

МИЛИЦА ДРИЊАКОВИЋ

## ПРОБЛЕМИ ЗАШТИТЕ ПРЕДМЕТА ОД СРЕБРА И ЊЕГОВИХ ЛЕГУРА

Милица Дрињаковић  
УУ 32000 Чачак  
Народни музеј

UDK 546.57

### НАЛАЖЕЊЕ И КАРАКТЕРИСТИКЕ СРЕБРА

Сребро се у природи налази у слободном стању или у облику једињења сребро-хлорида („цераргирит” –  $\text{AgCl}$ ), из кога се лако добија. Важнија руда сребра је и „аргентит” ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), сиве боје, који се често у природи јавља са сулфидима антимона и бакра (на пример, сиво-црни „пираргирит” –  $2\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Велике количине сребра налазе се у оловном галениту, из кога се добија већи део трговачког сребра. И због чињенице да га има у земљиној кори, а и због његових особина, сребро је коришћено за израду накита и других предмета још у четвртном миленијуму пре наше ере.

Сребро је бео сјајан метал, који изгледа жут ако се светлост, пре него доспе до ока, више пута одбије од његове површине. Веома танки слојеви сребра су плавичасти. Спрашено сребро је сиво и земљастог изгледа. Чи-

сто сребро се топи на  $960,8^{\circ}\text{C}$  у атмосфери угљендиоксида, при чему су паре сребра зеленкасте боје.<sup>1</sup>

Сребро у чистом стању је веома меко (тврдоћа по Мосу 2,5-3, а тврдоћа дијаманта је 10), па се може ковати и извлачити у танке жице.

Као племенит метал ( $\epsilon_0=0,81\text{V}$ ), сребро не оксидира на ваздуху, чак ни на повишеним температурама. Али, ако је ваздух загађен водоник-сулфидом (кога има у градским срединама), оно поцрни услед стварања танке превлаке сребро-сулфида на површини предмета.

Киселине које не оксидишу не растварају сребро.<sup>2</sup> Врућа или хладна, разблажена или концентрована азотна киселина лако делује на овај метал градећи сребро-нитрат. Врућа и концентрована сумпорна киселина топи сребро.

Сребро је у чистом стању сувише меко, па се за израду предмета користи легирано са другим металима, углавном са бакром и никлом. Легирањем оно постаје тврђе, а при том не губи сребрни сјај.

Процент сребра у легурама зависио је од епохе и земље израде и кретао се од 50% до 90% Ag. Легуре са мањим садржајем сребра су жућкасте боје. За израду сребрних предмета обично се користи легура са 80% Ag и 20% Cu. Старословенски предмети од сребра садрже око 84% Ag.

Да би се утврдио садржај сребра у легурама, потребно је стручно испитивање. Зато је, ради обезбеђивања квалитета предмета од сребра, између XIII и XIV века, у европским земљама, уведена обавезна провера и жигосање сребрних предмета.<sup>3</sup>

Данас су међународном конвенцијом регулисана три стандарда за овај метал: 800 (трећи степен финоће), 830 (други) и 925 (први степен финоће – 925 делова сребра и 75 делова бакра).

Квалитет сребра може се испитати на разне начине, а најтачније резултате дају хемијски поступци испитивања (на пример, волуметријски, при чему се узорак мора растворити у азотној киселини). При испитивању квалитета музејских предмета не сме доћи до њихових оштећења, па је овај поступак непожељан.

Испитивањем помоћу лидита<sup>4</sup> не долази до оштећења предмета, па се он препоручује за утврђивање квалитета сребра код музејских предмета. Траг који предмет оставља на лидиту упоређује се са трагом који даје сре-

1. J. В. Мелор, „Модерна неорганска хемија”, (поправљено издање Г.Д. Паркес-а), „Научна књига”, Београд, 1968, стр. 577-585.

2. E. Wiberg, „Anorganska kemija”, Školska knjiga, Zagreb, 1967, str. 530.

3. Џ. Форбес, „Историја сребра”, поглавље „Метали, жигови и анализе”, „Југословенска ревија”, Београд, 1987, стр. 241-248.

4. Лидит је врста кварца, густе, компактне структуре, који се користи при испитивању бакра, сребра или злата.

бро познатог састава. Предмет са већим садржајем бакра оставља траг жућкасте боје на лидиту.

Сребро је, као племенити метал, отпорно на корозију, а танка патина којом се превлачи предмет, закопан у земљи, омогућава да остане непромењен хиљадама година (Сл. 1).

