysoce viskózní koloidní disperze, tedy systém s trojrozměrnou síťovitou strukturou, který obsahuje kapalné disperzní prostředí. Gely mají díky tomuto uspořádání mechanické vlastnosti charakteristické pro tuhý stav. Elektrická vodivost gelů však zůstává téměř stejně vysoká jako v odpovídajícím solu (tak je označována koloidní suspenze částic gelu). To je způsobeno tím, že malé molekuly a ionty rozpuštěných látek se v gelu pohybují v disperzním prostředí v prostorách mezi síťovím skoro stejně rychle. Díky síťovité struktuře není difuze nízkomolekulárních látek v gelech téměř ovlivňována prouděním ani tepelnými konvekcemi a je jen o něco menší než v solu. [11]

Bylo potvrzeno, že použití gelů je minimálně invazivní a mechanicky nepoškozuje povrch vzorku ve srovnání s mechanickými metodami čištění [12]. Pro čištění kovových předmětů od korozních produktů je nutné použít gel s reagenty (např. chelatačním činidlem) na rozdíl například od předmětů z papíru, kdy většinou stačí použití vodného gelu pro odstranění povrchových nečistot. [13]

Mechanické i chemické metody mají své limity týkající se právě selektivity a kontroly procesu čištění. Chemické čištění je řízeno retenčními vlastnostmi gelu a je spojené s jemným mechanickým čištěním díky přilnutí a odlepování gelu od ošetřovaného povrchu. Díky dobré přilnavosti se gely dají snadno aplikovat i na předměty s výrazně členitým povrchem. Gely lze obecně aplikovat za horka v tekutém stavu, kdy na povrchu dochází k jejich zatuhnutí, nebo i za studena přiložením plátku již pevného gelu. [14, 15]

Efektivita čištění je posuzována podle množství odstraněných povrchových nečistot, jednoduchosti přípravy a aplikace na předmět a také podle míry úspěšnosti odstranění reziduí gelů. Míra odstranění

reziduí gelů z povrchu ošetřovaného předmětu je velmi důležitým hlediskem, protože mohou přispět k mikrobiologickému napadení nebo další degradaci povrchové vrstvy. [6, 16]

Pro použití na kovových površích byly zkoumány různé typy gelů, způsoby aplikace i aktivní činidla na širokém spektru předmětů a modelových vzorků. Nejčastěji testované byly gely na bázi agaru nebo PVA (polyvinylalkoholu), případně agarosy, fytagelu nebo komerčně dostupné předem připravené gely (Nevek, Carbopol). Jako reagenty v těchto gelech byla použita disodná sůl kyseliny etylendiamintetraoctové (Chelaton III), triamonium citrát triamonný (TAC), Rochellova sůl, tetraethylenpentamin (TEPA) a kyselina citronová. Čištění bylo prováděno většinou na předmětech ze slitin mědi. [1, 12-21]

Problematika elektrolytického čištění s pomocí gelů byla zkoumána zejména v souvislosti s kovovými textilními vlákny, konkrétně stříbrnými a odstraňování korozní sulfidové vrstvy. K tomu byly využity gely z agarosy, PVC, iota-carageenan gel a Nevek rozpuštěné v elektrolytickém roztoku dusičnanu sodného. [22-24]

Komerčně dostupné předem připravené gely nemají zcela známé složení. Jejich využití v konzervátorsko-restaurátorské praxi tak může být problematické. PVA gely jsou zase poměrně náročné na přípravu a některé studie naznačují, že mohou zanechávat rezidua na povrchu ošetřovaných předmětů. [16] V rámci této metodiky byl na základě předchozího výzkumu a zkoušek mechanických vlastností zvolen gel z agarosy a jako elektrolyt citrát sodný, citrát amonný a seskviuhličitan sodný. Při tvorbě aparatury bylo čerpáno také ze studií elektrolytického čištění stříbra pomocí Pleco elektrolytické tužky, která elegantně řeší prostorové uspořádání elektrod a kontrolu procesu čištění [25, 26].

Přímé spojení využití chemicky modifikovaných gelů jako elektrolytu a elektrochemické redukce korozních produktů na kovech nebylo v literatuře doposud komplexně řešeno. Práce se zaměřují spíše na chemické čisticí procesy s využitím gelů, nebo elektrolytické, avšak v roztoku, nikoli prostřednictvím gelového elektrolytu. Spojení gelů a elektrolýzy však nabízí elegantní řešení pro možnost lokálního odstranění korozních produktů a stabilizaci povrchu kovů. Využití metody je vhodné zejména pro kovy v kombinaci s organickými materiály, čímž dojde k omezení rizika jejich kontaktu s elektrolytem.

3. Postup elektrolytické redukce kovů s využitím elektrolytů na bázi modifikovaných gelů

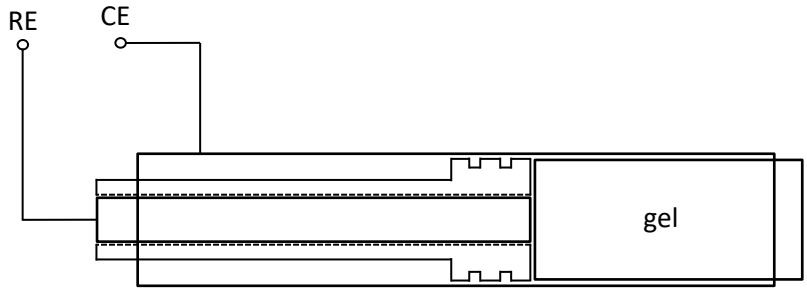
Princip elektrolytické redukce spočívá v redukci kovových iontů v korozních produktech na čistý kov pomocí procházejícího stejnosměrného proudu. Redukovaný předmět se v elektrickém obvodu připojuje jako katoda. Jako druhá elektroda (anoda) se zpravidla používá chemicky odolný materiál – nejčastěji korozivzdorná ocel. Volbou parametrů procesu, jako je napětí a proud, lze zvolit, jak rychle a intenzivně má proces probíhat. Pokud překročí napětí určitou hodnotu, začne se elektrolyt na elektrodách rozkládat, což se projeví tvorbou bublinek molekulárního vodíku na katodě. Potom je redukční proces umocněn mechanickým působením vodíkem na povrch, čímž dochází k odlupování korozních vrstev. Toto je však rizikové pro mechanicky nestabilní a silně korodované kovové předměty, kde se snažíme tomuto jevu vyhnout. V následujících odstavcích je uveden přehledný postup elektrolytické metody odstranění korozních produktů na předmětech vyrobených ze slitin stříbra a mědi, který je aplikovatelný v běžné konzervátorsko-restaurátorské praxi. Dílčí související aspekty, jako je výběr vhodného gelu, elektrolytu, způsobu ošetření a jiné, jsou v textu odkázány na výsledky hlubšího výzkumu problematiky, které jsou shrnuty v přílohách metodiky.

3.1. Aparatura pro elektrolytickou redukci

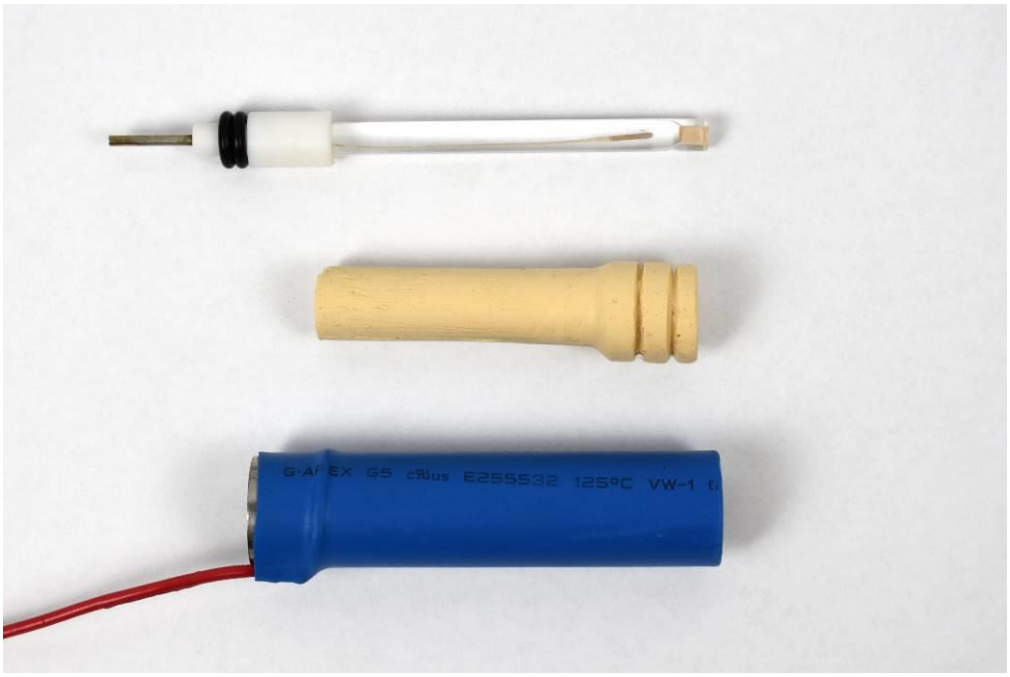
Způsob aplikace gelových elektrolytů pro redukci (viz výše) korozních vrstev je rozdělen na dvě části podle velikosti čištěné plochy, a to pro:

1. Lokální ošetření předmětů, kde je redukovaná plocha omezená rozměry čisticí cely
2. Plošné ošetření předmětů, kde lze ošetřit libovolnou plochu podle velikosti protielektrody ve formě síťky

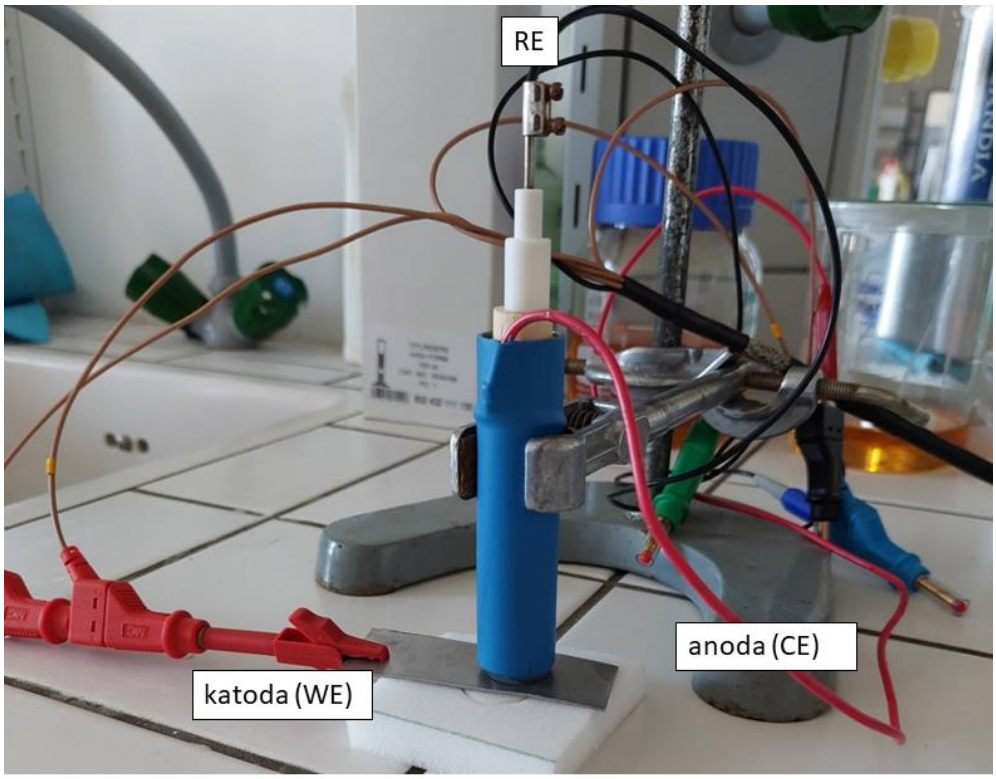
V prvním případě lze použít aparaturu, jež byla inspirována přítlačnými celami, které jsou používány pro měření korozních charakteristik materiálů. Jako tělo elektrody slouží trubička z korozivzdorné oceli o vnitřním průměru 18 mm a délce 80 mm (materiál dle normy ČSN 17240), která slouží jako anoda (v případě polarizačních měření – jako pomocná elektroda „CE“ – viz přílohy 2 a 3). Trubička je připojena ke svorce pomocí odizolovaného vodiče omotaného kolem jejího těla a izolována smršťovací bužírkou. Ze silikonového kaučuku Lukopren N 1522 byl odlit píst s otvorem, který sloužil pro vytlačení gelového elektrolytu (Obr. 2). Do otvoru uprostřed pístu byla vložena tenká referenční elektroda (argentchloridová s 1 M KCl o průměru 6 mm, označení „RE“ na schématu Obr. 1). Tato cela byla přitlačena k povrchu předmětu přes vrstvu vytlačeného gelu (cca 3 mm). Pokud se tímto způsobem očišťují povrchy, kde probíhá redukce rychle, tak lze celu držet v ruce. Pokud však zásah trvá delší dobu, pak je vhodné celu fixovat např. do laboratorního stojanu. Předmět je pak připojen ke zdroji stejnosměrného proudu (buď laboratorní zdroj, nebo potenciostat) jako katoda, nebo také pracovní elektroda (WE). Zařízení lze vidět na Obr. 3. Poloha referenční elektrody v cele není ideální, jelikož je poměrně vzdálená od povrchu pracovní elektrody, navíc se mění její vzdálenost při vytlačování gelu, ale pro nastavení redukčního potenciálu je toto řešení dostačující. Místo připojení svorky k čištěnému předmětu musí být očištěno od nevodivých vrstev povrchových úprav nebo korozních produktů mechanicky pro zajištění vodivého kontaktu. Pro zamezení mechanického poškrábání povrchu krokosvorkou je vhodné pod ní vložit kousek kovové tkaniny, případně hliníkové fólie (alobalu).



Obr. 1 Schéma čisticí cely



Obr. 2 Referenční elektroda, píst a tělo anody



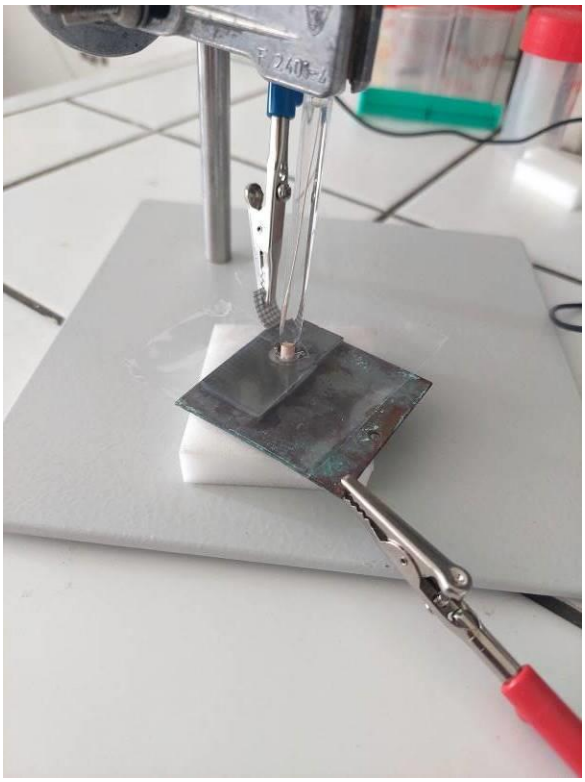
Obr. 3 Aplikace přítlačné cely při redukci (nebo polarizačních měřeních)

Ve druhém případě je kromě čistící cely možné zvolit jiný způsob aplikace gelu vzhledem k povaze předmětu. Pro čištění větších ploch a složitějšího reliéfu byla použita jako anoda jemná síťka z korozivzdorné oceli (materiál dle normy ČSN 17 350, průměr drátků 30 µm a velikost oka 50 µm). Tu lze nastříhat do požadovaného tvaru a plasticky natvarovat na čištěný povrch. Pro zajištění izolace anody před možným zkratovým kontaktem s čištěným kovem na ni byla z jedné strany nažehlena (pomocí klasické žehličky při cca 200 °C) plastová síťka (lze použít klasickou síť proti hmyzu, Obr. 4). Žehličku je třeba přikládat ze strany kovové síťky, aby se ta plastová natavila do její struktury. Pro rovné a hladké povrchy byl připraven sendvič z anody s nažehlenou síťkou zalitou gelovým elektrolytem (Obr. 5). Během zalévání byla část kovové síťky orientována ke dnu misky. Při tom bylo nutné, aby byla gelová vrstva nad ochrannou plastovou síťkou silná alespoň 2 mm. Pokud by byla vrstva gelu velmi tenká, tak by během čištění došlo k otištění plastové síťky na povrch předmětu (viz Obr. 6). Při aplikaci na nerovném povrchu na něj lze alternativně nanést horký tekutý gel, do nějž je za tepla vmáčknuta síťka, a po zatuhnutí přistoupit k elektrolytickému čištění. Tento způsob aplikace je náročnější, jelikož je třeba nechat gel vychladnout na teplotu cca 45 °C, aby se příliš neroztékal po povrchu. Na druhou stranu nesmí gel utuhnout dříve, než je do něj vtlačena kovová síťka. I tak je třeba gel nanášet na povrch opatrně např. pomocí lžičky, aby se neroztékal. Kontrola nastaveného potenciálu pak byla možná přiložením referenční elektrody na povrch gelu (viz Obr. 7). Pro aplikaci síťkové anody je však nutné omezit napětí do -1,2 V (odpovídající proudová hustota byla cca 0,4 A dm^{-2}), jelikož vzhledem k tenkým drátkům síťky dochází při vyšších hodnotách k jejímu rozpouštění.

Obr. 4 Nažehlování plastové síťky na kovovou síťku

Obr. 5 Zalévání síťky gelovým elektrolytem

Obr. 6 Nežádoucí otištění síťky na povrchu


Obr. 7 Redukce na povrchu mědi pomocí kovové síťky s vrstvou gelového elektrolytu

3.2. Příprava gelového elektrolytu

Na základě zkoušek přípravy a vlastností vybraných gelů bylo rozhodnuto o použití agarových gelů. Fytagel sice poskytoval pevnější gel při nižší koncentraci, ale jeho příprava byla náročnější z hlediska rozpouštění v elektrolytech, jelikož byl velmi náchylný na pH roztoku. Z agarových gelů lze použít agarosu o koncentraci 2,5 %, v praxi je však výhodnější použití 3% agaru, který je výrazně levnější než agarosa při zachování odpovídajících vlastností. Celá studie o výběru a vlastnostech použitých gelů je shrnuta v příloze č. 1.

