

Avtorica: Nataša Nemeček

## Vsebina

1. Uvod
2. Zgodovina in metalurgija kositra in kositrovih zlitin
3. Površinski oksidi in mehanizmi propadanja
4. Naravoslovne preiskave kositrovih zlitin in korozijskih produktov
5. Čiščenje predmetov iz kositrovih zlitin
6. Restavriranje
7. Zaščita
8. Vzdrževanje in hranjenje
9. Varnost pri delu
10. Literatura

## 1. Uvod

Slovenski muzeji hranijo številne izdelke iz kositra, ki med drugim izvirajo tudi iz delavnic domačih kositarjev. Izraz kositer v slovenskem jeziku pogosto uporabljamo kot splošno oznako za izdelke iz kositra in njegovih zlitin. Takšna raba je pravzaprav zavajajoča, saj vzbuja vtis, da govorimo o predmetih iz čistega kositra. V resnici ni tako, saj je kositer (kemijski znak Sn) v kemično čisti obliki krhek in neprimeren za ulivanje, ker se težko tali. Podobne težave ima francoska terminologija, saj za kositer pozna zgolj en sam izraz *étain*, pri čemer ne ločuje med raznovrstnimi kositrovimi zlitinami, uporabljenimi v praksi. Tako pridemo do podobne težave, kot če bi za bakrove zlitine na splošno – bron in medenino – uporabljali samo izraz baker. Angleška terminologija je pri tem natančnejša, saj s terminom *pewter* označuje zlitino iz kositra in svinca, pogosto pa tudi z dodatkom bizmuta in antimona.

## 2. Zgodovina in metalurgija kositra in kositrovih zlitin

Kositer (lat. *stannum*) je neplemenita kovina z mehko svetlečo srebrnkasto površino. V naravi ga najdemo kot kasiterit (**slika 1**), ki je pravzaprav kositrov oksid ( $\text{SnO}_2$ ). Ker je čisti kositer neprimeren za



*Slika 1: Mineral kasiterit iz Češkega rudogorja*

obdelavo, so mu začeli dodajati druge kovine, zlasti baker, svinec, antimon, bizmut. Z dodatkom legirnih elementov postane kositer, ki ima nizko tališče (232 °C), zelo primeren za ulivanje v kalupih in mehansko obdelavo.

Uporaba kositra sega že v bronasto dobo, ko so ga dodali bakru in tako ustvarili novo zlitino – bron. Iz železne dobe poznamo prve pokositrene predmete, v še posebej velikem obsegu pa so kositer uporabljali v antičnem Rimu. Rimljani so ga najpogosteje dodajali zlitinam bakra. Dodatek kositra je bakru znižal tališče (950 °C) ter omogočil ulivanje v kalupe in mehansko obdelavo s kovanjem v hladnem. Kositrove brone v grobem delimo v dve skupini, na zlitine z nizko vsebnostjo kositra (manj kot 14 % kositra) in zlitine z visoko vsebnostjo kositra (nad 19 % kositra).