## ТЕХНИКЕ ОБРАДЕ СРЕБРА

Обрада племенитих метала је специјализована грана металургије, која је у прошлости била привилегована, али и строго контролисана од стране власти, јер је сваки кујунџија могао да кује и новац. Богатство технике при обради везано је за епоху у којој су предмети настали.

У антици, на пример, преовладавају технике ковања и гранулације, у раном средњем веку преимућство има ливење, а у XIX и XX веку уводи се машинско пресовање и ливење. Како би се добио што ефектнији изглед предмета, технике су најчешће комбиноване.

Ковање је најтежи и најцењенији рад. Захваљујући истегљивости племенитих метала, украс који се кује пластично се утискује у предмет. Ова техника је коришћена у изради трбушастих посуда.

Ливење је техника усавршена у XIX веку и њоме је имитирана скупа мануелна техника ковања.<sup>5</sup> Широко распрострањена била је техника извлачења жица, односно филигран. Филигран је израђиван у старом веку, а код нас је био омиљени начин израде сребрних и златних крстова и разних украсних предмета. Извлечена жица ваљала се у танку ламелу, којом је обавијана текстилна нит и тако служила за израду веза. Поред тога, тако извучене жице коришћене су и за тауширање и испуњавање емајлом.

Гранулација је техника позната још у праистроји, а непревазиђен ниво обраде племенитих метала овом техником достигли су Етрурци и Грци. Техника рада састојала се у томе да се ситне куглице племенитог метала трајно причврсте за подлогу на којој чине орнаменталне украсе, а онда поспу прахом злата, или сребра, и жаре.

Полирањем, као завршном обрадом, постиже се већа пластичност украса и лепши изглед предмета од сребра и његових легура.

Гравирање служи за украшавање равних, односно заобљених површина. Сребро и злато се помоћу ножева од тврдог челика зарезују по површини. Гравирање је било познато још у средњем веку.

Са гравирањем се комбинује техника нијелирања. Нијело је смеша сребра, бакра, сумпора и антимона (рецептуре су различите, зависно од

5. Љ. Вујаклија, „Уметничка обрада племенитих метала”, каталог, Музеј града Новог Сада, 1979, стр. 13-24.

времена и земље настанка). Техника је позната још из времена микенског, римског и византијског царства. Угравирани цртеж остаје испуњен црном, црно-сивом, или црно-плавом смесом нијела (боја зависи од састава смесе). Ако поступак рада није добар, нијело испада. Ова техника била је омиљена у средњем веку за израду накита.

На Истоку и Балкану коришћен је сличан поступак звани „сват”. Маса нијела у овом случају је смеша чађи, смола и неких других органских материја, која при печењу очврсне и може се полирати.

Често су површине челичних, бакарних или бронзаних предмета украшаване укивањем златне или сребне жице или плочице у изгравирана удубљења. На овај начин украшавани су скупоцено оружје, оклопи и посуђе, па је био омиљен на Средњем истоку и Балкану у старом веку.

Посребривање је додатна техника, која је служила за заштиту и оплемењивање површина предмета од других метала. Овако обрађени предмети су осетљиви, па се при конзервацији мора водити рачуна да се слој сребра, који је веома танак, не скине.

Код већине музејских предмета од сребра коришћене су комбиноване технике рада, а сребро је често коришћено као украс неплеменитих материјала, па при конзервацији треба о свему водити рачуна како не би дошло до оштећења предмета или украса.

## ПРОБЛЕМИ СТВАРАЊА ПАТИНЕ И КОРОЗИЈЕ

Сребро је, као племенити метал, отпорно на корозију. И поред тих његових особина, наука је забележила корозију сребра у растворима јода, у присуству сумпор-водоника, елементарног сумпора или сумпор-диоксида, у органским растварачима, фенолу... То је тзв. хемијска корозија метала, која се познаје по образовању опне на површини метала и може бити различите боје. Опна настаје на оним местима на којима агенс директно делује на метал. Даљи пораст опне зависи од продирања и дифузије агресивног агенса кроз њу.<sup>6</sup>

Непрозрачна, компактна опна, каква се јавља на предметима од сребра, штити метал од даље корозије. Осим тога, она предметима даје лепши изглед. Ако је предмет израђен од релативно чистог сребра, патина је састављена од једињења сребро-хлорида (бледо-љубичасти слој) и сребро-сулфида (танки блиставо-црни слој). Ови танки слојеви сулфида и хлорида не штете предмету, већ доприносе његовом лепшем изгледу. Ако је ова опна стабилна и без оштећења, не треба је уклањати.