Jako elektrolyty byly vybrány tři roztoky, a to 1% seskviuhličitan sodný ($Na_3H(CO_3)_2$) a dva 1% citrátové pufry (jeden byl připravený z kyseliny citronové a hydroxidu sodného, druhý z kyseliny citronové a vodného roztoku amoniaku; hodnoty pH obou pufrů byly nastaveny na 6,0). Použití daných elektrolytů pro konkrétní případy redukce korozních vrstev je přehledně shrnuto v tabulkách č. 2 a 3.

3.3. *Složení elektrolytů*:

- 1% seskviuhličitan sodný: 5,6 g Na_2CO_3 a 4,5 g $NaHCO_3$ na 1 l vody
- 1% citrát sodný: 6,3 g kyseliny citronové a 3,7 g NaOH na 1 l vody
- 1% citrát amonný: 7,6 g kyseliny citronové a 10 ml 25% vodného roztoku amoniaku na 1 l vody. Při práci s tímto elektrolytem je třeba mít na paměti, že po delší expozici nebo při vyšším napětí může docházet k uvolnění plynného amoniaku, který může působit na okolní materiály.
- rozpuštění 30 g agaru na 1 l roztoku – zahřívání na min. 85 °C po dobu 2 min, následné odlití do trubičky, nebo na síťku (dle způsobu aplikace)

Při odlévání agaru přímo na povrch předmětu je nutné nechat roztok zchladnout na 45 °C a pak opatrně nalévat lžičkou pro vytvoření rovnoměrné vrstvy. Do částečně ztuhlého agaru vmáčknout kovovou síťku a převrstvit ještě jednou vrstvou gelu.

Hodnoty pH 3% agaru s elektrolyty jsou shrnuty v Tab. 1. Při použití byl gel vytlačen a seříznut ostrým nožem, aby byla zachovaná rovná plocha. Po znečištění v průběhu elektrolytické redukce nebo polarizačních měření byl gel opět vytlačen a seříznut pro dosažení nového čistého povrchu.

Tab. 1 Hodnoty pH gelových elektrolytů

elektrolyt	pH
1% $Na_3H(CO_3)_2$	8,5
1% citrát sodný	6,6
1% citrát amonný	5,8

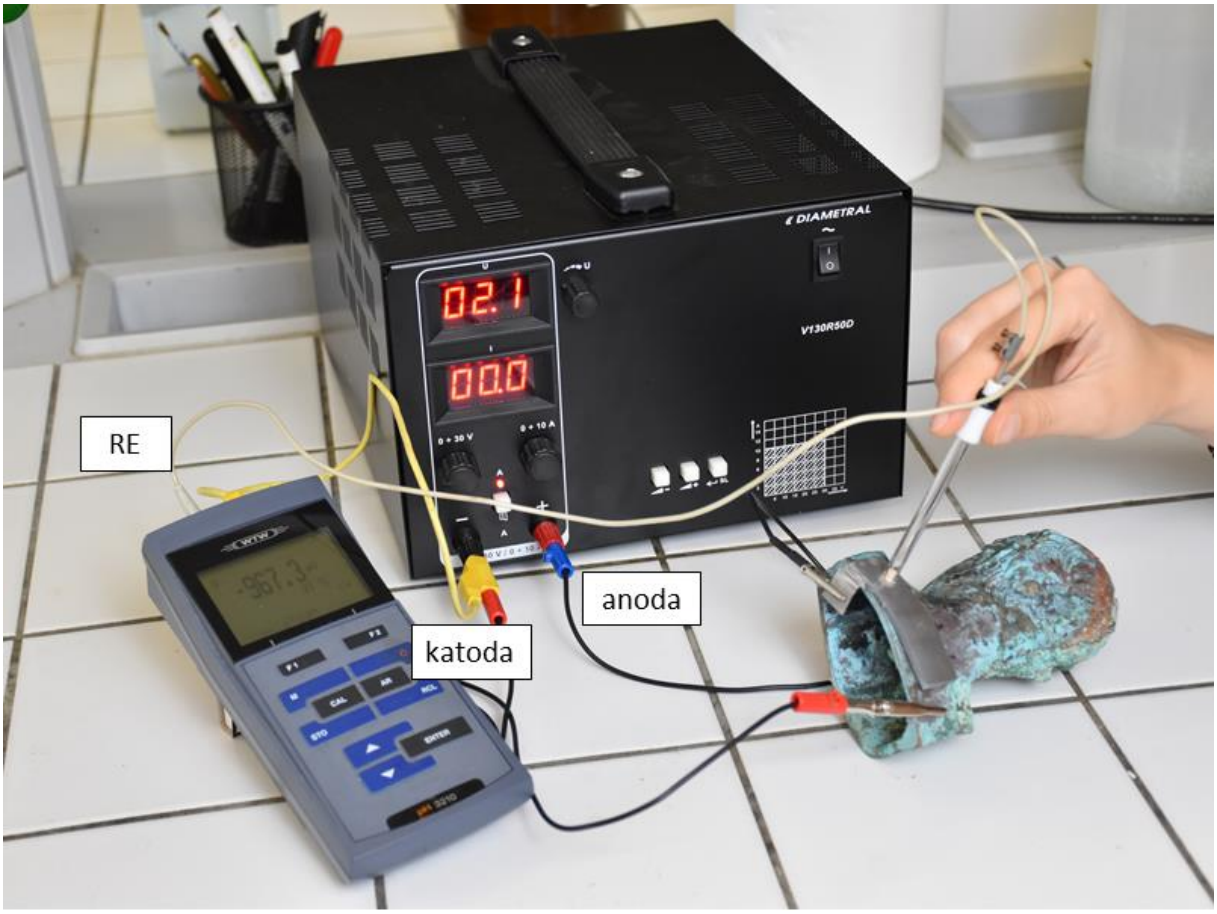
3.4. Sestavení aparatury

Pro provedení elektrolytické redukce jsou potřeba k sestavení aparatury tyto součásti:

- stabilizovaný zdroj stejnosměrného proudu s minimálním rozsahem napětí 0–5 V a proudu 0–2 A, možností jemného doladění napětí, příp. potenciostat
- referenční elektroda: argentchloridová s 1 M KCl (standardní potenciál proti vodíkové elektrodě je +0,235 V, lze použít i jiné referenční elektrody – je však třeba přepočítat hodnoty potenciálu dle standardního pro danou elektrodu)
- anoda: korozivzdorná ocel ve formě trubičky nebo síťky. V případě použití trubičky musí být uvnitř hladká beze sváru.
- vodiče pro připojení předmětu a anody ke zdroji s krokosvorkami. V případě připojení na předmět je třeba místo připojení očistit např. leštěním nebo obroušením tužkou se skelnými vlákny a zajistit měkké připojení svorky na předmět (např. přes kovovou síťku nebo alobal)
- voltmetr pro měření a nastavení potenciálu (případně potenciostat)

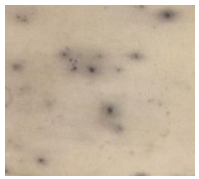
3.5. Průběh čištění

- vodivé zapojení předmětu jako katody (na zápornou svorku zdroje), protielektrody jako anody (na kladnou svorku zdroje); připojení referenční elektrody paralelně k voltmetru (dle Obr. 8)
- zapnutí zdroje, nastavení doporučené hodnoty potenciálu. V případě použití síťky jako protielektrody přiložit referenční elektrodu na povrch gelu. V rámci čištění průběžně kontrolovat a upravovat potenciál – s probíhající elektrolýzou se může měnit.
- Po ukončení čištění povrch otřít textilií nasycenou destilovanou vodou, případné zbytky redukovaného kovu lze přeleštit pomocí srážené křídy. Na závěr povrch opláchnout ethanolem nebo acetonem a aplikovat závěrečnou povrchovou úpravu (vosk, lak).

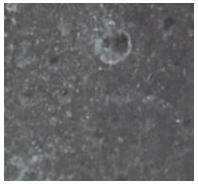


Obr. 8 Schéma zapojení aparatury pro elektrolytické čištění

Tab. 2 Podmínky pro elektrolytické čištění stříbra (detaily výzkumu jsou uvedeny v Přílohách č. 2 a 4)

materiál	korozní vrstva	výběr elektrolytu	nastavení potenciálu	přibližná doba čištění
čisté stříbro (990/1000)	sulfidová	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,8 V	méně než 1 min
		1% citrát sodný	-0,6 V	méně než 1 min
	chloridová 	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,2 V	méně než 1 min
		1% citrát sodný	-0,2 V	méně než 1 min
šterlinkové stříbro (925/1000)	sulfidová	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,9 V	méně než 1 min
		1% citrát sodný	-0,6 V	méně než 1 min
	chloridová	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,7 V	5 min
		1% citrát sodný	-0,6 V	5 min

Tab. 3 Podmínky pro elektrolytické čištění mědi (detaily výzkumu jsou uvedeny v Přílohách č. 3 a 5)

korozní vrstva	výběr elektrolytu	nastavení potenciálu	přibližná doba čištění	poznámky
oxidická	1% citrát sodný	-1,0 V	5 min	nutné doleštění povrchu v případě silnější a tmavší vrstvy, potom je lepší nastavit E = -1,0 V
	1% citrát amonný	-0,8 V		
sulfidová	1% citrát amonný	-1,0 V	10 min	očištěný povrch rychle tmavne
síranová 	1% citrát sodný	-1,4 V	30 min	při daném napětí může dojít k rozpouštění anody
	1% citrát amonný	-1,0 V	1 hod	
chloridová	1% citrát amonný	-1,0 V	1 hod	silnější působení amoniaku – redukuje se do růžova, obecně nejnáročnější na odstranění

4. Závěr

Využití gelového elektrolytu pro odstranění korozních vrstev na povrchu předmětů kulturní povahy nabízí možnost lokálního použití, což je vhodné pro multimateriálové předměty kombinované s organickými materiály. Díky způsobům aplikace gelu zmíněných v této práci lze ošetření cílit na malé i větší plochy. Z důvodu použití korozivzdorné oceli jako anody je omezení použitelného napětí do -1,0 V (proti referenční 1 M Ag/AgCl elektrodě), při vyšších hodnotách dochází již k rozpouštění železa z anody. V případě použití čisticí cely ve formě trubičky tento problém není až tak významný, jako u sendviče s jemnou síťkou, která se již značně rozpouští. Díky pomalejší migraci iontů v gelu je přístup rozpuštěných iontů železa na povrch předmětu omezený.

Elektrolytické čištění stříbra lze provést poměrně snadno a v krátkém čase. Pokud je povrch pokryt vrstvou sulfidu, jenž se projevuje modročerným zabarvením a povrch zůstává lesklý, lze jej odstranit pomalým tažením trubičkové cely s gelovým elektrolytem. Pro redukci postačuje napětí -0,8 V při použití seskviuhličitanu sodného jako elektrolytu, nebo -0,6 V při použití citrátového pufru (připraveného z kyseliny citronové a NaOH). Doba redukce sulfidové vrstvy je řádově v jednotkách sekund. Vzhledem k vývinu plynného sirovodíku během čištění může docházet k opětovnému tmavnutí povrchu, čemuž se dá zabránit opětovným čištěním po seříznutí znečištěné vrstvy gelu a vytlačením nové.

V případě chloridové koroze na stříbře je postačující hodnota potenciálu pro redukci chloridu na čistém stříbře -0,2 V nezávisle na použitém elektrolytu. Doba potřebná pro redukci je ale vyšší z důvodu tvorby silnější korozní vrstvy než u sulfidu (dle experimentu postačují 2 minuty). Při odstranění chloridové korozní vrstvy na šterlinkovém stříbře je potřeba nastavit jednak vyšší potenciál až na -0,7 V a delší čas (5 min), jelikož na povrchu se vytváří v menší míře vedle korozních produktů stříbra i korozní produkty mědi, které se hůře redukují.

Redukce korozních produktů mědi je obecně náročnější než u stříbra, jelikož je reaktivnější a tvoří se na jejím povrchu silnější korozní vrstvy. Nejsnadnější je odstranění oxidační vrstvy s využitím citrátu amonného jako elektrolytu. Na rozdíl od seskviuhličitanu sodného na očištěném povrchu méně ulpívá redukovaná měď, která vytváří komplexy jak s citrátovým aniontem, tak i amonným kationtem. Povrch je však potřeba jemně doleštit např. sráženou křídou. Pro tenkou oxidační vrstvu je postačující nastavení potenciálu na -0,8 V, u silnějších vrstev je pak lepší nastavit vyšší -1,0 V. Redukce vrstvy pak probíhá řádově v jednotkách minut, podobně jako u stříbra.

Odstranění sulfidové vrstvy na mědi pomocí elektrolýzy je složitější než u stříbra. Nejlepší výsledky poskytoval gel připravený z citrátu amonného, který napomáhal díky komplexaci s uvolněným amoniakem. Na rozdíl od redukce oxidu byl v případě sulfidové vrstvy, ale i dalších korozních produktů (sírany a chloridy), výrazně cítit amoniak. To souviselo i s časem redukce, pokud byla kratší, nebyl rozklad elektrolytu významný. Vzhledem k reaktivitě povrchu mědi s uvolněným sirovodíkem docházelo rychle k opětovnému zčernání povrchu.

Ošetření předmětů se síranovou a chloridovou korozní vrstvou vyžadovalo delší časový interval než v případě oxidu a sulfidu. Síranovou korozní vrstvu lze při zápornějším potenciálu -1,4 V odstranit v rámci/řádu desítek minut půl hodiny při použití všech 3 elektrolytů. Čas je však závislý na každém předmětu, jelikož tloušťka korozní vrstvy nebude vždy stejná. Při použití citrátu amonného jako

elektrolytu lze dobu významně zkrátit, je třeba však počítat s uvolněním plynného amoniaku, který může být v některých případech nežádoucí.

Závěrem lze shrnout, že využití gelů pro elektrolytickou redukci je výhodné zejména pro čištění stříbrných předmětů, které probíhá snadno. U předmětů vyrobených z mědi a jejích slitin je proces náročnější, a ne vždy jej lze spolehlivě aplikovat. Odstranění vrstvy oxidů a sulfidů na mědi je poměrně snadné v krátkém časovém intervalu, avšak u chloridů a síranů vyžaduje redukce delší čas případně použití zápornějšího potenciálu nebo agresivnějšího elektrolytu (citrát amonný). Díky tvorbě amminokomplexů mědi v kombinaci s polarizací je redukční proces urychlen.

Stručné shrnutí podmínek pro elektrolytické čištění materiálů je uvedeno v Tab. 6 a 7. Je nutné zdůraznit, že každý předmět a korozní vrstva jsou specifické, nelze tedy zaručit, že bude elektrolytická redukce na všech předmětech fungovat stejně a bude vyžadovat úpravu podmínek dle situace.

Tato práce vznikla na základě institucionální podpory dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace Technické muzeum v Brně poskytované Ministerstvem kultury ČR 2019 - 2023.

Přílohy

Příloha č. 1: Fyzikální vlastnosti gelů

Před výběrem vhodného gelu pro aplikaci ve formě tuhého elektrolytu byly nejdříve otestovány fyzikálně-chemické vlastností vybraných gelů a způsoby přípravy tak, aby nebyly náročné pro běžné použití. Na základě rešerše byly zvoleny následující gely:

- Agar (for microbiology, zdroj: Sigma Aldrich)
- Agarosa (for analytical nucleic acid electrophoresis, zdroj: Merck)
- Fytagel (for plant cell culture, BioReagent, zdroj: Sigma Aldrich)
- Želatina p.a. (zdroj: Penta chemicals)

Jedná se o tři zástupce gelů na sacharidové bázi (agar, agarosa, fytagel) a jeden na proteinové bázi (želatina). Pro otestování vhodné koncentrace gelů pro použití byly připraveny jednotlivé látky ve 3 koncentracích, a to:

- Agar, agarosa a fytagel: 1–2–3% roztoky; postup přípravy: zahřívání na magnetické míchačce na teplotu 90 °C, ponechání po dobu 5 min, chladnutí v Petriho misce a následně v chladničce do druhého dne.
- Želatina: 5–7,5–10 % roztoky: zahřívání na magnetické míchačce na teplotu 60 °C, ponechání po dobu 5 min, chladnutí v Petriho misce a uskladnění v chladničce do druhého dne.

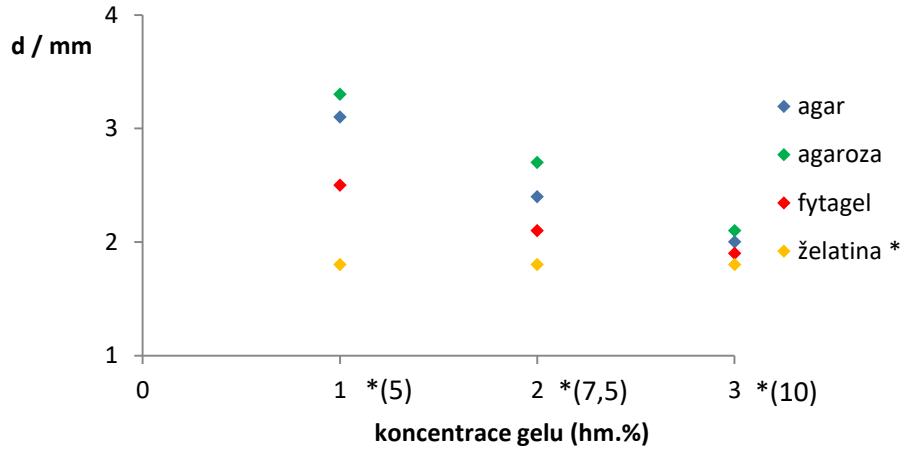
U připravených gelů byly zkoumány následující charakteristiky:

- Sorpční vlastnosti (schopnost zadržení, resp. uvolnění vody)
- Flexibilita – „texturimetrie“
- pH gelu

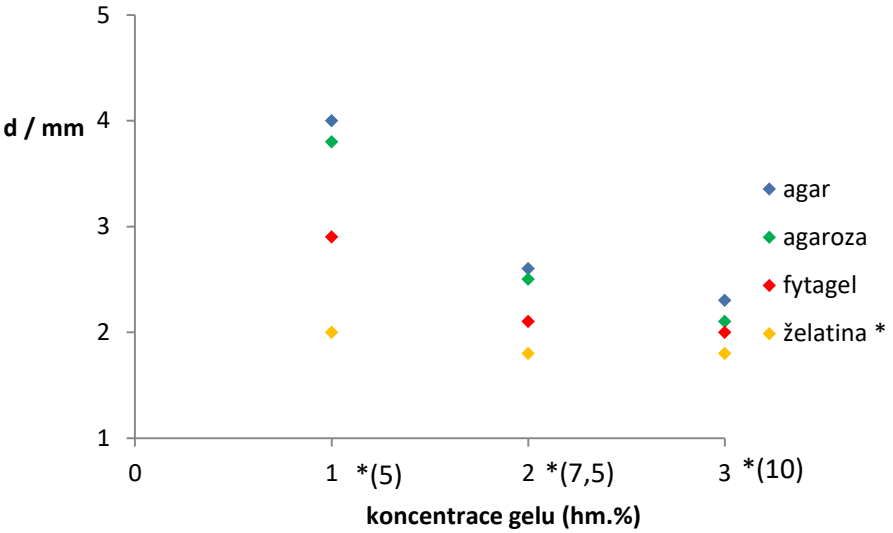
Vzorky gelů pro tyto zkoušky byly vyřezány ve formě koleček o průměru 18 mm a tloušťce 5 mm. Pro lepší detekci skvrn na filtračním papíře byly gely obarveny přídavkem malého množství rhodaminu.