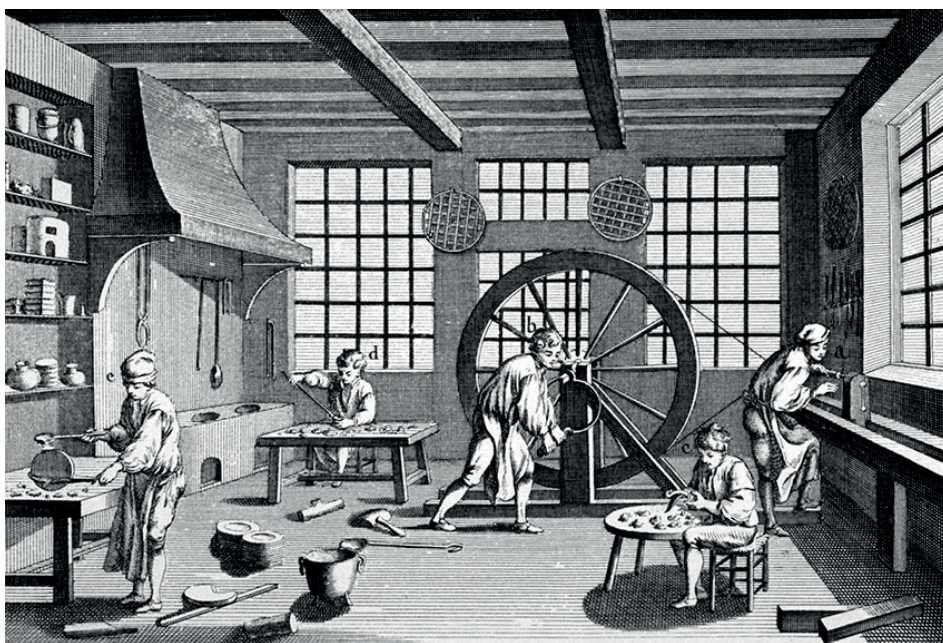
Iz zgodnjega srednjega veka so ohranjeni le redki kositrni predmeti. Kljub temu da so v 13. stoletju nahajališča kositra odkrili v Češkem rudogorju (Erzgebirge oziroma Krušné hory), so bili v 14. stoletju izdelki iz kositra zelo dragi (slika 2). Med najpogostejšimi zlitinami za izdelavo posod je bila zlitina kositra in svinca. Ko je uporaba kositra od konca 15. stoletja doživela razmah, so sestavo zlitin kositra in svinca začeli določati s strogimi zakonskimi predpisi, ki so natančno opredeljevali razmerje med kositrom in svincom – 10 delov kositra na 1 del svinca. Zlata doba kositra je napočila sredi 17. stoletja in se končala okrog leta 1800 (slika 3).

Da bi znižali ceno kositrnih izdelkov, so v drugi polovici 18. stoletja razvili novo zlitino, v katero so namesto strupenega svinca dodali antimon. Poimenovali so jo *Britannia metal* (v nadaljevanju zlitina britanija). Uporaba nove zlitine je v veliki meri vplivala na propad tradicionalnih kositrarjev v 19. stoletju, saj je nova tehnologija omogočila množično proizvodnjo. V nasprotju z ulivanjem zlitin kositra s svincom je bilo ulivanje tega materiala preprostejše, saj ni zahtevalo kompleksnih kalupov, ki so v preteklosti vplivali na visoke cene izdelkov.

V muzejskih zbirkah so pogosti tudi železni predmeti, ki so prevlečeni s tankim slojem kositra za zaščito pred korozijo. Postopek je potekal tako, da so železni predmet potopili v kopal s staljenim kositrom oziroma staljeno zlitino kositra in svinca. Od leta 1720 so v enak namen uporabljali tudi zlitino svinca z dodatkom kositra. Ta postopek imenujemo »terne«, kar pomeni pust. Od leta 1840 se je za zaščito železa uveljavila galvanizacija (npr. konzerve za hrano). Na podoben način je bilo zaščiteno tudi kuhinjsko posodje iz bakra, saj je plast kositra preprečila,



Slika 2: Dvokrilni oltarček Marije z detetom s konca 13. stoletja, konservatorska številka 825/2015 (hrani Narodni muzej Slovenije)



Slika 3: Pogled v kositrarsko delavnico, grafika iz okoli 1750

da bi se hrana obarvala pri neposrednem stiku z bakrom, prav tako je bila bolj odporna na korozijo in jo je bilo mogoče lepo polirati.

Od leta 1974 evropski kositer ne sme več vsebovati svinca. Danes se kositer v veliki meri uporablja v proizvodnji konzerv, ker je zdravju

neškodljiv in ima dolgo življenjsko dobo.