<sup>6</sup> М. Миленковић, С. Младеновић, И. Вучковић, „Корозија и заштита”, НИП „Техничка књига”, Београд, 1966, стр. 15.

У присуству влаге и ваздуха са водоник-дисулфидом ( $\text{H}_2\text{S}$ ), а у земљи у додиру са нафтом, која садржи сулфидна једињења, сребро гради црни сребро-сулфид  $\text{Ag}_2\text{S}$ , најтеже растворну со сребра. Реакција се одвија на следећи начин:  $4\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ово је спора реакција у нормалним условима.

Сребро и његове легуре споро кородирају у сулфидним растворима и амонијум-хидроксиду.

Оксид сребра  $\text{Ag}_2\text{O}$  је тамно-сиве боје, а опна коју он ствара – компактна и непрозирна јер је однос:

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{м}}} > 1 \text{ (тачније } \frac{\text{Ag}_2\text{O}}{\text{Ag}} = 1,58)$$

где је  $V_{\text{ок}}$  – запремина мола оксида у  $\text{cm}^3$ , а  $V_{\text{м}}$  запремина метала утрошена за стварање мола оксида.

Споро настајање  $\text{Ag}_2\text{O}$  на површини метала закопаног у земљи могуће је, јер земља има добру пропустљивост кисеоника.<sup>7</sup>

На површини сребра јавља се још један оксид у присуству соли, као што су натријум-карбонат, калијум-тиосулфат, на већ створени сребро-сулфит, када настаје црни сребро-оксид  $\text{AgO}$ , који је, у ствари, комбинација једно и тровалентног сребра са кисеоником ( $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ).

Сребро, као изузетно мек метал, ретко је коришћено чисто за израду предмета. Да би се побољшала његова чврстоћа, легирано је са другим металима, обично са бакром и цинком. Њихов проценат у предметима варира у зависности од доба настајања.

Код сребра легираног са бакром, сразмерно количини бакра и условима у којима је предмет чуван, патина је сачињена од једињења као што су куприт или малахит.

Сребро је метал који је, због своје позитивне вредности електро-хемијског потенцијала ( $\varepsilon_0 + 0,8\text{V}$ ), постојанији од бакра ( $\varepsilon_0 + 0,52\text{V}$ ). Присуство бакра у сребру, зато, штити предмет од корозије. То је такозвана катодна заштита.<sup>8</sup> Принцип ове заштите се састоји у томе да се на површини метала окруженог електролитом, услед разлике у потенцијалу, формира локални галвански спрег, при чему се метал оксидише. Када дође до изједначавања потенцијала, корозија престаје. Бакарну патину је тешко одстранити са предмета.

Структура и стање површине предмета, такође, утичу на стварање корозије. Полирањем површине метала и легура повећава се њихова от-

7. С. Младеновић, „Корозија материјала неорганског и органског порекла”, ИРО „Рад”, Београд, 1985.

8. М. Миленковић, С. Младеновић, И. Вучковић, и. д. стр. 316.

порност према корозији зато што је на полираној површини мања могућност капиларне кондензације водене паре него на рапавим површинама. Због тога је ова финална обрада често коришћена код израде предмета од сребра и његових легура са бавром.

Велики проблеми јављају се код сребра које се користи за украшавање предмета од других метала, најчешће гвозденог оружја. Корозиони производи гвожђа прекрију украс од сребра, које при чишћењу лако може да отпадне. Понекад је тешко разликовати украс од нијела, од сребра обрађеног другом техником (на пример, гравирањем) које је кородирало у дубини орнаментa. У оваквим случајевима патину је најбоље отклањати пажљиво, механички.

Карактеристика стварања патине на сребрном новцу условљена је саставом легуре коју одређује важећи еталон једне земље. Поред тога, у колико је новац био закопан у земљи, степен очуваности зависи и од састава земљишта. Ако је на новцу присутна равномерна сивкаста превлака сребросулфида, она га чини вреднијим и не треба је уклањати.

Новци који су били закопани у земљи више стотина година прекривени су црним, грубим слојем који онемогућава читање натписа и делује ружно, па га, из тих разлога, треба уклонити.