Sorpční vlastnosti

U vzorků gelů byly porovnány jejich sorpční vlastnosti sledováním uvolnění vody po přiložení na filtrační papír bez a se zatížením závažím o hmotnosti 100 g. Vzorky byly na papíru ponechány po dobu 1 minuty a pak byl měřen průměr smáčené plochy (*d*). Z grafů č. 1 a 2 je patrné, že při nižších koncentracích více uvolňovaly vodu gely na bázi agaru, fytagel méně. Při 3% koncentraci byly však hodnoty u všech gelů téměř shodné. Chování želatiny, jakožto jediného proteinového gelu bylo odlišné a vodu uvolňovala nejméně. Pro přípravu použitelného pevného gelu byla však potřeba vyšší koncentrace želatiny než v případě ostatních gelů.



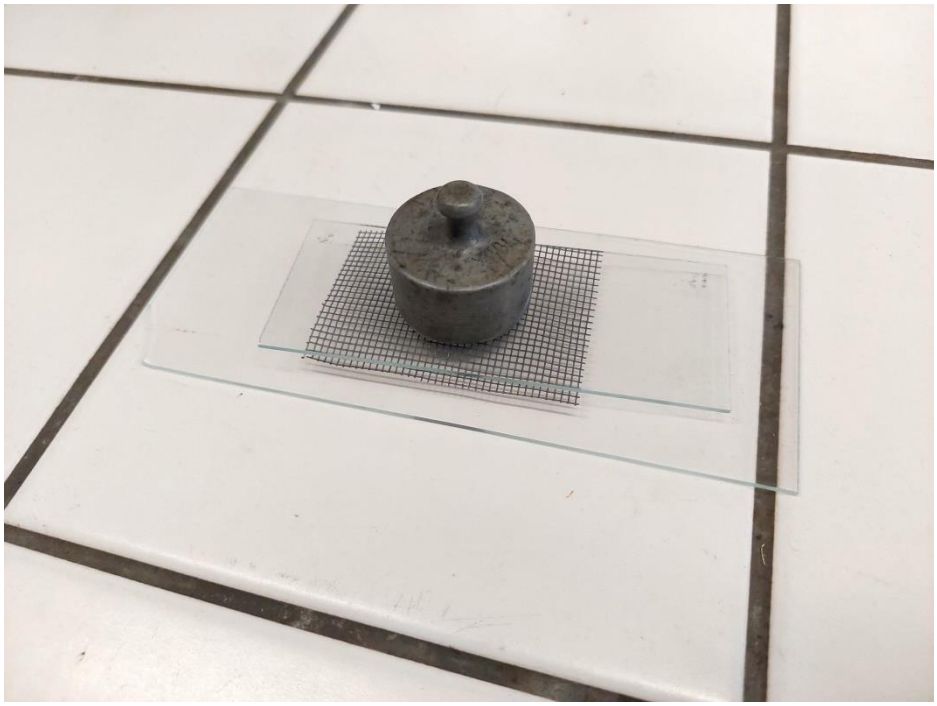
Graf 1 Desorpce vody z gelu – průměr stopy (bez zatížení)



Graf 2 Desorpce vody z gelu – průměr stopy (po zatížení 100 g)

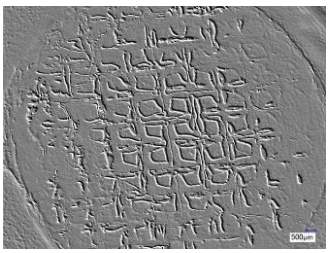
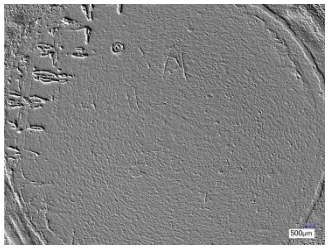
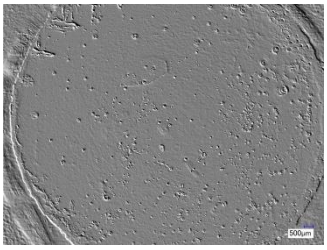
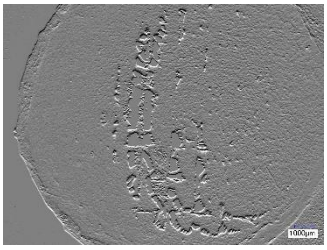
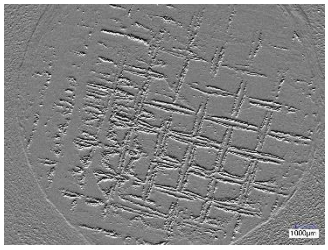
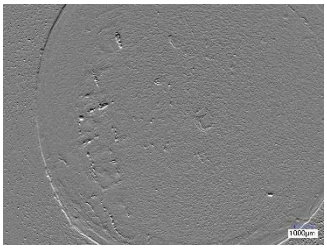
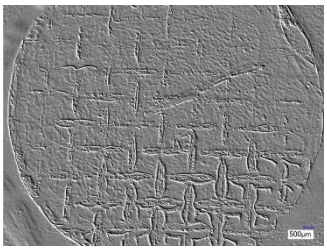
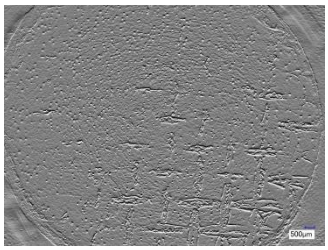
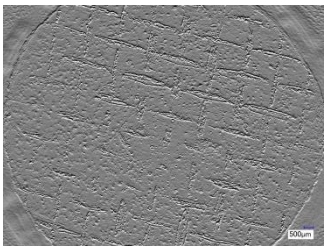
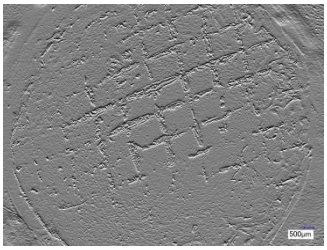
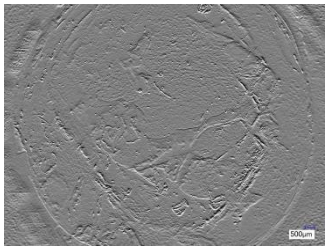
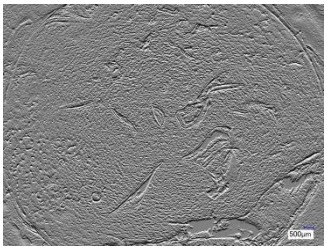
Texturimetrie gelu

Důležitou vlastností pro práci s tuhými gely je jejich flexibilita. Na té pak záleží, jak budou při aplikaci kopírovat čištěný povrch. Pro zkoušení flexibility byl navržen experiment tak, že vyseknuté kolečko gelu (průměr 18 mm, výška 5 mm) bylo položeno na PE mřížku s velikostí otvorů 1,5x1,5 mm a tloušťkou 0,3 mm (Obr. 9). Mřížka byla položena na skleněnou podložku. Na vzorek gelu bylo položeno 100 g závaží a ponecháno 1 min. Poté byl vzorek gelu sejmut z mřížky a jeho povrch byl dokumentován pod mikroskopem v režimu se zvýrazněním reliéfu. Výsledky shrnuje Tab. 4. Z nich je patrné, že s rostoucí koncentrací gelů klesala jejich flexibilita pro kopírování povrchu. Želatina se oproti ostatním gelům chovala jinak. Na povrch mřížky se více lepila a při odstranění se vytlačený reliéf ztratil.



Obr. 9 Zkouška flexibility gelu

Tab. 4 Fotodokumentace reliéfu vzorků gelů

agar	1%	2%	3%
			
agarosa	1%	2%	3%
			
fytagel	1%	2%	3%
			
želatina	5%	7,50%	10%
			

pH gelů

Hodnota pH gelů byla změřena dotykovou pH elektrodou na jejich povrchu. Měřeny byly gely v nejnižší koncentraci, tedy 1% agar, agarosa a fytagel a 5% želatina. Měření bylo provedeno vždy na pěti bodech a zprůměrováno. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v Tab. 5. Agarové gely byly svými hodnotami blíže neutrální oblasti, naopak fytagel a želatina byly spíše kyselé.

Tab. 5 Hodnoty pH gelů

gel	průměrné pH
1% agar	6,2 ± 0,2
1% agarosa	5,1 ± 0,1
1% fytagel	4,3 ± 0,3
5% želatina	4,4 ± 0,1

Příloha č. 2: Příprava a charakterizace uměle vytvořených korozních vrstev na stříbře

Tato příloha je zaměřena na vytvoření a charakterizaci umělých korozních vrstev na stříbře, které budou v příloze č. 4 použity při studiu jejich elektrolytické redukce.

Materiály a metody

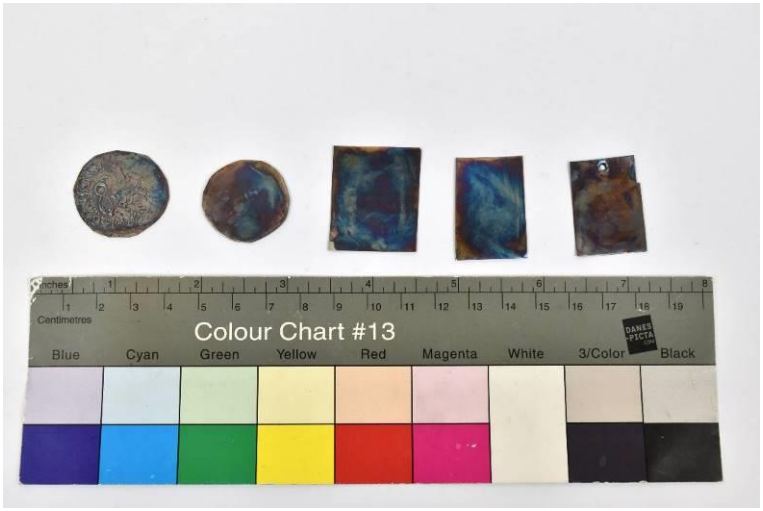
Použití elektrolytické redukce bylo zaměřeno na běžně se vyskytující korozní vrstvy na mědi a stříbře. Jako referenční materiály pro experiment byl použit čistý měděný plech, pro stříbro pak postříbřené příbory (zastupující čisté stříbro) a rozválcovaný plech ze šterlinkového stříbra (tj. stříbro 925/1000, dodané firmou Safina). Vybrané druhy umělé korozní vrstvy jsou uvedeny dále, včetně postupu přípravy vzorku.

Příprava a charakteristika umělých korozních vrstev

V případě stříbra byly na povrchu vytvořeny vrstvy *sulfidických* a *chloridových* korozních produktů následujícím způsobem:

- *Sulfidická korozní vrstva*: vzorky příborů a plíšků byly vyleštěny pastou ze srážené křídy s vodou pomocí filcového kotoučku na mikrobrusce. Po leštění byly opláchnuty demineralizovanou vodou a propanolem. Sulfidická vrstva byla na povrchu vytvořena přetřením vatou namočenou do roztoku polysulfidu sodného (patinační roztok na měď, tzv. sirná játra, připravená z 140 g dm^{-3} síry a 250 g·dm^{-3} NaOH). Po krátkém působení (cca 5 s) byl povrch opláchnut demineralizovanou vodou a osušen propanolem. Následně byly předměty vloženy do těsného boxu s kádinkou s vodou do sušárny na 24 hod při 60 °C. Vzhled vzorků příboru a plíšků lze sledovat na Obr. 10 a 11. Korozní vrstva byla hodnocena i v nábrusu pod SEM-EDS a nebylo možné ji téměř zachytit, její tloušťku lze odhadnout na 0,2 µm.

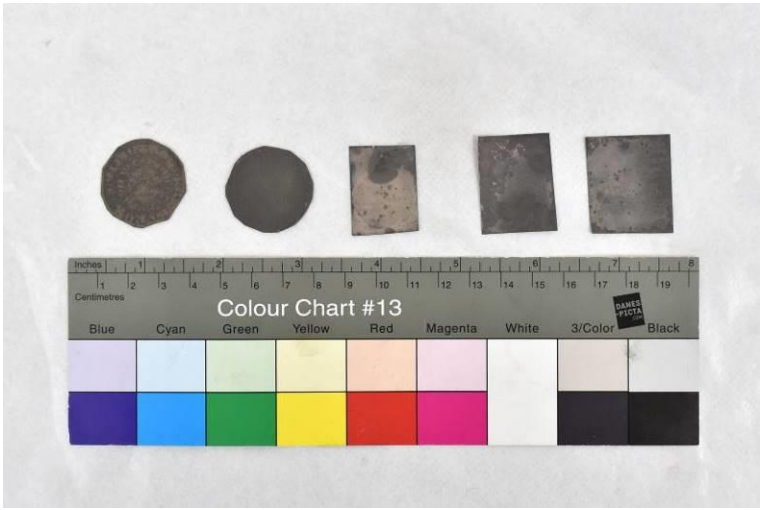
Obr. 10 Vzorky postříbřených příborů s umělou sulfidickou vrstvou



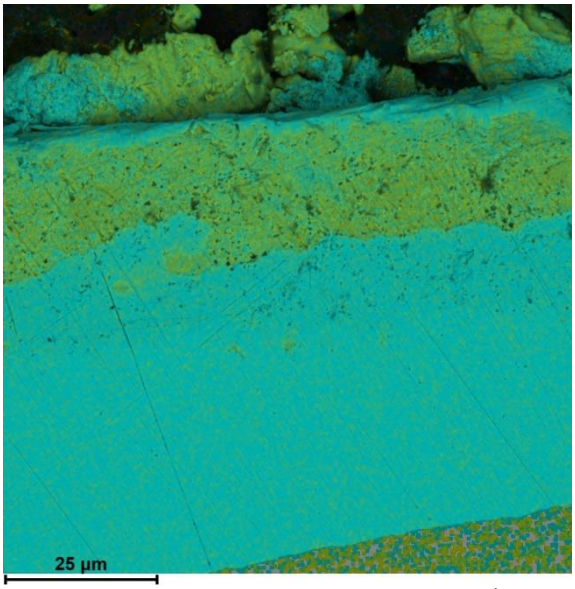
Obr. 11 Vzorky plíšků ze šterlinkového stříbra s umělou sulfidickou vrstvou

- *Chloridová korozní vrstva*: příprava vzorků (leštění, oplach a sušení) byl proveden jako v předchozím případě. Pro vytvoření vrstvy chloridů byly vzorky vloženy do těsného boxu s kádinkou s vodou a kádinkou s konc. HCl a uloženy do sušárny při 60 °C po dobu 48 hod. Výsledný vzhled předmětů je zachycen na Obr. 12 a 13. Dle snímku ze SEM-EDS na Obr. 14 a 15 byla tloušťka korozní vrstvy u čistého stříbra 22 µm a u šterlinkového 14 µm. Mimo vznik chloridu stříbrného se tvořily v malé míře i chloridy mědi.

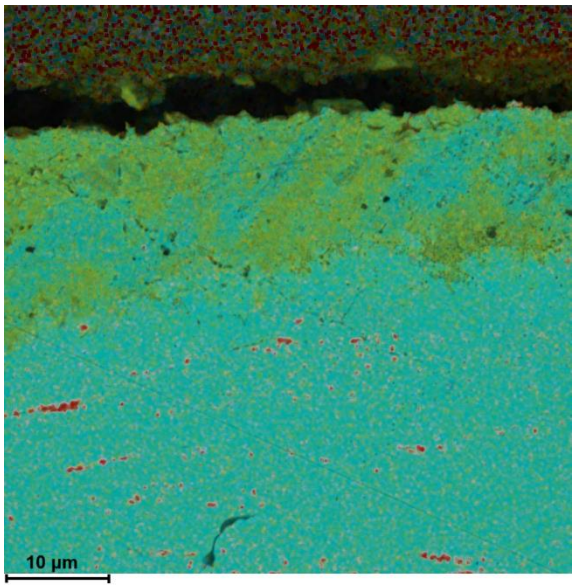
Obr. 12 Vzorky postříbřených příborů s umělou chloridovou vrstvou



Obr. 13 Vzorky plíšků ze šterlinkového stříbra s umělou chloridovou vrstvou



Obr. 14 Korozní vrstva na čistém stříbře [1]

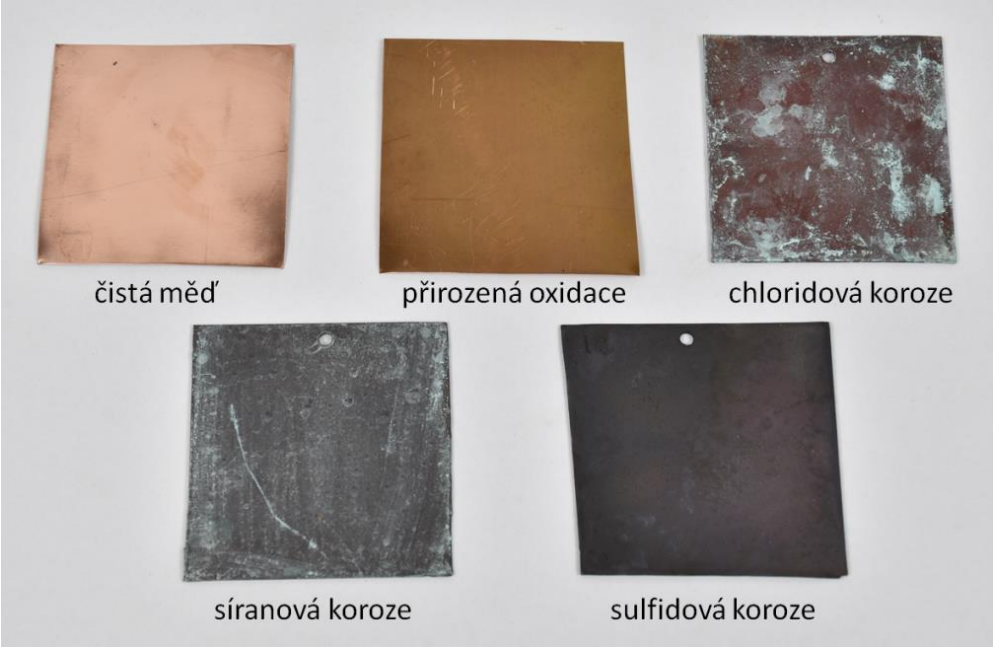


Obr. 15 Korozní vrstva na šterlinkovém stříbře[1]

[1] Prvková mapa nábrusu – modře je zobrazeno rozložení stříbra ve vzorku, žlutě pak rozložení chloru.