### 3. Površinski oksidi in mehanizmi propadanja

Vse kovine z izjemo 24-karatnega zlata korodirajo. Elektrokemijska korozija je v naravi najbolj

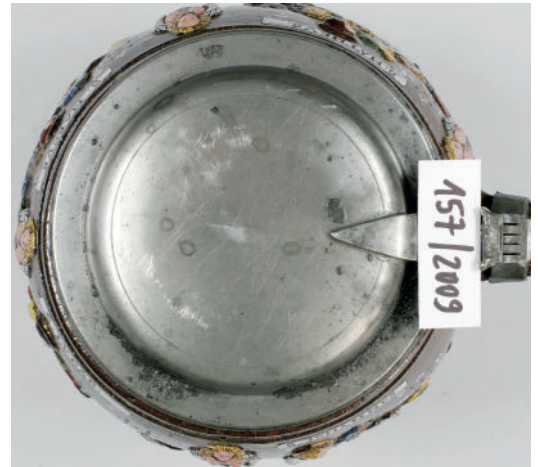
pogosta, saj je vlaga ob normalnih atmosferskih pogojih prisotna v zraku in se adsorbira ali absorbira na kovinskih predmetih. Pri tem se tvorijo manj in bolj škodljivi korozijski produkti. Manj škodljivi zgolj spremenijo kovinsko površino, tako da postane bolj motna ali spremeni barvo, agresivnejši korozijski procesi pa vplivajo na pojav prašnate korozijske plasti.

Atmosferska korozija poteka na različne načine in je odvisna od klimatskih razmer, onesnaženosti zraka (kisik, ozon, ogljikov dioksid, žveplo), zračne vlage in temperature. V normalnih pogojih se na novem, svetlečem se kositrnem predmetu sčasoma razvije stabilna zaščitna plast kositrovega(II) oksida ( $\text{SnO}$ ). V prisotnosti vlage in onesnaževanja postaja površina vedno bolj siva. Nianse sive barve so odvisne od dveh oksidov kositra, od črnega kositrovega(II) oksida ( $\text{SnO}$ ) – romarhita in od belega kositrovega(IV) oksida ( $\text{SnO}_2$ ) – kasiterita. Ob visoki relativni vlažnosti in onesnaženju postaja oksidni film debelejši. Začne se pojavljati korozija, ki nase vleče tudi prašnate delce s korozivnimi solmi. Prisotnost kloridnih ionov pospeši lokalno korozijo, pri čemer nastanejo črne pike kositrovega(II) oksida (slika 4) ali črni, gladki, večinoma okrogli korozijski produkti kositrovega(IV) oksida (sliki 5 in 6). Do temnejše barve lahko pride tudi zaradi stika predmeta z vodikovim sulfidom in žveplom (npr. v volni, peresih), pri čemer se na površini tvori rjavi kositrov(IV) sulfid ( $\text{SnS}_2$ ) – berndtit (slika 7).

Selektivna korozija se pojavi, kadar ena od komponent korodira na račun druge. Lahko se zgodi, da kondenzirana voda na površini začne raztapljati svinec v zlitini, selektivna korozija pa se pogosteje pojavi zaradi atmosferskega onesnaženja oz. stika predmeta s hlapi organskih kislin.



Slika 4: Črne pike kositrovega oksida na žlici, konservatorska številka 462/2014, sestava zlitine (XRF): Sn 94,3 %, Pb 1,87 %, Cu 2,37 %, As 1,21 % (hrani Narodni muzej Slovenije)



Sliki 5 in 6: Temni, gladki, večinoma okroglo izbočeni korozijski produkti na vrčku za pivo, konservatorska številka 157/2009 (hrani Narodni muzej Slovenije)



Slika 7: Rumenorjava korozija (kositrov(IV) sulfid?) na hrbtni strani dvokrilnega oltarčka, sestava zlitine (XRF): Sn 74,4 %, Pb 24,5 %, Cu 0,61 %, Bi 0,2 % (hrani Narodni muzej Slovenije)