И посребрени предмети лако тамне и прекривају се патином, коју је, због мале дебљине слоја сребра, тешко уклонити са предмета а да се посребрење не скине.

## МЕТОДЕ ЧИШЋЕЊА СРЕБРА

За чишћење предмета од сребра и његових легура могу се употребити различите методе, које дају задовољавајуће резултате: обично се користе хемијске, електро-хемијске и механичке или се оне међусобно комбинују.

Хемијске методе примењују се често, а сребро се у хемијским купатилима, која не оштећују површину, лако чисти. На овј начин не сме се чистити површина код које су присутни други материјали (на пример, кост, дрво). Методе хемијског чишћења најчешће се примењују код рељефних предмета, као што су медаље, посуде и кандила (Сл. 2).

Ако је језгро предмета очувано, они од сребра чисте се потапањем у „силвер дип”.<sup>9</sup> Третирање је краткотрајно, а поступак се може поновити до жељеног сјаја. После сваког потапања треба приступити темељном испирању у дестилованој води и механичком чишћењу. Предмети очишћени на овај начин имају леп сјај (Сл. 3 и 4).

9. Ова индустријска хемикалија, најчешће, има следећи хемијски састав: засићен раствор тиоурее ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ) у дестилованој води и 2% од дате количине, раствора сумпорне киселине.

Поред овог начина чишћења, примењује се и третирање разблаженим амонијаком, мрављом или лимунском киселином.

Мравља киселина (НСООН) је погодна за одстрањивање бакарних соли са предмета, при чему не долази до нагризања самог сребра. Она не оштећује ни украсе од нијела. Реакција тече споро на нормалним температурама, а може се убрзати загревањем испод тачке кључања.<sup>10</sup> Побољшање резултата постиже се повременим испитањем и механичким чишћењем. При употреби ове киселине чишћење увек треба започети раствором мање концентрације (на пример, 3-5%)<sup>11</sup>, а у колико нема задовољавајућих резултата, повећава се концентрација агенса. Чишћење се завршава испирањем у дестилованој води и сушењем на температури око 100°C неколико сати, а затим се предмет заштићује лаком (Сл. 5).

Ако се као реагенс за чишћење користи лимунска киселина ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), њена концентрација треба да буде пет одсто, а поступак рада се мора контролисати – да не дође до неселективног чишћења патине.

За чишћење сулфидне корозије може се употребити петпостотни раствор калијум-цијанида. Овај поступак није препоручив, јер се могу скинути и позлате испод корозионог слоја. Осим тога, калијум-цијанид је врло отровна супстанца, из које, ако је присутна вода, настаје цијановодонична киселина, која је крвни и нервни отров.<sup>12</sup>

Археолошко сребро (новац и други предмети) може се чистити 5-10% раствором комплексона III. Он је нарочито погодан за одстрањивање бакрових соли са јако оштећеног сребра. Реакција се заснива на особини комплексона III да гради стабилне комплексе са катјонима (Сл. 6).

Позлаћене предмете од сребра најбоље је чистити 10% раствором  $Na_2S_2O_3$  (натријум-тиосулфат). Он одстрањује сулфатне превлаке са предмета, а позлата остаје неоштећена. Овај раствор погодан је и за чишћење сребра рађеног техником нијелирања. Нарочито је погодан за одстрањивање хлорида.

Електролитичком редукцијом чисте се сребрни предмети прекривени јаком кором сулфидних и хлоридних соли, код којих је језгро сачувано. За ту сврху користи се петпостотни раствор натријумхидроксида или 15% мравља киселина. Корозиони слој који се претворио у прашњаво сребро, скида се четкањем. Овај поступак мора се спроводити пажљиво и само у случајевима где сигурно постоји чврсто језгро.

10. А. Стојковић, „Зборник Народног музеја”, Београд, 1978, стр. 653.

11. Концентрација, део неке материје (изражен у уобичајеним јединицама) који се налази у тежинској или запреминској јединици друге материје, нпр. 5 гр мравље киселине у 100 гр раствора (ис растварача) је 5% раствор ове супстанце (количина растварача је 95 гр).

12. В. Костић, Љ. Костић, „Хемијско-технолошки лексикон”, ИРО „Рад”, Београд, 1980, стр. 312.

Често се предмети са јако дебелом и храпавом кором чисте механички, а предмет затим испира до уклањања хлорида.

Без обзира на начин чишћења, неопходно је темељито испирање предмета и његово сушење, – да, услед влаге, на ваздуху, не би дошло до поновног тамњења сребра.