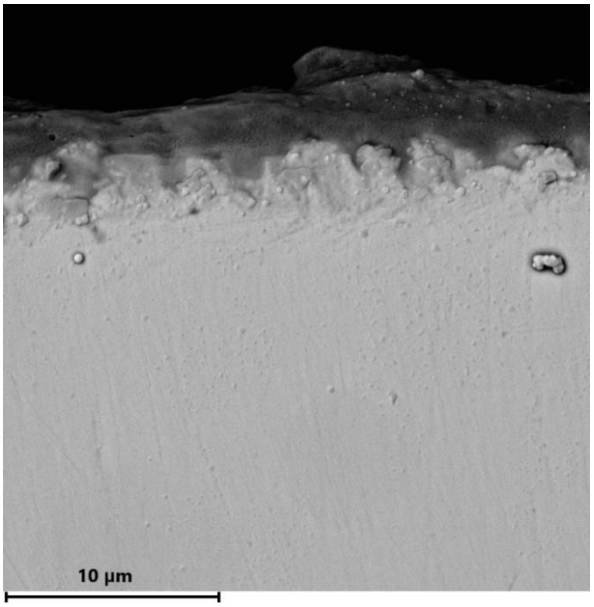
Příloha č. 3: Příprava a charakterizace uměle vytvořených korozních vrstev na mědi

Pro aplikaci elektrolytického čištění na mědi byly připraveny vrstvy přirozené oxidace, chloridové, síranové a sulfidové koroze. Pro porovnání vzhledu jsou korodované plíšky uvedeny na Obr. 16.



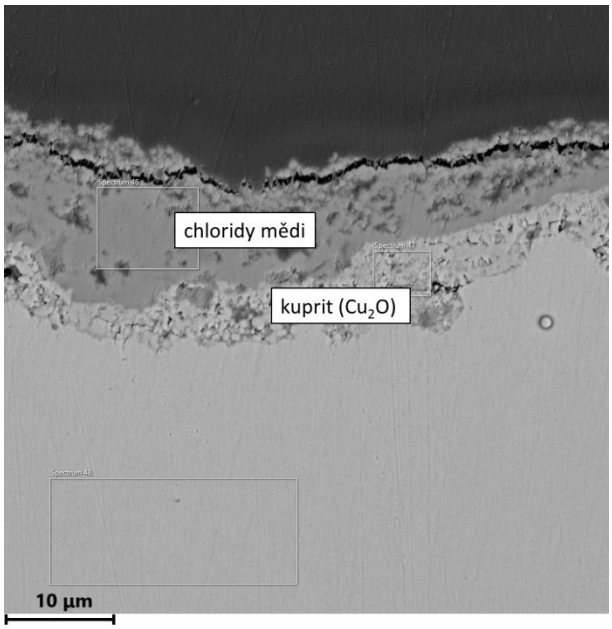
Obr. 16 Vzhled měděných plíšků s různými korozními vrstvami

- *Přirozená oxidační vrstva*: pro tento účel byl využit čistý měděný plech s již dříve vytvořenou přirozenou oxidační vrstvou hnědé barvy. Pro další aplikaci byl povrch pouze rozstříhán na plíšky o velikosti 5x5 cm a odmaštěn propanolem. V nábrusu vzorku na Obr. 17 lze sledovat tmavě šedou vrstvu oxidu. Na základě prvkové analýzy SEM-EDS a provedených elektrochemických měřeních se jedná o směs oxidů mědi – kupritu (Cu_2O) a tenoritu (CuO) [27]. Tloušťka vrstvy je 2,5 µm.



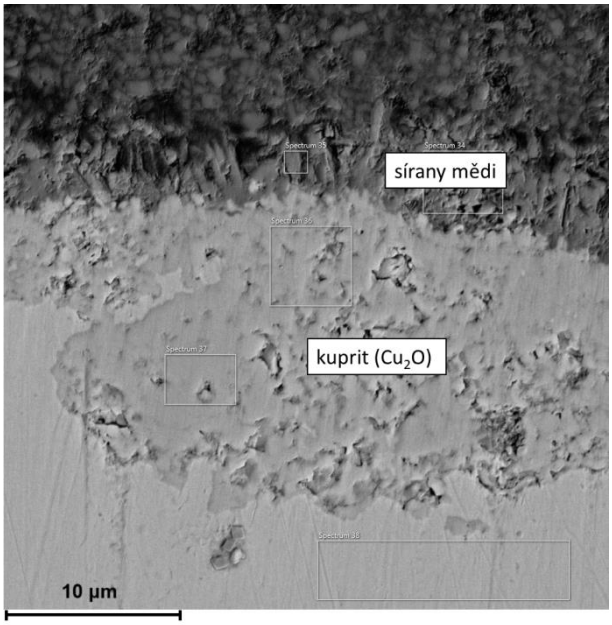
Obr. 17 Vrstva tenoritu na vzorku mědi

- *Chloridová korozní vrstva*: pro rychlejší vznik korozní vrstvy byl povrch plíšků o rozměrech 5x5 cm nejdříve zdrsněn otryskáním skleněnou balotinou. Následně byly opláchnuty demineralizovanou vodou a propanolem a ponechány k vyschnutí na vzduchu. Umělá chloridová koroze byla připravena tupováním povrchu plíšků vatou s roztokem 0,5 M $CuCl_2$ + 0,1 M HCl 2x týdně a ponecháním v klimatizační komoře při 60 °C a 100% RH, po dobu 1 měsíce. Dle XRD analýzy na povrchu vznikl podkladový kuprit (Cu_2O) s vrstvou paratacamitu ($Cu_2Cl(OH)_3$), atacamitu ($Cu_2Cl(OH)_3$) a nantokitu (CuCl). Vrstvy kupritu a chloridů lze rozlišit na Obr. 18. Tloušťka kupritové vrstvy je 4,5 µm, chloridové pak 8 µm.



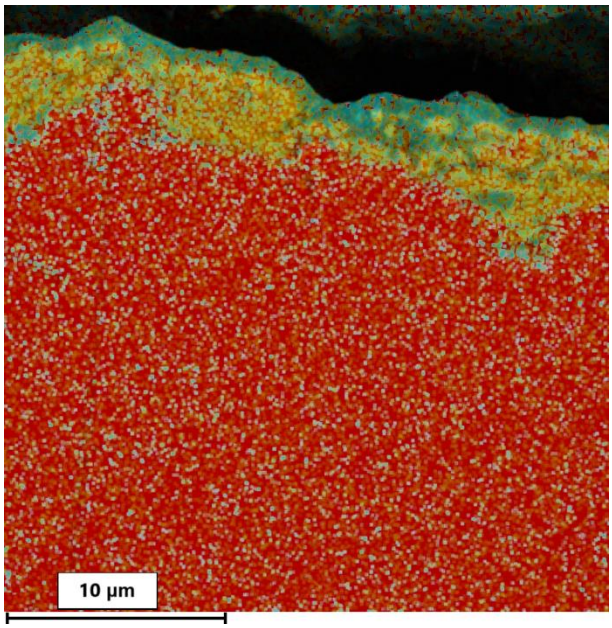
Obr. 18 Chloridová korozní vrstva na mědi

- *Síranová korozní vrstva*: měděné plíšky byly před aplikací patinovacího roztoku předupraveny jako v případě tvorby chloridové koroze. Zde byla však vytvářena umělá korozní vrstva tupováním povrchu vatou s roztokem 0,5 M $CuSO_4$ + 0,1 M H_2SO_4 2x týdně a ponecháním v klimatizační komoře při 60 °C a 100% RH, po dobu 1 měsíce. Výslednými korozními produkty na základě XRD byly kuprit (Cu_2O), chalkantit ($CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$), antlerit ($Cu_3SO_4(OH)_4$) a azurit ($Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$). Dle Obr. 19 vznikla silnější kupritová vrstva (cca 14,5 µm) a na ní pak síranová o tloušťce 4 µm.



Obr. 19 Síranová korozní vrstva na mědi

- *Sulfidová korozní vrstva*: povrch plíšků byl opět připraven výše zmíněným způsobem, sulfidická vrstva byla vytvořena v parách H_2S tak, aby byla na povrchu rovnoměrná. Toho bylo dosaženo uzavřením plíšků do těsného boxu s kádinkou s vodou a patinovacím roztokem polysulfidů sodných (sirných jater). Box byl ponechán v sušárně při 60 °C a 100 % RV po dobu 5 dnů. Na povrchu vznikla vrstva o tloušťce cca 5 µm. Na povrchu sulfidové vrstvy (žlutá) je patrná i slabá vrstva oxidu (modrá, viz prvková mapa na Obr. 20).

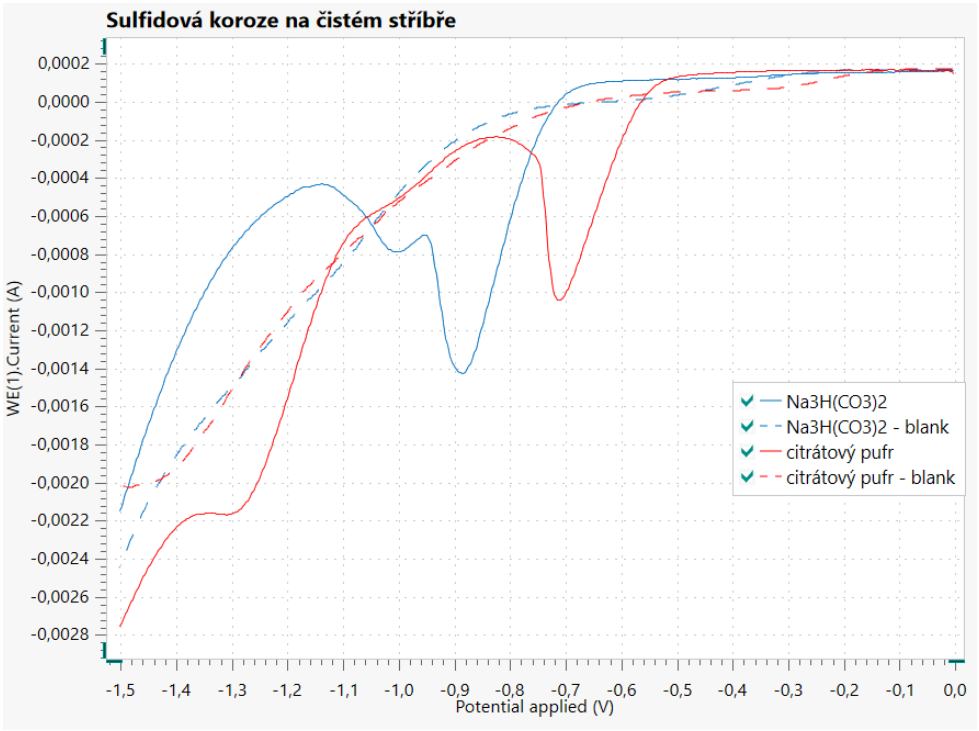


Obr. 20 Sulfidová korozní vrstva (červená – Cu, žlutá – S, modrá – O)

Příloha č. 4: Elektrolytická redukce korozních vrstev na stříbře

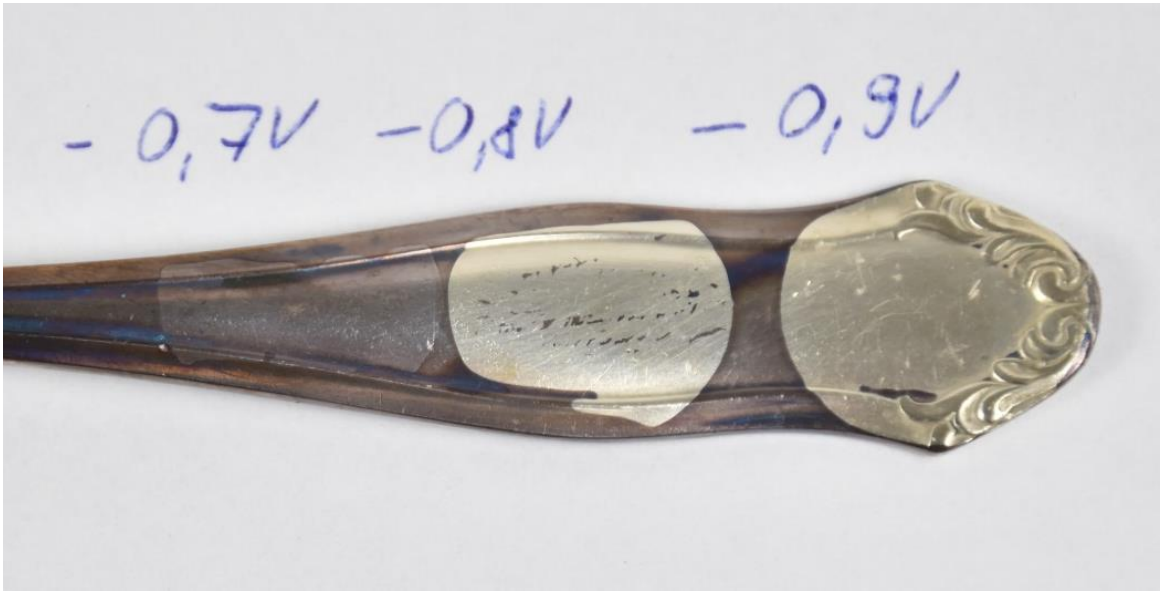
Pro elektrolytickou redukci korozních produktů na stříbře byly použity pouze dva elektrolyty, a sice 1% seskviuhličitan sodný a 1% citrátový pufr (připravený z kyseliny citronové a NaOH).

Korozní produkty na bázi sulfidů: polarizační křivky pro sulfidovou vrstvu na postříbřeném povrchu (lze považovat za čisté stříbro) jsou uvedeny na Grafu 3 pro oba testované elektrolyty. Do grafu jsou přidány čárkované křivky, které představují výsledky měření na očištěném povrchu bez korozní vrstvy (označené jako blank). Z nich lze vyčíst, že při použití citrátového pufru se při -1,2 V objevuje pík, který nesouvisí s redukcí korozních produktů, ale s redukcí citrátové aniontu [28]. Na křivkách je patrný ostrý pík, který je však vlivem různého pH elektrolytů posunutý. V případě citrátového pufru začíná při -0,5 V a maxima dosahuje při -0,7 V, u seskviuhličitanu až při -0,7 V s maximem při -0,9 V. V tomto případě je výhodnější pro čištění využít citrátový pufr, jelikož není potřeba nastavit tak vysoký potenciál a sníží se tedy i proudová hustota působící na předmět. Ukázky čištění při různých hodnotách potenciálu jsou patrné na Obr. 21 a 22. Doba redukce byla 2 min.



Graf 3 Polarizační křivky pro sulfidickou vrstvu na čistém stříbře[2]

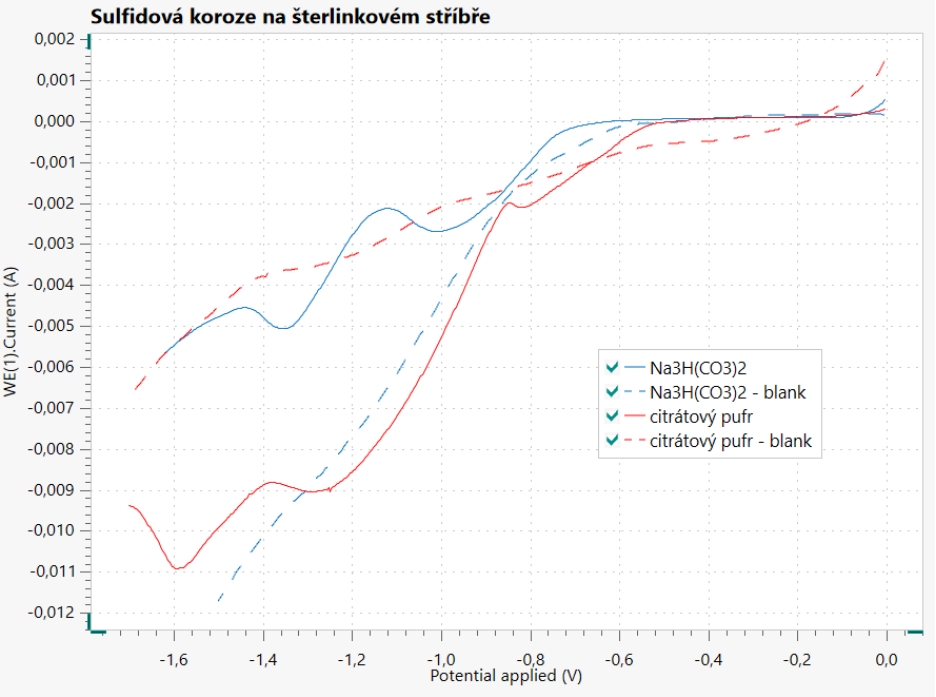
[2] Polarizační měření a kontrola elektrolytické redukce byly prováděny s využitím potenciostatu Autolab PGSTAT204 řízeném softwarem Nova 2.1. Polarizační křivky byly zachyceny metodou linear sweep voltametrie (LSV) v oblasti 0 až -1,5 V (oproti referenční elektrodě) při rychlosti polarizace 10 mV s^{-1}. Jako referenční elektroda byla použita argentchloridová s 1 M KCl, jejíž standardní potenciál proti vodíkové elektrodě je + 0,235 V.