### Zlitine kositra in svinca (tabela 1)

Pri dolgotrajni izpostavljenosti zunanjemu okolju so oksidacijski produkti na zlitinah kositra in svinca produkt obeh osnovnih kovin. Sestavljeni so iz oksidov kositra ( $\text{SnO}$  in  $\text{SnO}_2$ ), svinčevega oksida ( $\text{PbO}$  ali  $\text{PbO}_2$ ) in sivega bazičnega svinčevega karbonata ( $\text{PbCO}_3$ ) – ceruzita. Ti produkti ustvarijo zaščitno plast, ki predmet varuje pred nadaljnjo oksidacijo. Svinec je v osnovi dokaj obstojna kovina, če je shranjen v primernem okolju. Če zlitina kositra s svincem pride v stik z organskimi kislinami (npr. očetno kislino) in vlago, se na površini predmeta pogosto pojavi bel prah, ki je v večini primerov bazični svinčev karbonat. Za korozijske produkte svinca je značilno, da so zelo težko topni. V depojih in razstavnih vitrinah so organske kisline prisotne v hrastovem lesu in vezanih ploščah, volni, tekstilu, barvah, lakih, čistilnih sredstvih, določenih papirjih in lepenki ter lepilih. Zlitine z velikim deležem svinca so bolj nagnjene h koroziji kot tiste, ki ga vsebujejo manj.

### Zlitine kositra in antimona

Antimon v nasprotju s svincem ni škodljiv zdravju, zlitina pa je kvalitetnejša in bolj odporna na korozijo, zato predmeti dalj časa



Slika 8: Ročka za kavo iz zlitine britanija z vidnimi korozijskimi produkti in mehanskimi poškodbami, sestava zlitine (XRF): Sn 89 %, Sb 7,13 %, Pb 1,94 %, Cu 1,80 %, Bi 0,13 % (hrani Narodni muzej Slovenije)

obdržijo lesk. Najpogostejša zlitina kositra in antimona je zlitina britanija, ki je bila v uporabi od konca 18. stoletja. Običajno je vsebovala 88,5 % kositra, 7,1 % antimona, 3,5 % bakra in 0,9 % cinka (slika 8).

### Zlitine kositra in bakra (bron)

Bakrove zlitine korodirajo na zelo kompleksne načine. V grobem ločimo korozijo brez udeležbe kloridnih ionov in korozijo z udeležbo kloridnih ionov (za

podrobnejši opis korozijskih procesov in konservatorsko-restavratorskih postopkov glej poglavje 3.1.2).

### Zlitine kositra in živega srebra

Plast odbojnega premaza iz kositrovega amalgama na hrbtni strani ogledal je izjemno tenka in nestabilna, saj kositer sčasoma začne oksidirati, pojavijo se črni madeži oksidov kositra – črnega romarhita in belega kasiterita. Nadaljnje propadanje lahko preprečimo tako, da ogledala hranimo v ustreznih mikroklimatskih pogojih.

### Pokositreno železo

Pred izumom galvanizacije je postopek kositrenja navadno potekal tako, da so železni izdelek dvakrat potopili v kopal iz staljene kositrove zlitine. Kopeli sta bili načeloma sestavljeni iz različnih zlitin. Od začetka 18. stoletja so pogosto uporabljali kopal, ki je vsebovala 80–85 % svinca in 15–20 % kositra – t. i. postopek »terne«. Že sam postopek potapljanja vpliva na razvoj korozije, saj v pokositreni plasti pogosto nastanejo majhne razpoke. Ker je kositer plemenitejši material od železa, se zaradi elektrolitske reakcije ob stiku z vlago na površini začnejo tvoriti korozijski produkti železa. Temu pojavu pravimo tudi galvanska korozija, pri čemer kositer