### ЗАШТИТА И ЧУВАЊЕ ПРЕДМЕТА ОД СРЕБРА

После завршеног чишћења сребрне предмете неопходно је заштитити од деловања штетних агенаса средине у којој ће бити чувани.

Када су отклоњени корозиони продукти са површине, предмет треба дуго испирати у дестилованој води ради уклањања нечистоћа и трагова раствора за чишћење корозије, а затим добро осушити. Овако припремљен предмет може се заштитити од даље корозије на разне начине. Обично се у ту сврху примењује заштита метала превлакама органског или неорганског порекла. Такве превлаке називају се инхибитори и они смањују, у одређеним условима, брзину корозије метала. Инхибитори се из раствора апсорбују на површину метала или са њима реагују градећи танке превлаке које штите метал од корозије тако што успоравају прелаз јона метала у раствор. Ефикасност њиховог деловања зависи од концентрације инхибитора и температуре.<sup>13</sup>

За пасивизирање површине сребра користи се 1, 1, 1-трихлоретан (метил-хлороформ). При руковању са њим треба бити пажљив, јер се при дејству UV-зрака разлаже на токсични гас фозген. Предмет поново треба осушити, јер и најмање присуство влаге може изазвати његово тамњење. После сушења наноси се слој лака који штити предмет.

Сребрне и посребрене предмете не треба трљати прстима, јер киселине којих има у зноју остављају трагове на површини које је тешко уклонити. Предмете треба чувати у вати, папиру који не садржи киселине или у полиетиленским врећицама, на топлотом и сувом ваздуху.

13. М. Миленковић, С. Младеновић, И. Вучковић, н. д. стр. 95.



## PROBLÈMES POSÉS PAR LA CORROSION ET PAR LA FORMATION DE LA PATINE SUR LES OBJETS EN ARGENT

L'argent est un métal malléable, brillant, résistant à la corrosion. Dans la nature il y en a en grandes quantités dans les minerais et, à l'état natif, dans la croûte terrestre. Depuis les époques les plus reculées on l'employait pour la fabrication des bijoux, de la vaisselle, de la monnaie métallique et en tant qu'ornements des objets en métaux non-précieux. Étant d'une dureté faible, on l'utilise en y incorporant le nickel, le cuivre ou l'or. Il peut être traité selon les différentes techniques: forgeage, fusion, granulation, gravure etc.

En tant que métal précieux, l'argent est résistant à la corrosion. Au contact de l'acide sulfurique, du bioxyde sulfurique et dans la solution d'iode, sa surface se couvre d'une mince couche qui empêche la corrosion. Si l'objet est en argent relativement pur, la patine est composée d'une combinaison du chlorure d'argent (couche mauve) et du sulfure d'argent (couche d'un noir brillant). Si un objet en argent est enfoui dans la terre, il se couvre d'un film d'oxyde d'argent d'un gris sombre. Sur la surface d'un objet en argent qui contient du cuivre se forme une patine contenant des composés tels que malachite et cuprite.

Pour le nettoyage des objets en argent on a recours, le plus souvent, aux méthodes chimiques, alors que pour les bains chimiques on utilise le „silver dip”, l'acide de citron, l'acide formique, le bisulfate de sodium, le cyanure de potassium ou le complexe III.

Après le rinçage et le séchage les objets sont induits d'un inhibiteur et, pour finir, d'un vernis protecteur.