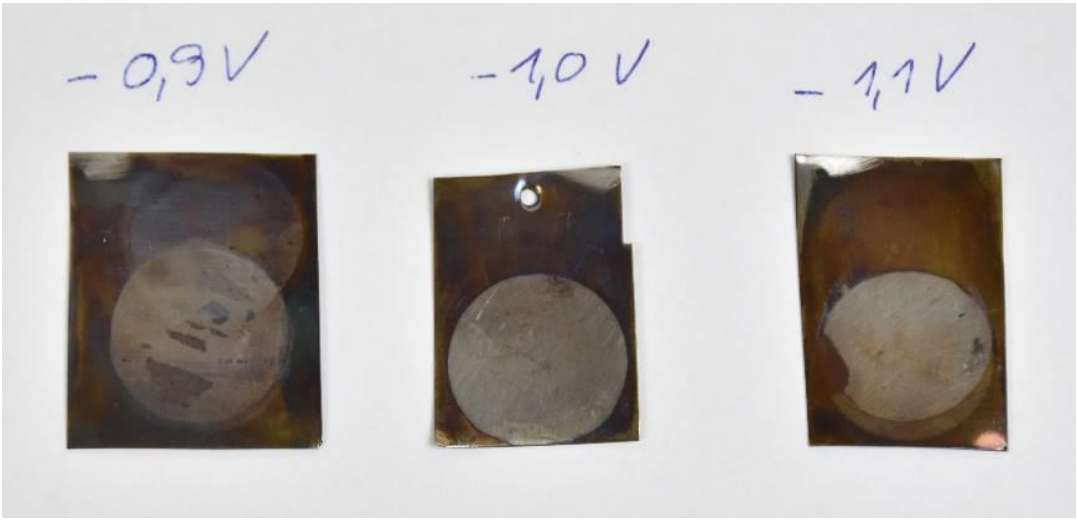
Obr. 21 Ukázka čištění sulfidové vrstvy na čistém stříbře (elektrolyt: 1% $Na_3H(CO_3)_2$)

Obr. 22 Ukázka čištění sulfidové vrstvy na čistém stříbře (elektrolyt: 1% citrátový pufr)

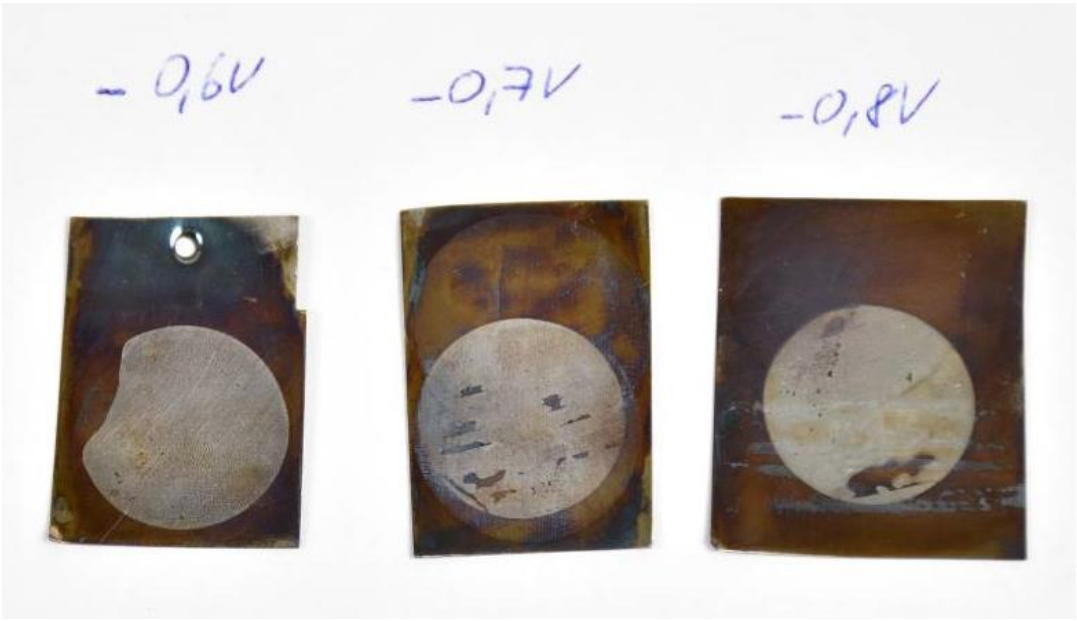
V případě redukce sulfidové vrstvy na šterlinkovém stříbře proces ovlivňuje již přítomná měď, jež tvoří také vrstvu sulfidu, jak je patrné na Grafu 4. Na křivce se pak objevuje druhý redukční pík pro redukci sulfidu mědi při negativnějším potenciálu. Jeho nastavení pro redukci korozní vrstvy na povrchu předmětů bylo otestováno a je patrné na Obr. 23 a 24 (čas redukce byl 2 min). Oproti čistému stříbru nebyl povrch po redukci lesklý, což způsobila právě přítomnost mědi ve slitině.



Graf 4 Polarizační křivky pro sulfidickou vrstvu na šterlinkovém stříbře



Obr. 23 Ukázka čištění sulfidové vrstvy na šterlinkovém stříbře (elektrolyt: 1% $Na_3H(CO_3)_2$)



Obr. 24 Ukázka čištění sulfidové vrstvy na šterlinkovém stříbře (elektrolyt: 1% citrátový pufr)

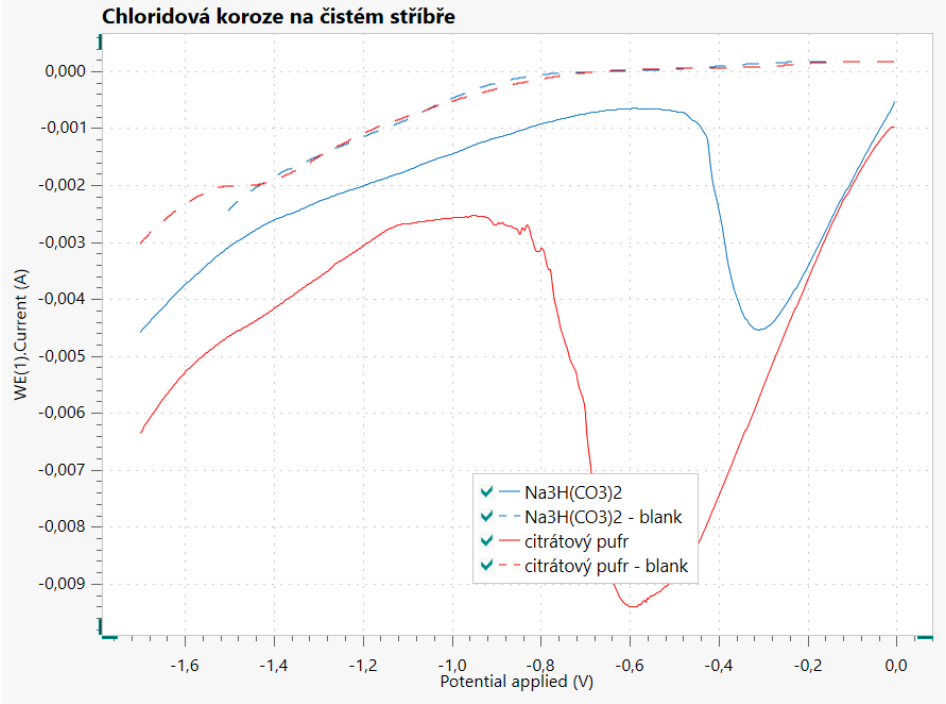
Minimální hodnoty napětí potřebné pro redukci sulfidické vrstvy na stříbře jsou shrnuty v Tab. 6, a to jak pro oba elektrolyty, tak i oba druhy testovaných stříbrných materiálů. V praxi je doba dostačující pro odstranění vrstvy sulfidů cca 1 min.

Tab. 6 Nastavení minimální hodnoty potenciálu pro odstranění sulfidové vrstvy na stříbře

materiál	elektrolyt	min. potenciál oproti RE / V
čisté stříbro	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,7
	1% citrátový pufr	-0,5
šterlinkové stříbro	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,9
	1% citrátový pufr	-0,6

Korozní produkty na bázi chloridů

Na Grafu 5 jsou uvedeny polarizační křivky do katodické oblasti pro postříbřené předměty. V případě chloridové koroze se na povrchu stříbra tvoří silnější vrstva než v případě sulfidové. To je patrné i na polarizačních křivkách, kdy jsou píky vyšší a širší (v porovnání s Grafem 3). Redukční potenciál pro chlorid stříbrný je kladnější a začíná kolem 0 V (ve vztahu k Ag/AgCl referenční elektrodě). Zde však nedochází k posunu počátečního potenciálu píku v závislosti na použitém elektrolytu, jako v případě sulfidické vrstvy. Při praktickém testování redukce vrstvy chloridu byl minimální potenciál -0,2 V (viz Obr. 25 a 26).

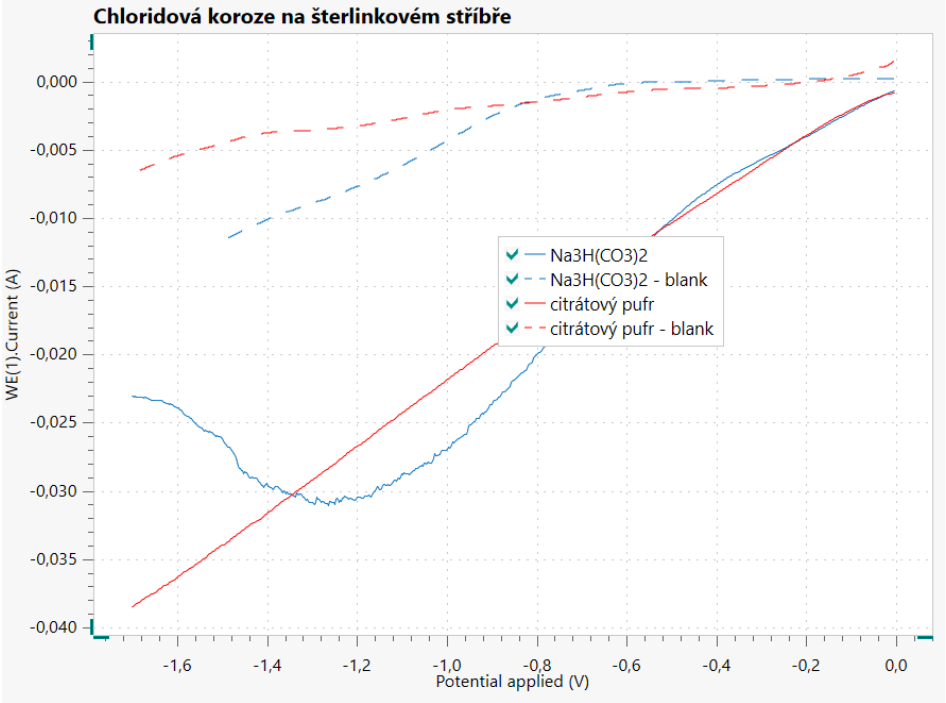


Graf 5 Polarizační křivky pro chloridovou vrstvu na čistém stříbře

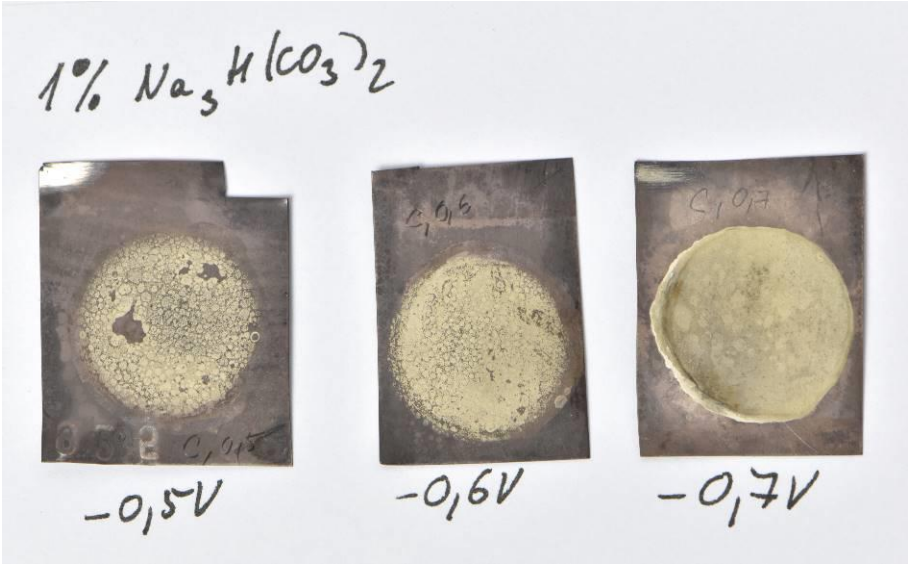
Obr. 25 Ukázka čištění chloridové vrstvy na čistém stříbře (elektrolyt: 1% $Na_3H(CO_3)_2$)

Obr. 26 Ukázka čištění chloridové vrstvy na čistém stříbře (elektrolyt: 1% citrátový pufr)

Redukci korozní vrstvy na bázi chloridů na šterlinkovém stříbře velmi ovlivňuje přítomnost mědi. Ta koroduje přednostně a na polarizačních křivkách dochází k posunu redukčního potenciálu, což je patrné na Grafu 6. Při použití citrátu sodného jako elektrolytu redukční pík splývá s oblastí vodíkového přepětí, což je způsobeno větším množstvím korozních produktů než v případě vzorků se sulfidickou korozní vrstvou. Při praktickém čištění šterlinkového stříbra byla redukce ponechána po delší dobu (5 min) než v případě čistého stříbra a použitý potenciál na čištění byl také zápornější, tj. -0,5 až -0,7 V. Výsledky redukce chloridové vrstvy na šterlinkovém stříbře jsou zachyceny na Obr. 27 a 28. Shrnutí redukčních potenciálů pro chloridovou korozi na stříbře je uvedeno v Tab. 7.



Graf 6 Polarizační křivky pro chloridovou vrstvu na šterlinkovém stříbře



Obr. 27 Ukázka čištění chloridové vrstvy na šterlinkovém stříbře (elektrolyt: 1% $Na_3H(CO_3)_2$)

Obr. 28 Ukázka čištění chloridové vrstvy na šterlinkovém stříbře (elektrolyt: 1% citrát sodný)[3]

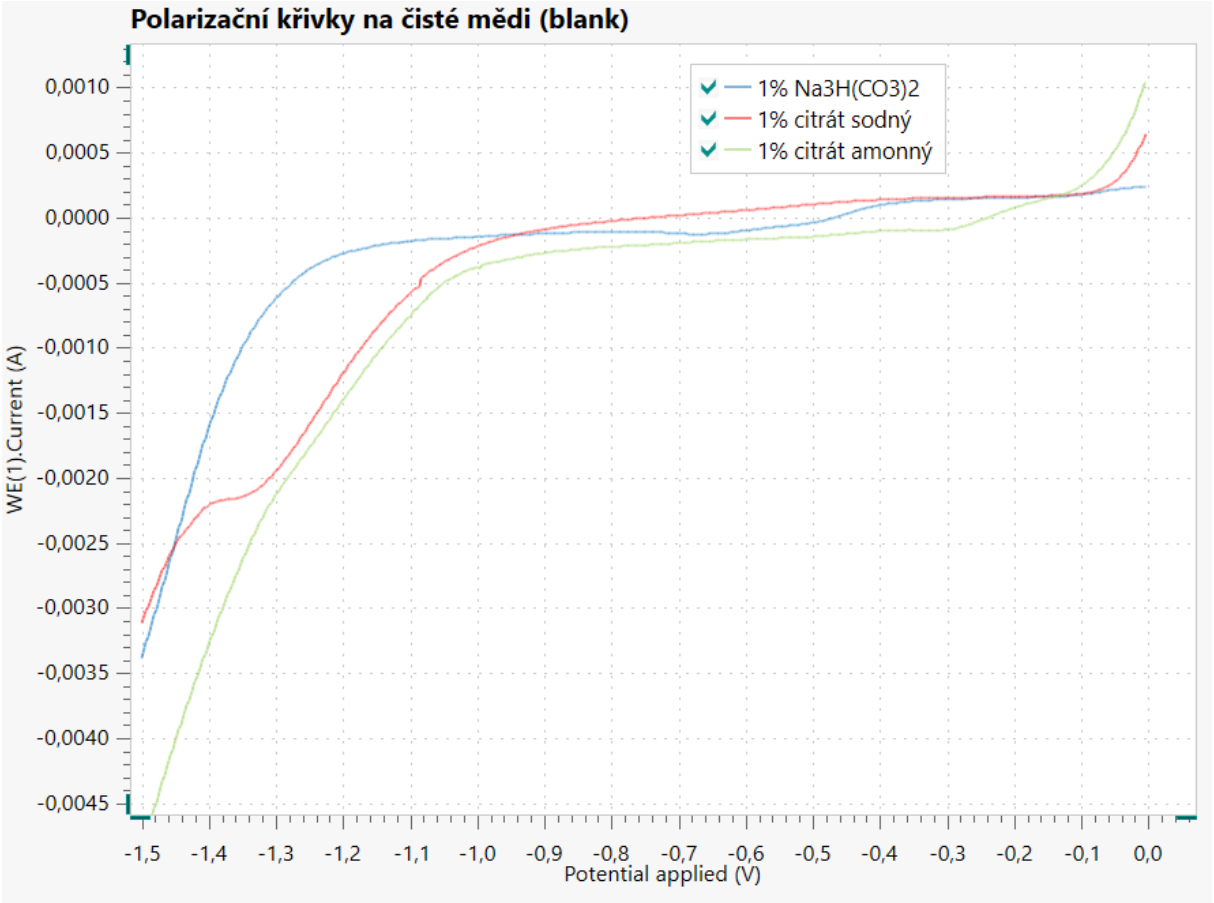
Tab. 7 Nastavení hodnoty potenciálu pro odstranění chloridové vrstvy na stříbře

materiál	elektrolyt	potenciál proti RE / V
čisté stříbro	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,2
	1% citrátový pufr	-0,2
šterlinkové stříbro	1% $Na_3H(CO_3)_2$	-0,7
	1% citrátový pufr	-0,6

[3] Mapy na čištěném povrchu se strukturou bublinek vznikly při tvorbě umělé korozní vrstvy, nedocházelo k vývinu bublinek během elektrolytické redukce.