Tabela 1: Preglednica z najpogostejšimi korozijskimi produkti kositra in svinca

Kemijsko ime	Mineraloško ime	Kemijska formula	Barva
kositrov(II) oksid	romarhit	$\text{SnO}$	črna
kositrov(II) hidroksid oksid	hidroromarhit	$\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$	bela
kositrov(IV) oksid	kasiterit	$\text{SnO}_2$	bela
kositrov(II) sulfid	herzenbergit	$\text{SnS}$	črna
kositrov(II,IV) sulfid	otemanit	$\text{Sn}_2\text{Sn}_3$	siva
kositrov(IV) sulfid	berndtit	$\text{SnS}_2$	rumeno rjava
svinčev(II) oksid	masikot	$\beta\text{-PbO}$	rumena
svinčev(IV) oksid	platnerit	$\text{PbO}_2$	temno siva
svinčev(II) karbonat	ceruzit	$\text{PbCO}_3$	bela



**Slika 9:** Primer ščitka iz pokositrenega železa s primerom galvanske korozije, sestava zlitine (XRF): Sn 48,2 %, Pb 47,7 %, Cu 2,31 %, As 1,12 %, Bi 0,4 %, Sb 0,2 % (hrani Narodni muzej Slovenije)



**Slika 10:** Solnica z izrazitimi koruzijskimi produkti v obliki drobljivega, svetlega prahu (hrani Narodni muzej Slovenije)

deluje kot katoda, železo pa kot anoda. Pogosto je pod temi produkti pokositrena površina nedotaknjena. V primerjavi z mehko kositrno plastjo so koruzijski produkti železa precej trdi (**slika 9**).

Zelo zanimiv primer so tudi pokositrene konzerve, v osnovi izdelane bodisi iz železa bodisi iz bakra. Kositrove soli zdravju niso nevarne. Pokositrene površine v stiku s hrano ne korodirajo zaradi kompleksnega elektrokemijskega procesa, pri katerem notranjost postane katoda, zunanost konzerve pa anoda – v tem primeru t. i. žrtvovana anoda. Zato je običajno, da konzerva korodira na zunanji in ne na notranji strani.

### **Kositrna kuga**

Termin »kositrna kuga« je še vedno močno zakoreninjen v muzejskih krogih, zato je prav, da mu posvetimo nekaj več pozornosti. Izraz kositrna kuga je produkt druge polovice 19. stoletja in je danes v strokovni literaturi skoraj v celoti ovržen, saj gre v večini primerov za popolnoma običajen koruzijski proces.

Za razumevanje koruzije kositra je zelo pomembna njegova dvojna kristalna struktura. Ta pojav imenujemo polimorfizem. Kositer je sestavljen iz belega ( $\beta$ ) in sivlega ( $\alpha$ ) kositra. Ti dve obliki imata različne fizikalne lastnosti. Beli kositer ima tetragonalno strukturo in gostoto 7,28, je mehek in se lepo oblikuje. Sivi kositer ima kubično strukturo, manjšo gostoto, tj. 5,84, in je izjemno krhek. Preoblikovanje belega ( $\beta$ ) v sivi kositer ( $\alpha$ ) se zgodi pri 13,2 °C. Pri tej temperaturi naj bi se na kositrnih predmetih začela pojavljati t. i. kuga, najprej v obliki drobnih pik, ki se sčasoma preoblikujejo v drobne bulice. Ko se te odprejo, se iz njih vsuje drobljiv siv prah.

Na nastanek termina kositrna kuga je vplival dogodek iz leta 1851, ko so na orgelskih ceveh v grajski cerkvi v Zeitzu v Nemčiji opazili nenavadno koruzijo in propadanje cevi, kar je privedlo do popolne dezintegracije kovinske površine v siv prah. Podobno propadanje kositra so opazili tudi v drugih evropskih državah, vendar pa so ti pojavi ostali nepojasneni vse do konca 19. stoletja, ko je nizozemski