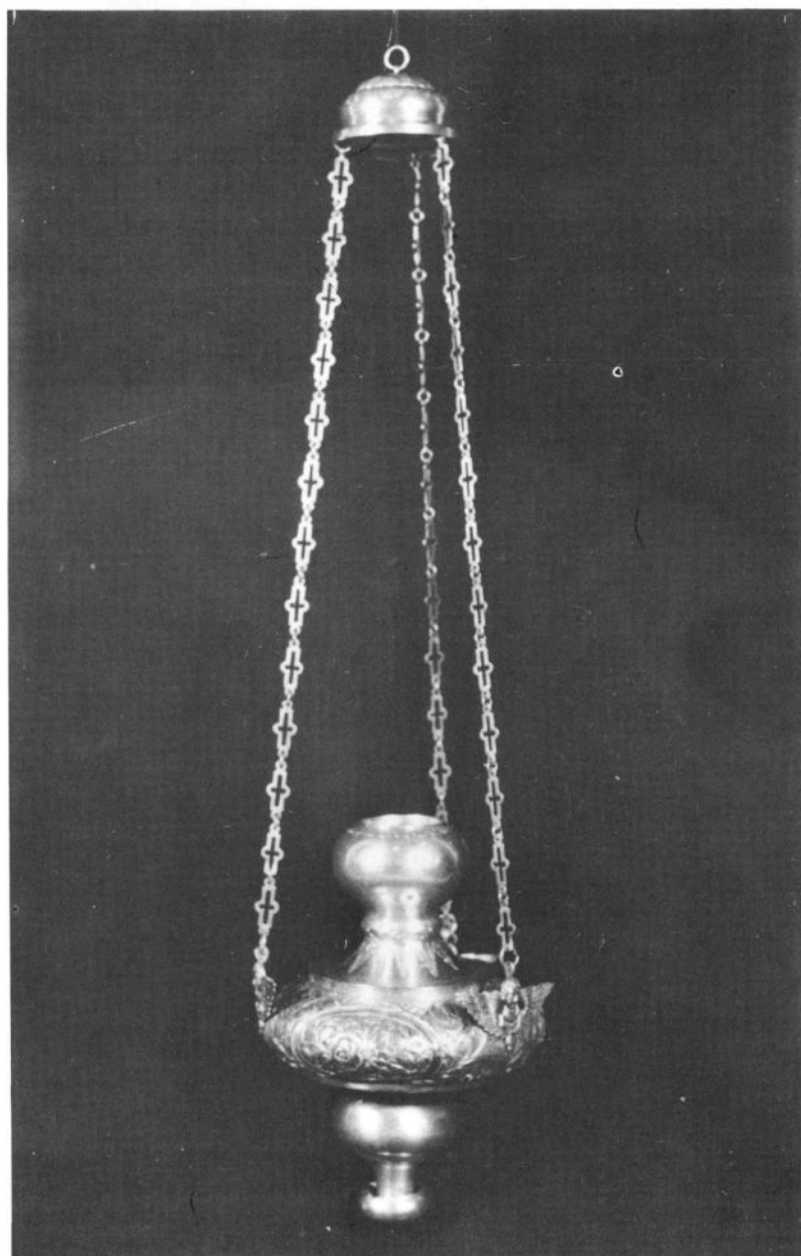
C'est de cette manière qu'ont été traités les nombreux objets en argent de notre Musée et, actuellement, il sont conservés à l'air sec et chaud; jusqu'ici des changements sur leur surface n'ont pas été remarqués.

Milica DRINJAKOVIĆ





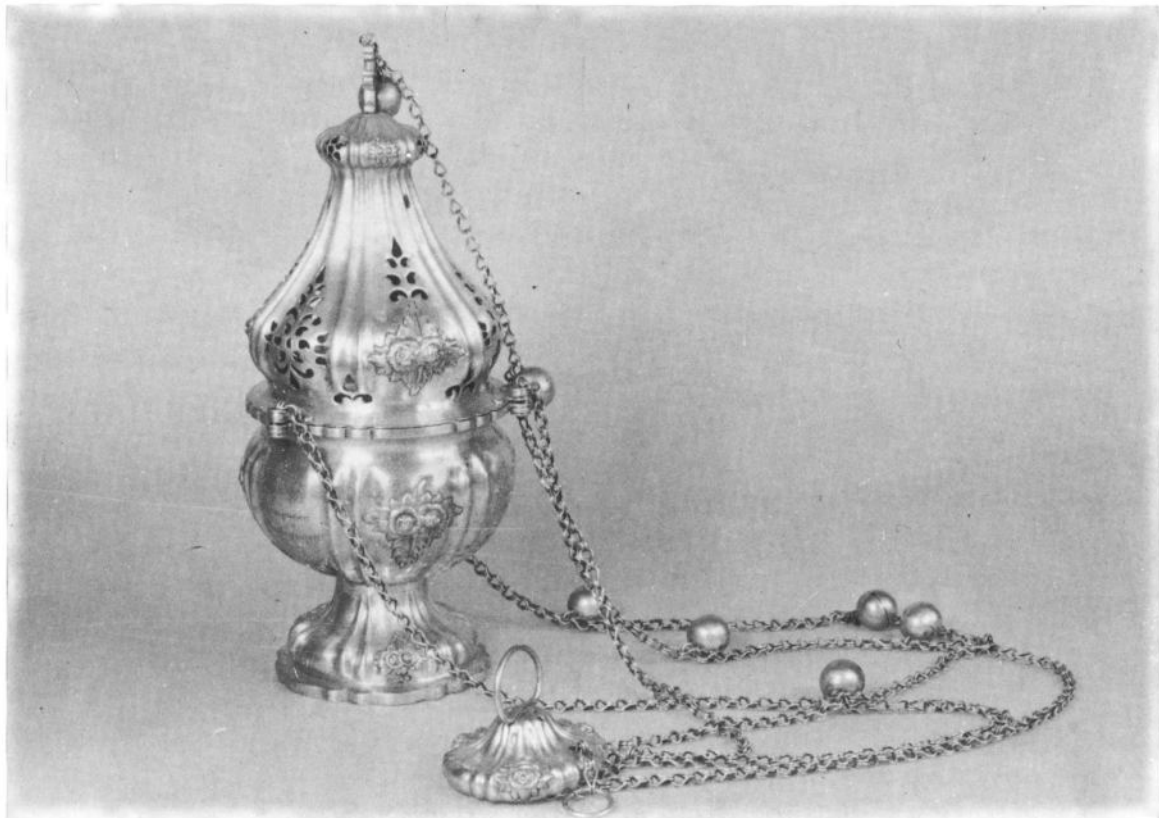
Сл. 1: Сребрна апликација и фибула, VI век п.н.е.