Příloha č. 5: Elektrolytická redukce korozních vrstev na mědi

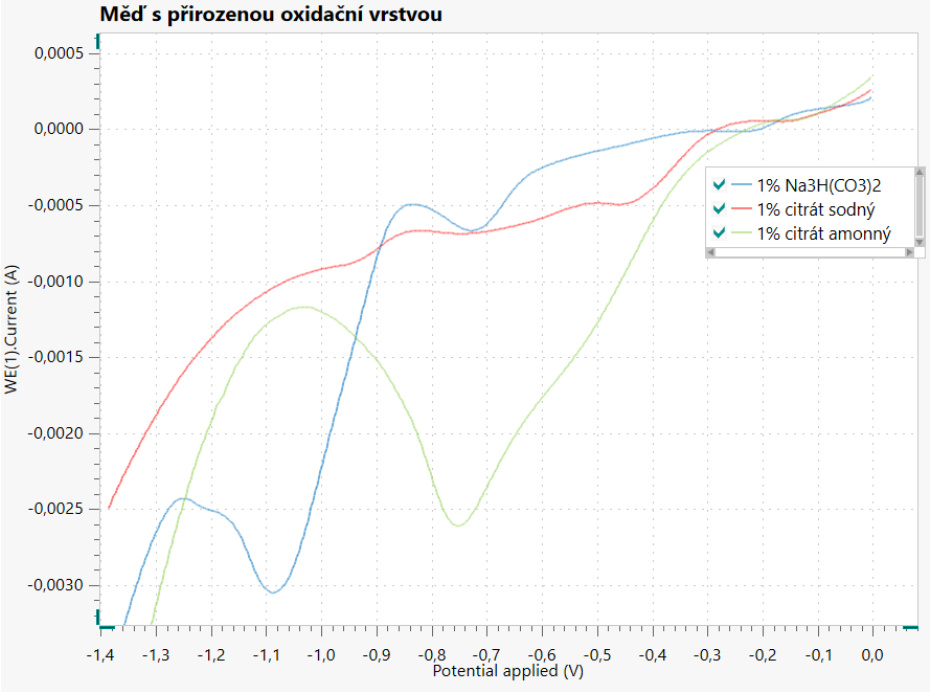
Před měřením polarizačních křivek pro korozní produkty na povrchu vzorků byly naměřeny polarizační křivky v katodické oblasti na čistém a vyleštěném měděném plíšku pro vybrané elektrolyty (viz Graf 7). Z grafu je patrné, že potenciálové okno pro identifikaci korozních produktů je do -1,0 V případě citrátových pufrů, u seskviuhličitanu sodného je pak posunuté vlivem odlišného pH až k -1,2 V. Růst katodického proudu na redukčních křivkách mezi -0,2 až -0,8 V přísluší redukci tenké vrstvy oxidu, který se na povrchu vytvořil vlivem přirozené oxidace mědi.



Graf 7 Polarizační křivky pro čistou měď

Přirozená oxidační vrstva

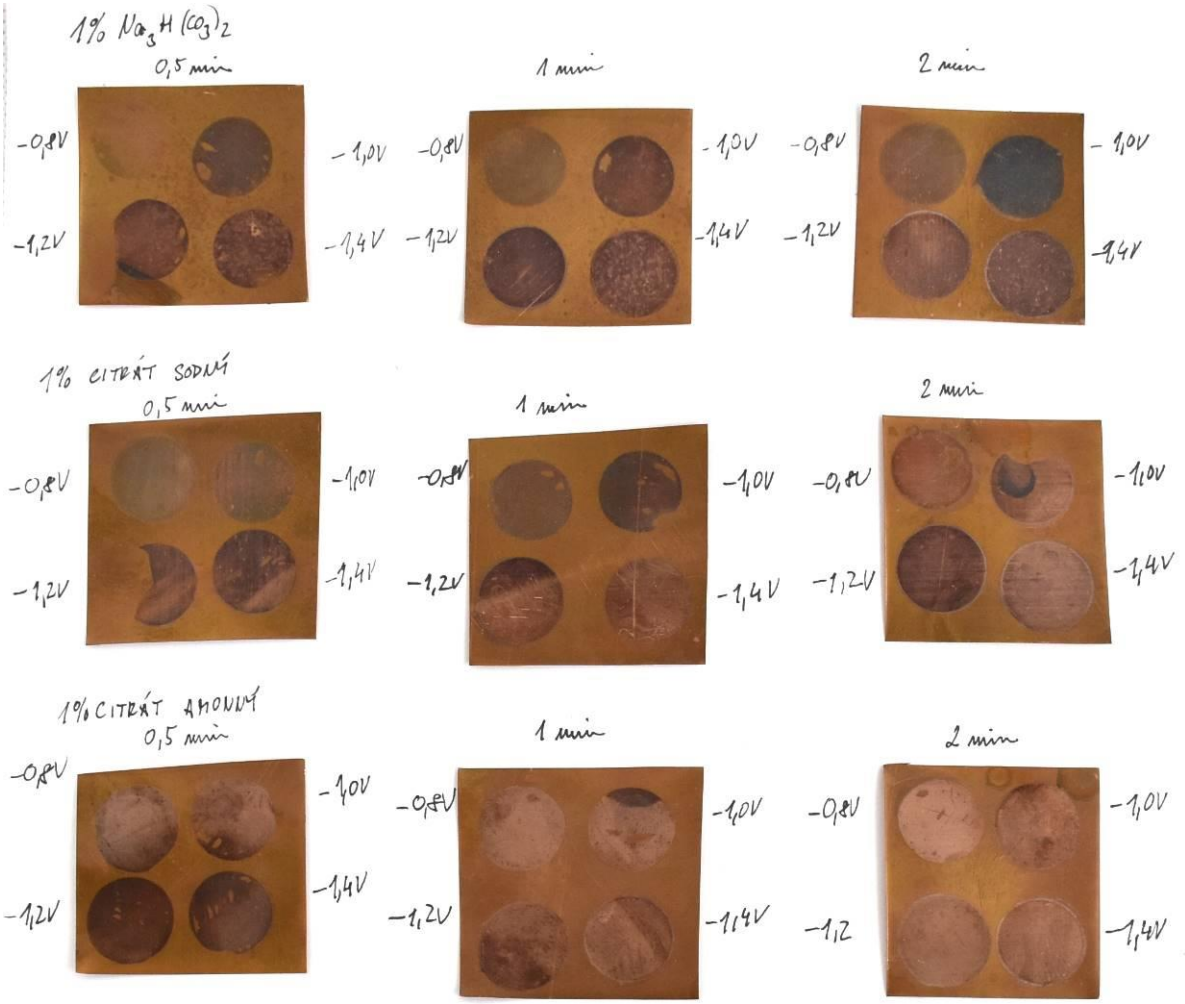
Čistá měď se na vzduchu pokrývá ochrannou vrstvou hnědočerveného oxidu měďného – kupritu (Cu_2O) a tenoritu (CuO). Na leštěných površích je však tato vrstva nežádoucí a lze ji odstranit mechanicky leštěním, nebo chemicky (rozpouštění kyselinou citronovou, Chelatonem III apod.). Nejdříve byly naměřeny polarizační křivky, které jsou uvedené na Grafu 8.



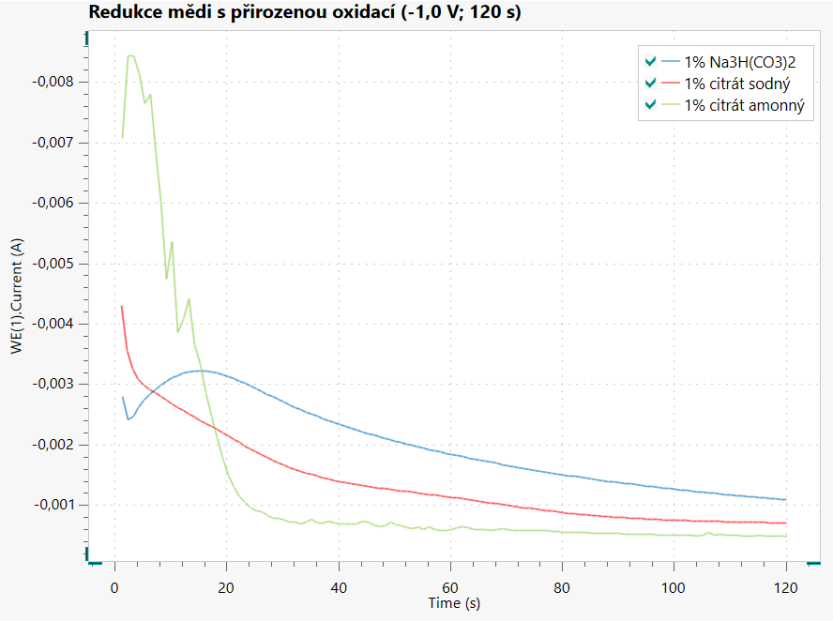
Graf 8 Polarizační křivky pro oxidační vrstvu na mědi

Na polarizační křivce seskviuhličitanu sodného jsou patrné tři píky, první počínající při -0,2 V, druhý při -0,65 V. Jde o redukční píky kupritu (Cu_2O) a tenoritu (CuO). Třetí pík s maximem při -1,1 V nebyl definován a mohl tak patřit jiné sloučenina, která nebyla na povrchu identifikována pomocí SEM-EDS. V případě použití citrátu sodného jsou signály slabší, ale počátek redukce tenoritu je při nižší hodnotě potenciálu (cca -0,3 V). Stejně tak lze pozorovat i redukční pík u citrátu amonného, který je však lépe definovaný. V tomto případě dochází ke kombinaci komplexace iontů mědi a jejich redukci, což napomáhá k rychlejšímu čištění povrchu.

Redukce na vzorcích byla provedena v časových intervalech 0,5 až 2 min a při napětí -0,8 až -1,4 V. Výsledky jsou patrné na Obr. 29. Po redukci byl povrch otřen navlhčeným tamponem, protože na něm zůstávala černá vrstva vyredukovaného kovu. Ze snímků je patrné, že bylo dosaženo lepších výsledků při použití citrátu amonného, kdy byl postačující potenciál pro redukci -1,0 V po dobu 2 min. Amonné kationty napomáhaly během čištění komplexovat redukovanou měď, která tak následně neulpívala na povrchu. To dokazují i křivky poklesu proudu v čase redukce při -1,0 V na Grafu 9, kdy v případě použití citrátu amonného probíhal proces rychleji.



Obr. 29 Ukázka čištění oxidační vrstvy na mědi



Graf 9 Průběh proudu v čase pro redukci oxidované mědi při -1,0 V (proti RE)

Testování elektrolytického čištění bylo otestováno v praxi na hudebním nástroji, který byl vyroben z měděné slitiny – mosazi a alpaky. Pro čištění byl použit 1% citrát amonný o pH = 6,0. Aplikován byl gel připravený z tohoto roztoku se 3 % agaru ve formě sendviče, kde jako protielektroda sloužila síťka z korozivzdorné oceli, která byla zalita gelem. Redukce oxidační vrstvy při napětí -1,0 V (proti Ag/AgCl ref. elektrodě) trvala v řádu jednotek minut, pro daný případ bylo dostačujících 5 min. Stejně tak byla otestována redukce lemu, jež byl vyroben z alpaky (slitiny Cu, Zn a Ni) a podmínky pro jeho redukci byly nastaveny stejně, jako pro mosaz. Během elektrochemické reakce se redukují ionty mědi na kovovou měď, která se na povrchu projeví vznikem jemného černého prášku. Ten lze následně snadno otřít navlhčenou látkou. V případě silnější oxidační vrstvy je povrch mosazi zbarven lehce do červena, což může být způsobeno buď ochuzením vrstvy o zinek (termín známý jako odzinkování mosazi) nebo vyredukovanou mědí na povrchu [29]. Tento povlak lze však snadno odstranit jemným leštěním pomocí srážené křídy. Vzhled čištěných povrchů v různých časech je zachycen na Obr. 30–33.

Obr. 30 Aplikace gelu ve formě sendviče

Obr. 31 Výsledek čištění po 2 min redukci [4]

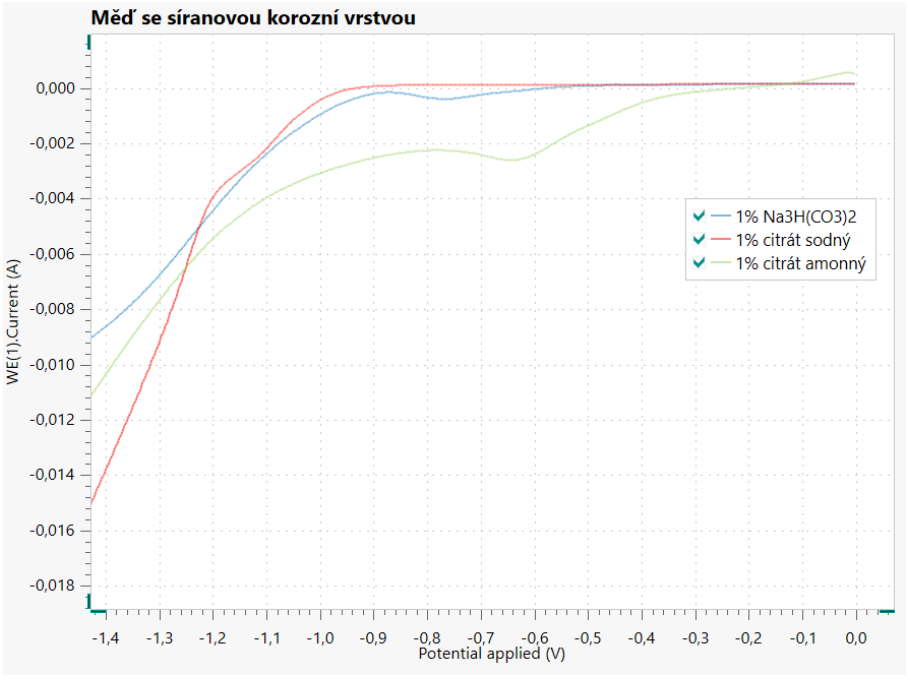
Obr. 32 Výsledek čištění po 5 min redukci

Obr. 33 Výsledek čištění po 10 min redukci

[4] Levá část redukované plochy byla doleštěna vatovým tamponem se sráženou křídou.

Síranová koroze

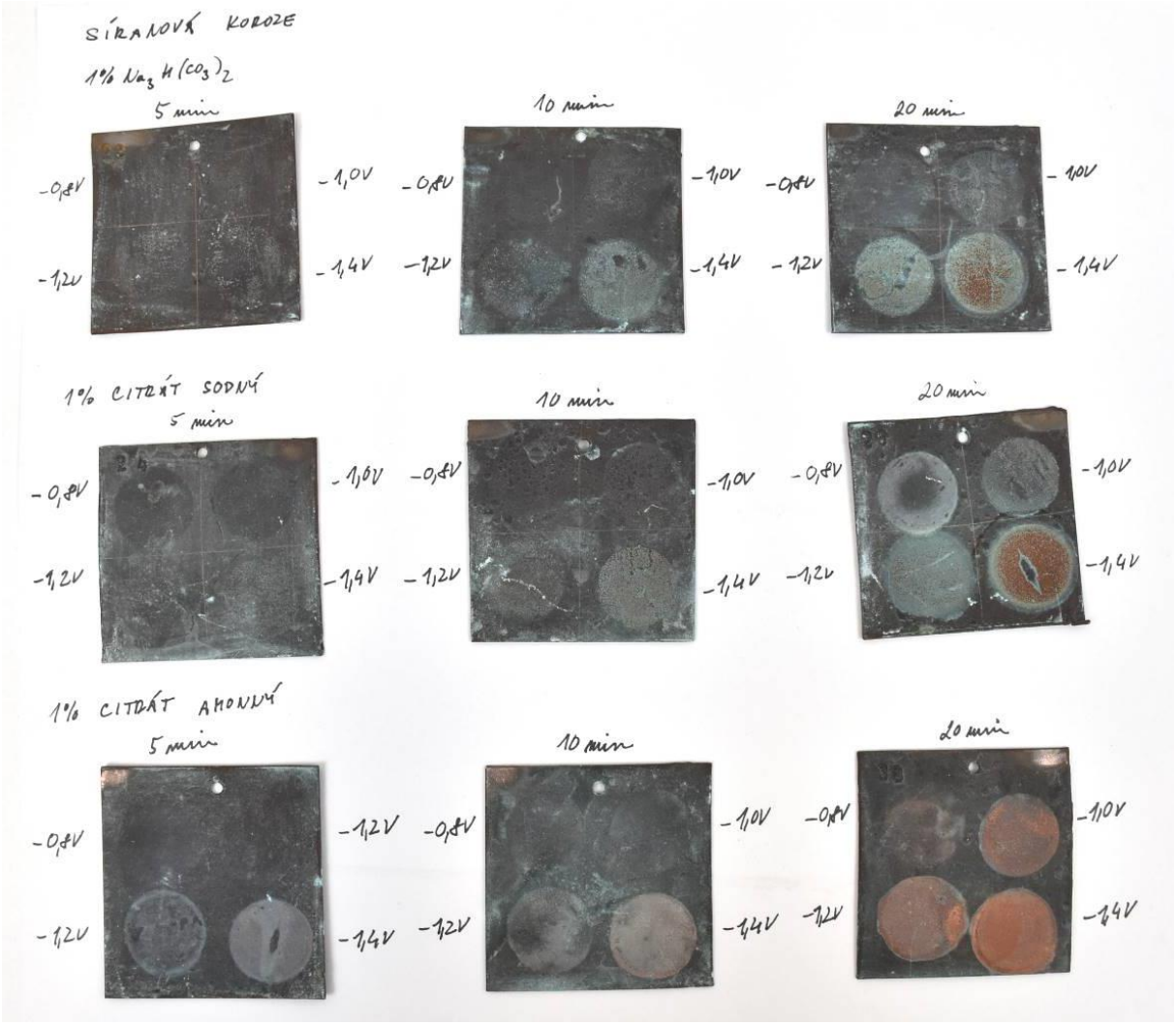
Pro redukci síranové korozní vrstvy na povrchu vzorků byly nejdříve proměřeny polarizační křivky ve vybraných elektrolytech, které jsou uvedeny na Grafu 10. Rozsah napětí byl vybrán od 0 do -1,4 V, jelikož při vyšších hodnotách dochází k vývinu vodíku a rozpouštění železa z anody. Vývin plynného vodíku však výrazně napomáhá odstranění korozní vrstvy mechanickým působením.



Graf 10 Polarizační křivky pro síranovou korozní vrstvu na mědi

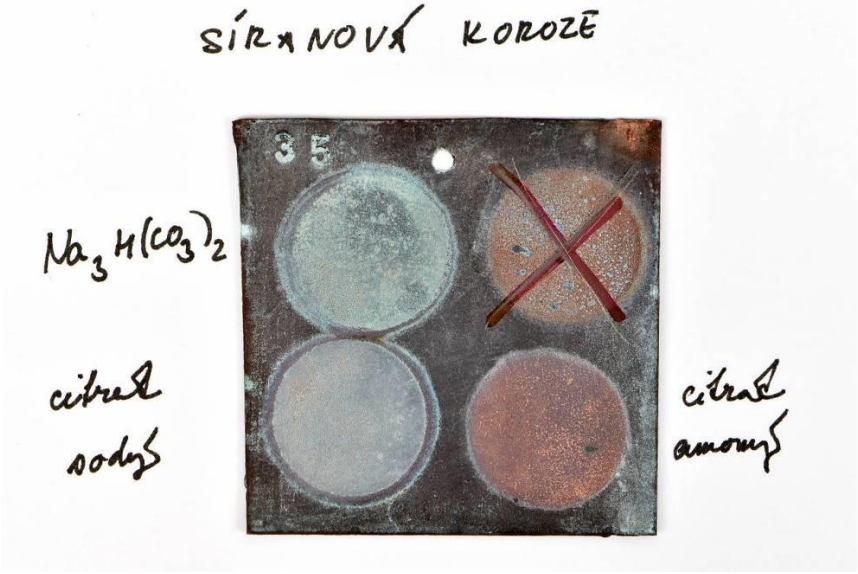
Na křivce citrátu amonného lze sledovat redukční pík pro podkladovou vrstvu kupritu při -0,6 V, u seskviuhličitanu sodného dochází k redukci až při -0,8 V. Redukce korozní vrstvy síranu nastává pravděpodobně v oblasti, kde se její pík překrývá s oblastí redukce vodíku na pracovní elektrodě a není tedy patrný.

Pro zkoušku redukce korozní vrstvy byly vybrány stejné hodnoty potenciálu jako v předchozím odstavci pro redukci oxidů mědi, a sice od -0,8 do -1,4 V. Časy na redukci byly pak prodlouženy na 5 až 20 minut. Výsledky očištění povrchu mědi se síranovou korozní vrstvou jsou vidět na Obr. 34. Na Obr. 35 lze sledovat výsledky čištění při -1,0 V, kdy byl zaznamenán pokles proudu v čase (Graf 11). Redukční proces byl ukončen při poklesu křivky na nejméně zápornou hodnotu, maximální čas byl však 1 hod. Je patrné, že největší vliv na čištění měl roztok citrátu amonného, kdy na očištění povrchu byl dostačující čas cca 17 min, s ostatními elektrolyty nebylo ani po hodině dosaženo takového výsledku. To je způsobeno chemickým působením elektrolytu, kdy se vytváří amminokomplex mědi, který je následně redukován.

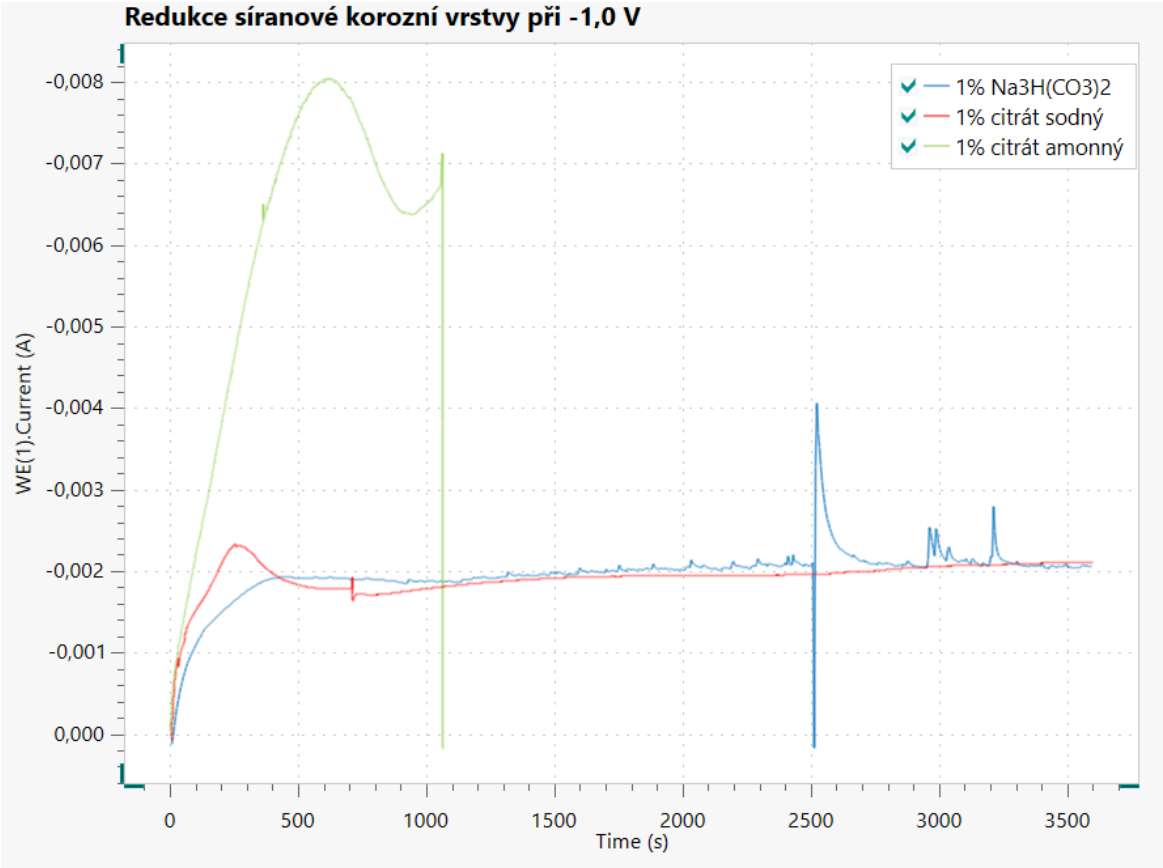


Obr. 34 Ukázka čištění mědi se síranovou korozní vrstvou[5]

[5] Oproti čištění s využitím navlhčeného tamponu jako média dochází při dosažení vodíkového přepětí tvorbě bublin, které jsou patrné na nedočištěném povrchu.



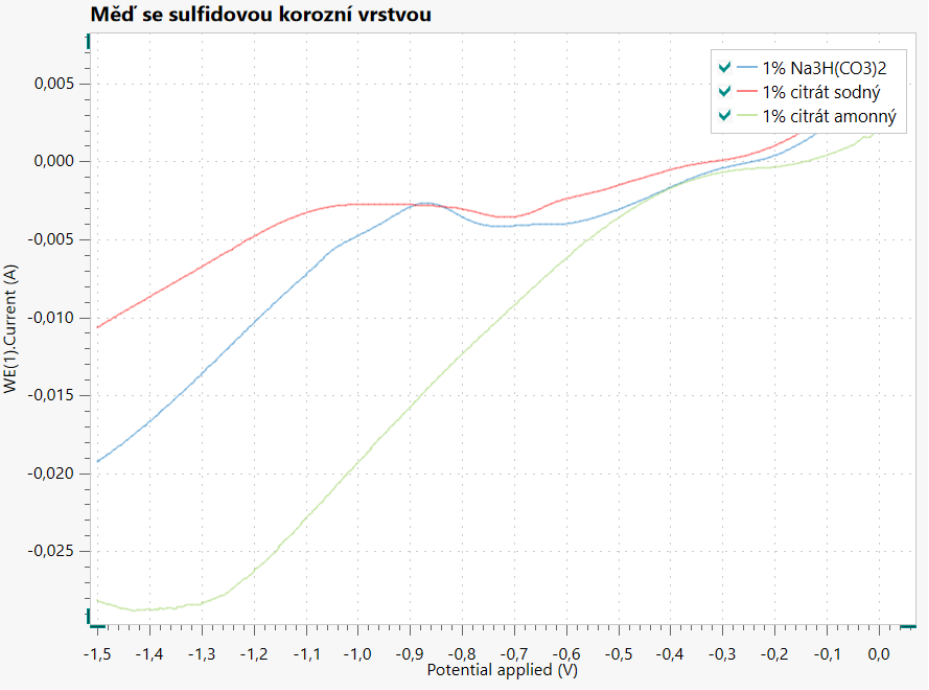
Obr. 35 Vliv elektrolytů na čištění síranové korozní vrstvy při -1,0 V



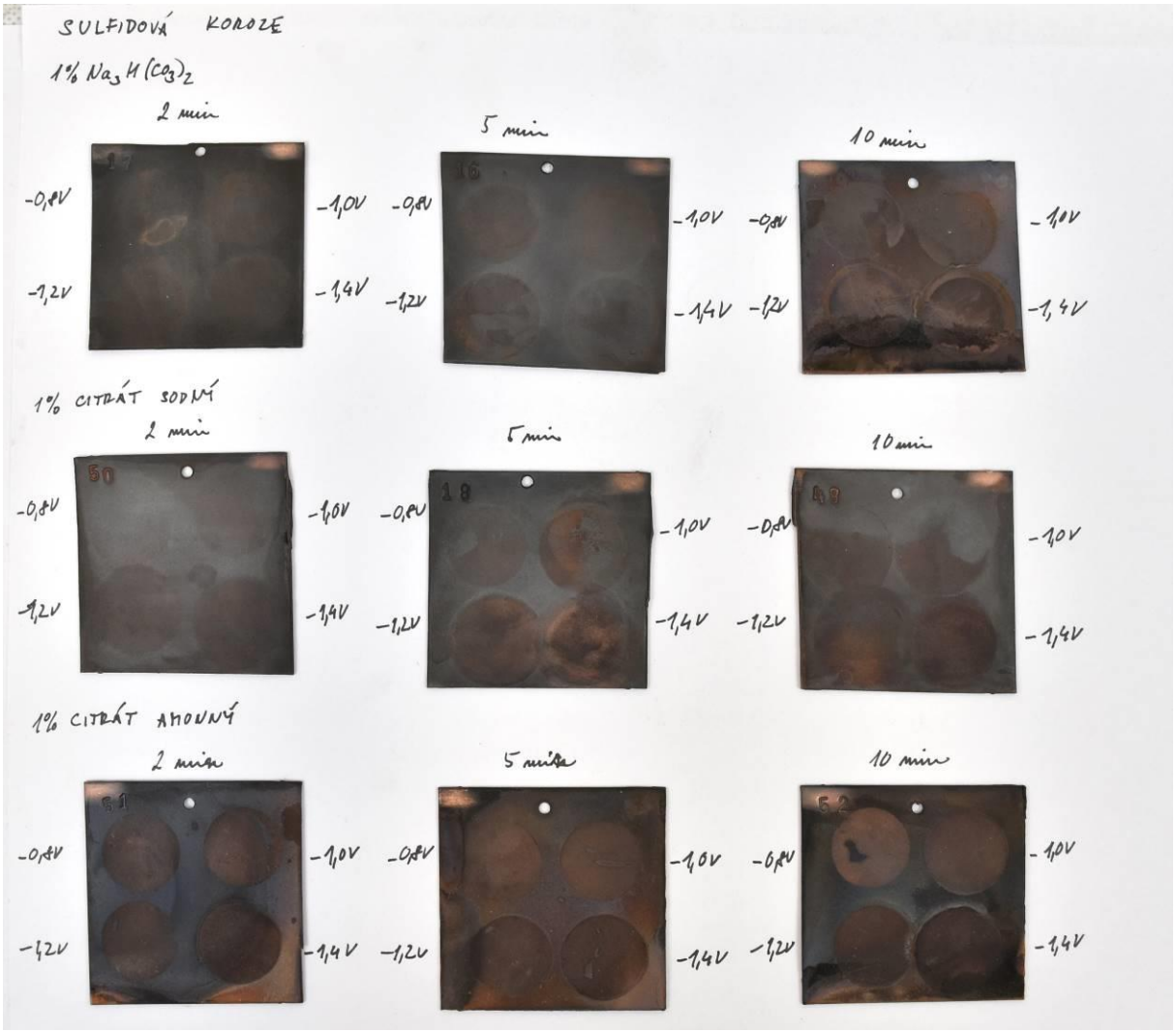
Graf 11 Pokles proudu v čase při redukci síranové korozní vrstvy při -1,0 V

Sulfidová koroze

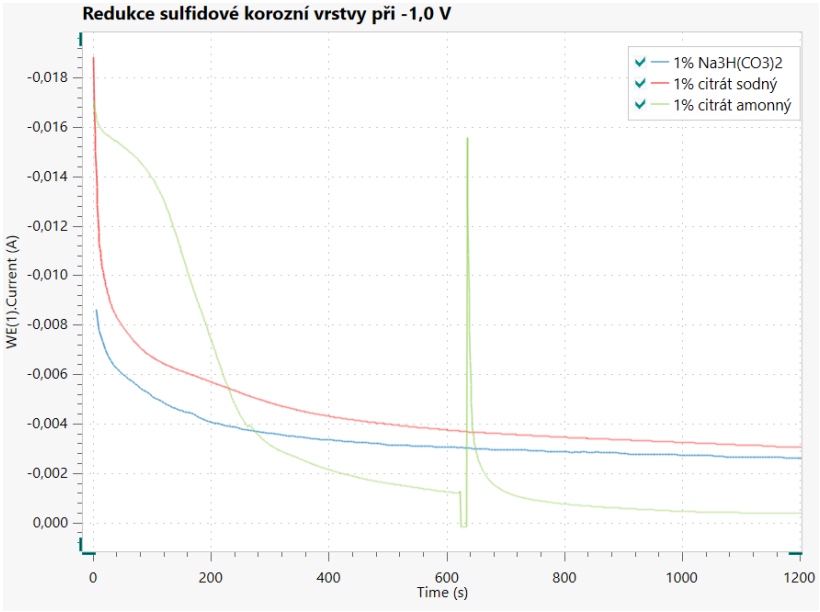
Odstranění vrstvy sulfidového povlaku na povrchu mědi je náročnější než v případě stříbra, což bylo patrné i při porovnání redukce sulfidu z čistého a šterlinkového stříbra. Polarizační křivky pro seskviuhličitan sodný a citrát sodný jsou obdobné s patrným píkem při -0,8 V, který náleží redukci menšího množství kupritu (Cu_2O), u citrátu amonného je pak zřejmý široký pík s maximem při -1,4 V, kdy se vrstva sulfidu rozpouští za vývinu amoniaku (Graf 12). Doba redukce byla nastavena na 2, 5 a 10 min. Z Obr. 36 lze sledovat, že redukční efekt není velmi patrný vzhledem ke stabilitě korozního produktu a opětovného vytvoření sulfidické vrstvy na povrchu uvolněným plynným sulfanem. Nejlepší výsledky při použití roztoku citrátu amonného jako elektrolytu, který ovlivňuje čisticí proces chemicky tvorbou ammonokomplexu. U ostatních elektrolytů vyžaduje ošetření buď delší čas, nebo vyšší potenciál. Na Grafu 13 je uveden záznam poklesu redukčního proudu v čase k minimálním záporným hodnotám, ze kterého lze vyčíst, že pro redukci sulfidové vrstvy je postačující doba 10 min. Ve výsledku jsou některé stopy na plíšku zahnědlé, což může být způsobeno opětovnou tvorbou sulfidu na povrchu uvolněných sulfanem, který zůstává na povrchu gelu.



Graf 12 Polarizační křivky pro sulfidovou korozní vrstvu na mědi



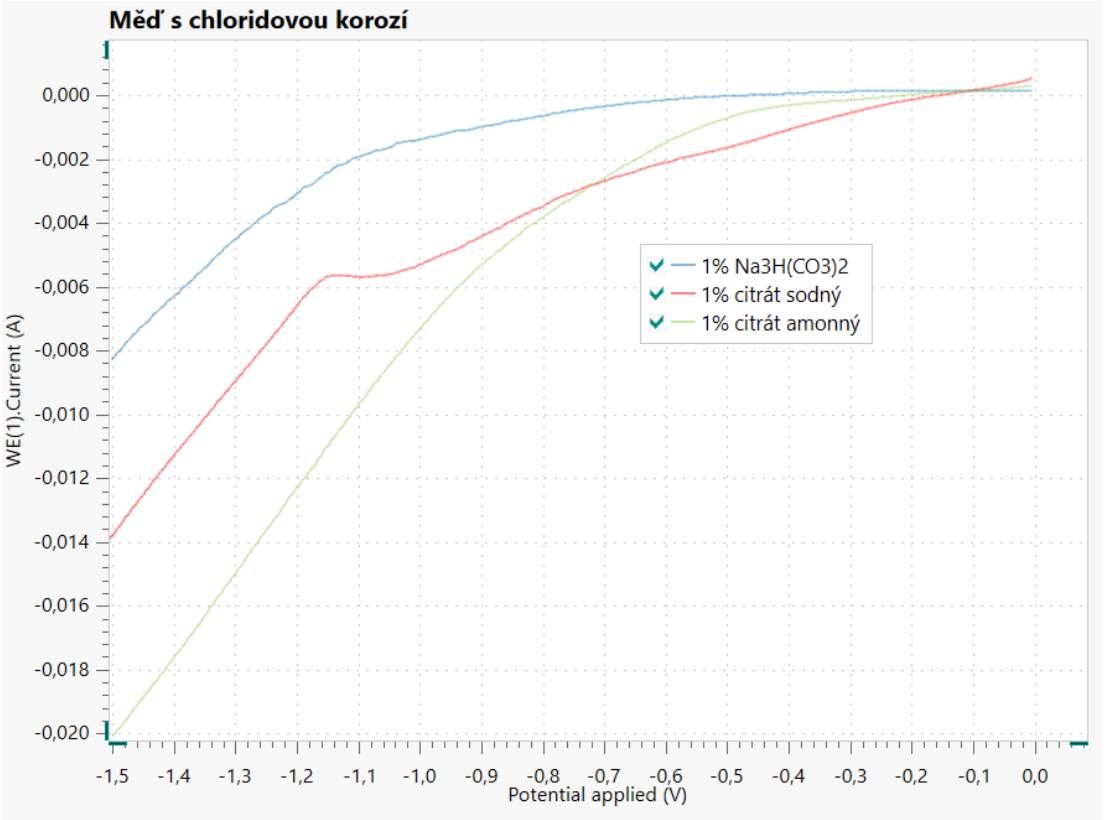
Obr. 36 Ukázka čištění mědi se sulfidovou korozní vrstvou