Сл. 2: Кандило, XIX век



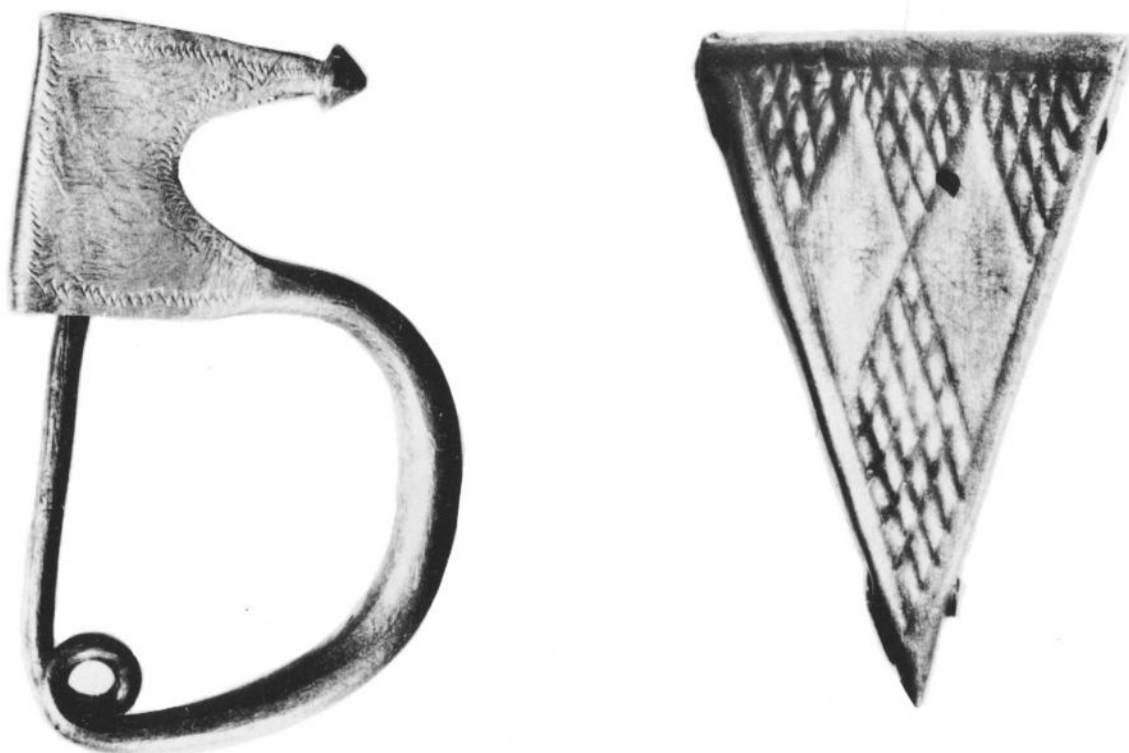
Сл.3: Крст, почетак XX века



Сл.4: Кадоница, XIX век



Сл. 5: Академски знак



Сл. 6: Денар, почетак III века