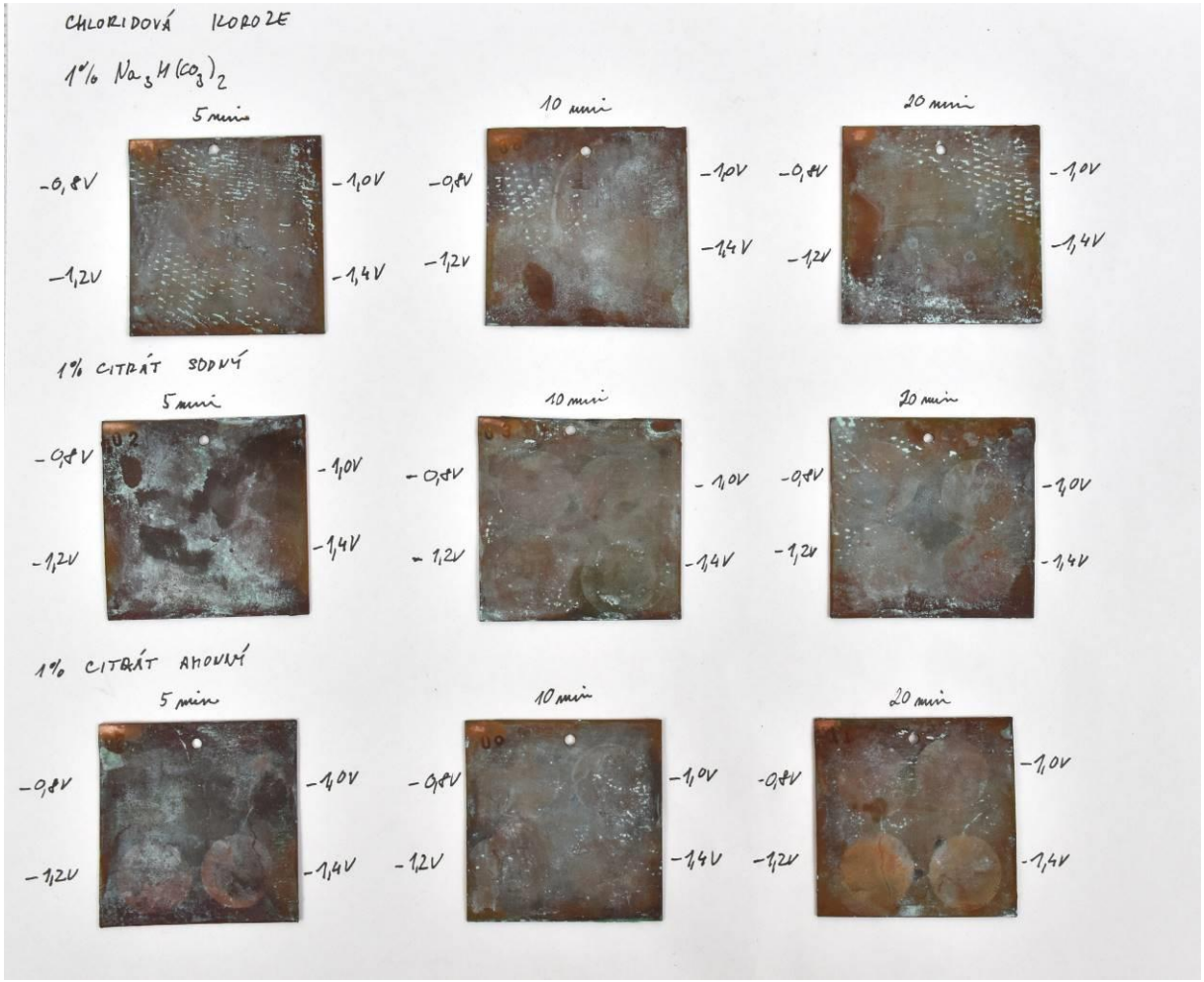
Graf 13 Vliv elektrolytů na čištění sulfidové korozní vrstvy při -1,0 V

Chloridová koroze

Redukce vrstvy korozních produktů na bázi chloridů z měděného plechu byla nejnáročnější. Velký vliv na čištění měl použitý elektrolyt, kdy nejlepší výsledek poskytnul citrát amonný, stejně jako např. u síranové koroze, také zde dochází o kombinaci chemického rozpouštění a redukce korozní vrstvy. Na polarizačních křivkách na Grafu 14 se neprojevil žádný redukční signál, pouze na křivce citrátu sodného je patrný rozmytý pík s maximem při -1,2 V, tento signál se však objevoval i na blanku (viz Graf 7). Při zkouškách čištění na Obr. 37 lze sledovat, že k mírné změně došlo v roztoku citrátu amonného až při vyšších hodnotách potenciálu a po delším čase. Dále byla sledována redukce v elektrolytech v delším čase, maximálně do 1 hodiny. Výsledek je patrný na Obr. 38, kdy v případě citrátového pufru vlivem uvolnění amoniaku došlo k úplnému vyčištění po 23 minutách. U ostatních elektrolytů po době 1 hodiny nebyla patrná tak výrazná změna. Průběh proudu během tohoto experimentu dokladuje Graf 15. U gelu s citrátem amonným ověřeno, zda má elektrolýza vůči samotnému chemickému působení vliv a bylo potvrzeno, že významně urychlí redukční proces (Obr. 39).

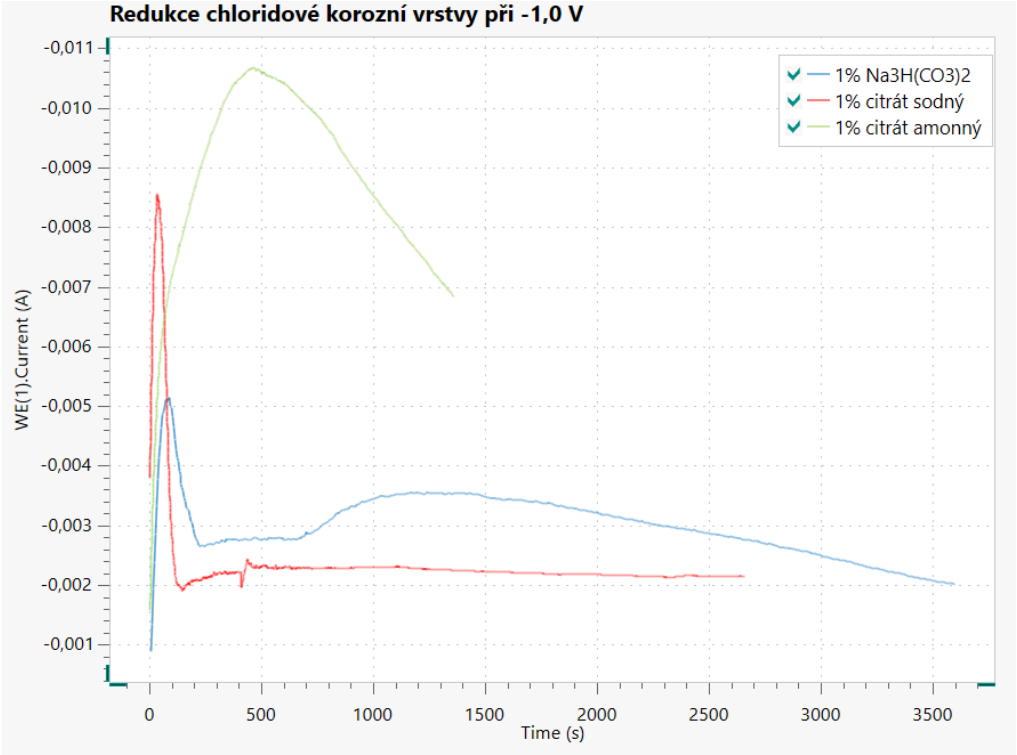


Graf 14 Polarizační křivky pro chloridovou korozní vrstvu na mědi



Obr. 37 Ukázka čištění mědi se chloridovou korozní vrstvou

Obr. 38 Vliv elektrolytů na čištění sulfidové korozní vrstvy při -1,0 V



Graf 15 Pokles proudu v čase při redukci chloridové korozní vrstvy

Obr. 39 Porovnání vlivu polarizace při použití citrátu amonného jako elektrolytu

Zdroje

1. PARISI, E. I.; BONELLI, N.; CARETTI, E.; GIORGI, R.; INGO, G. M.; BAGLIONI, P. Film forming PVA-based cleaning systems for the removal of corrosion products from historical bronzes. In: Pure and Applied Chemistry [online]. De Gruyter, Vol. 90, no. 3, 2017, s. 507-522. Dostupné z: https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2017-0204/html
2. CARETTI, E.; BONINI, M.; DEI, L.; BERRIE, B. H.; ANGELOVA, L. V.; BAGLIONI, P; WEISS, R. G. New Frontiers in Materials Science for Art Conservation: Responsive Gels and Beyond. In: Accounts of Chemical Research [online]. ACS, Vol. 43, No. 6, 2010, s. 751.760 [cit. 2022-11-07]. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar900282h
3. CARETTI, E.; DEI, L.; WEISS, R. G.; BAGLIONI, P. A new class of gels for the conservation of painted surfaces. In: Journal of Cultural Heritage [online]. Vol. 9 (4), s. 386-393, 2008 [cit. 2022-11-08]. ISSN 1296-2074. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207408001209
4. SCOTT, C. L.The use of agar as a solvent gel in objects conservation. In: Objects Specialty Group Postprints [online]. Washington: The American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works, Vol. 19, s. 71-83, 2012 [cit. 2022-11-08]. Dostupné z: http://resources.culturalheritage.org/wp-content/uploads/sites/8/2014/12/osg019-04.pdf
5. SANSONETTI, A.; CASATI, M.; STRIOVÁ, J.; CANEVALI, C.; ANZANI, M.; RABBOLINI, A. A Cleaning Method Based on the Use of Agar Gels: New tests and perspectives. In: Materials Science [online], 2012 [cit. 2022-11-06]. Dostupné z: https://www.semanticscholar.org/paper/A-CLEANING-METHOD-BASED-ON-THE-USE-OF-AGAR-GELS%3A-Sansonetti-Casati/59fa72f0ac889f75504612959bfe3e27e25700e1
6. RIEDO, Ch.; ROLLO, G.; CHIANTORE, O.; SCALARONE, D. Detection and Identification of Possible Gel Residues on the Surface of Paintings after Cleaning Treatments. In: Heritage, Vol. 4, s. 304-315, 2021.
7. SELUCKÁ, A.; FORET, L.; PELÍŠKOVÁ, R. Lokální čištění bronzových nálezů pomocí gelu. In: ŠTEFFL, J.; HENTSCHOVÁ, R. (eds.): Rašovice – hromadný nález z doby bronzové. Most: Ústav archeologické památkové péče severovýchodních Čech, 2022, s. 39-43.
8. RAPOUCH, K.; SELUCKÁ, A.; LUKAS, J. Rekonzervace souboru denárů Boleslava II. In: Fórum pro konzervátory-restaurátory 2020, Technické muzeum v Brně, 2020, s. 3–5. ISBN 978-80-87896-81-5.
9. RAPOUCH, K.; BAŠTA, J.; SELUCKÁ, A.; MAZÍK, M.; MRÁZEK, M. Průzkum a konzervace vrtule z letadla Focke-Wulf 190 metodou elektrolytické redukce. In: Fórum pro konzervátory-restaurátory 2017. Technické muzeum v Brně, 2017, s. 100–104. ISBN 978-80-87896-44-0.
10. SELUCKÁ, A.; HOUSKA, I.; RAPOUCH, K.; MAZÍK, M.; PELÍŠKOVÁ, R. Elektrolytické čištění galvanických povlaků od korozních produktů. In: Čištění kovů. Technické muzeum v Brně, 2016, s. 85-95. ISBN 978-80-87896-37-2.
11. BARTOVSKÁ, L.; ŠIŠKOVÁ, M. Co je co v povrchové a koloidní chemii. In: e-learning.vscht.cz [online]. VŠCHT, 2005 [cit. 2023-02-14]. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/gel.html
12. DUNCAN, T. T.; BERRIE, B. H.; WEISS, R. G. A Comparison between Gel and Swab Cleaning: Physical Changes to Delicate Surfaces. In ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J. H.; WOLBERS, R., Eds. Gels in the Conservation of Art. Archetype Publications: London, s. 250–256, 2017.

13. GIRAUD, T.; GOMEZ, A.; LEMOINE, S.; CHARLENE, P.; RAIMON, A.; GUILMINOT, E. Use of gels for the cleaning of archaeological metals. Case study of silver-plated copper alloy coins. In: Journal of Cultural Heritage. Vol. 52, s. 78-83, 2021.
14. CHELAZZI, D.; FRANTINI, E.; GIORGI, R.; MASTRANGELO, R. Gels for the Cleaning of Works of Art. In: Gels and Other Soft Amorphous Solids [online]. ACS Symposium Series, 2018, s. 291-314 [cit. 2023-02-06]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/326756234_Gels_for_the_Cleaning_of_Works_of_Art
15. PARISI, E. I.; BONELLI, N.; GIORGI, R.; INGO, G. M.; BAGLIONI, P. Development of an innovative film-forming cleaning system for the removal of corrosion products from copper alloy artifacts. In: ICOM-CC 18th Triennial Conference Preprints, Copenhagen, 4–8 September 2017, ed. J. Bridgland [online]. Paris: International Council of Museums, 2017 [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: https://flore.unifi.it/retrieve/handle/2158/1107112/284700/0803_373_PARISI_ICOM-CC_2017.pdf
16. STULIK, D.; MILLER, D.; KHANJIAN, H.; KHANDEKAR, N.; WOLBERS, R.; CARLSON, J.; PETERSEN, W. CH. Solvent Gels for the Cleaning of Works of Art: The Residue Question [online]. Los Angeles: Getty Publications, 2004 [cit. 2022-11-06]. ISBN 0-89236-759-8. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=G7vmQleOOzwC&printsec=frontcover&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
17. BERTASA, M.; CANEVALI, C.; SANSONETTI, A.; LAZZARI, M.; MALADRINO, M.; SIMONUTTI, R.; SCALARONE, D. An in-depth study on the agar gel effectiveness for built heritage cleaning. In: Journal of Cultural Heritage. Vol. 47., 2020.
18. WOLBERS, R. Le nettoyage des surfaces peintes: Méthodes aqueuses. Paris: Eyrolles, 2013.
19. FONTAINE, C.; LEMOINE, S.; PÉLE-MEZIANI CH.; GUILMINOT, E. The use of gels in localised dechlorination treatments of metallic cultural heritage objects. In: Heritage Science [online]. Vol 10 (117), 2022 [cit. 2022-11-04]. Dostupné z: https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-022-00752-z#Sec3
20. GUARAGNONE, T.; CASINI, A.; CHELAZZI, D.; GIORGI, R. PVA-based peelable filmsloaded with tetraethylenepentamine for the removal of corrosion products from bronze, In: Applied Materials Today [online]. 2020, Vol. 19, 100549 [cit. 2022-08-28]. ISSN 2352-9407. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940719306699
21. SMITH, S. S. Layer by layer: The removal of complex soiling on a collection of modern art bronzes using buffered pH-adjusted aquous gels. In ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J. H.; WOLBERS, R., Eds. Gels in the Conservation of Art. ArchetypePublications: London, s. 349–355, 2017.
22. DUPKE, A.; RAIMON, A.; GUILMINOT, E. Nouvelles utilisations des gels á base d'agar pour nettoyage des métaux. In: CRBC – Cahier technique [online]. ARAAFU CRBC, N°26, 2020, s. 71-79 [cit. 2023-02-16]. Dostupné z: http://araafu.com/wp-content/uploads/2020/05/1478.pdf
23. LÉTRANGE, A.; HOURDET, D.; GUERRIER, J.; PONS, E. Comparison of three hydrogels for cleaning tarnished silver threads using electrochemical treatment. In ; ANGELOVA, L. V.; ORMSBY, B.; TOWNSEND, J.H.; WOLBERS, R., Eds. Gels in the Conservation of Art. ArchetypePublications: London, s. 369-371, 2017.

24. GUERRIER, J. Étude et conservation-restauration de chaussures des 17e et 18e siècles, musée international de la chaussure, Romans : le nettoyage des filés d'argent ternis brodés sur soie : comparaison du gel d'agarose et de l'éponge PVA comme support poreux en vue d'une électrolyse locale sans immersion. Aubervilliers: Institut National du Patrimoine (INP) 2014.
25. HINDBORG, K.; HACKE, M.; CANOSA, E.; GOLFOMITSOU, S. Electrolytic cleaning of silver threads – Effects of electrolytes on the condition of silk. In Transcending Boundaries: Integrated Approaches to Conservation. ICOM-CC 19th Triennial Conference Preprints, Beijing, 17–21 May 2021, ed. J. Bridgland [online]. Paris: International Council of Museums [cit. 2022-11-03]. Dostupné z: https://www.academia.edu/48895970/Electrolytic_Cleaning_of_silver_threads_Effects_pf_Electrolytes_on_the_condition_of_silk
26. DEGRIGNY, C.; JEANNERET, R.; WISCHARD, D.; BAUDIN, C.; BUSSY, G.; CARREL, H. A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish. In: Studies in Conservation 61(3), s. 162–73, 2016.
27. DOMÉNECH-CARBÓ, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T.; CAPELO, S.; PASÍES, T.; MARTINÉZ-LÁZARO, I. Dating Archeological Copper/Bronze Artifacts by Using the Voltammetry of Microparticles. In: *Angewandte Chemie International Edition 53, s. 9262-9266, 2014.*
28. RAPOUCH, K. – BAŠTA, J. – SELUCKÁ, A. – MAZÍK, M. – MRÁZEK, M. 2017: Průzkum a konzervace vrtule z letadla Focke-Wulf 190 metodou elektrolytické redukce. In: Fórum pro konzervátory-restaurátory 2017, Technické muzeum v Brně, ISBN: 978-80-87896-44-0, s. 100–104.
29. Canadian conservartion institute, *Application notes 9: Preventing and Treating the Dezincification of Brass – Canadian Conservation Institute*, [online]. Dostupné z: https://www.canada.ca/en/conservation-institute/services/conservation-preservation-publications/canadian-conservation-institute-notes/dezincification-brass.html