kemik Ernst Cohen ugotovil alotropsko (polimorfno) sestavo kositra, ki je bila po njegovem vzrok za preoblikovanje belega kositra v sivlega. Cohen je bil tudi prvi, ki je za ta propad uporabil izraz »kositrna kuga«, prav tako pa je bil tisti, ki je z eksperimenti določil 13,2 °C za mejo preoblikovanja belega kositra v sivlega. Zaradi njegovih izsledkov so v mnogih evropskih muzejih začeli odkrivati primere kositrne kuge. K temu je pripomogel tudi Friedrich Rathgen, ki je ta pojav natančno opisal v svojem priročniku iz leta 1926. Ta teorija je ostala zelo razširjena vse do leta 1952. Takrat sta znanstvenika iz Britanskega muzeja Harold Plenderleith in Robert Organ v prvi številki *Studies in Conservation* objavila članek o tej problematiki ter z znanstveno podprtimi raziskavami to teorijo skoraj v celoti ovrгла. Propadanje predmetov sta pripisala zgolj običajni koruziji kot posledici številnih dejavnikov, predvsem pa visoki relativni vlagi in onesnaženemu ozračju. Da sta imela prav, priča tudi podatek, da so v zadnjih 50 letih odkrili zgolj en primer kositrne kuge (**slika 10**).



**Slika 11:** Neenakomerno obarvana površina kositrnega predmeta z veliko svınca, sestava zlitine (XRF): Sn 65,6 %, Pb 30,7 %, As 2,49 %, Cu 0,9 % (hrani Narodni muzej Slovenije)



**Slika 12:** Enakomerno sijoča površina predmeta, izdelanega iz zlitine, ki ne vsebuje svınca, sestava zlitine (XRF): Sn 97,1 %, As 1,61 %, Cu 1,06 % (hrani Narodni muzej Slovenije)

#### 4. Naravoslovne preiskave kositrovih zlitin in korozijskih produktov

Za lažje odločanje o primernih konservatorsko-restavratorskih postopkih je nujna uporaba naravoslovnih preiskav. Z metodo rentgenske fluorescenčne spektrometrije (XRF-EDS) lahko neporušno določimo sestavo zlitin. Za natančnejšo analizo korozijskih produktov sta primerni optična mikroskopija (OM) in elektronski mikroskop z EDS-mikroanalizatorjem (SEM-EDS). Leta 2015 je Narodni muzej Slovenije na Inštitutu Jožef Stefan z metodo XRF-EDS analiziral 28 predmetov iz kositrovih zlitin. V večini primerov sta bila poleg kositra v zlitinah tako svinec (2–30,7 %) kot baker (0,6–2,75 %). Glede na rezultate v grobem lahko ugotovimo, da so predmeti, ki vsebujejo nad 20 % svınca (**slika 11**), slabše ohranjeni od tistih z manjšo vsebnostjo svınca. Površina je namreč v teh primerih neenakomerno oksidirana, vmes pa se pojavljajo temnejše lise. Površina tistih predmetov, ki ne

vsebujejo svınca, je enakomerno sijoča in lepo ohranjena (**slika 12**), z izjemo primerkov, ki vsebujejo tudi okoli 7 % antimona. Vendar pa zgolj z analizo sestave zlitin brez podrobnejših preiskav korozijskih produktov lahko zgolj predvidevamo, kakšni površinski oksidi so na predmetu, zato je izbira primernih mehanskih in kemijskih metod toliko težja.

#### 5. Čiščenje predmetov iz kositrovih zlitin (tabela 2)

Postopek čiščenja muzejskih predmetov iz kositra je odvisen od tega, ali gre za zlitine, ki vsebujejo svinec ali ne. Na starejših predmetih iz zlitin kositra in svınca – v grobem jih lahko časovno opredelimo do druge polovice 19. stoletja – se namreč v stabilnem okolju sčasoma razvije plemenita temno siva patina, ki ni le estetska in priča o starosti predmeta, temveč hkrati predmet ščiti pred propadanjem, a le, če ne preseže debeline 3,5 µm. Za kositrne predmete, ki ne vsebujejo svınca, pa je značilno, da skozi čas ne razvijejo plemenite patine, zato

ohranjajo svetlo, sijočo površino, ki posnema srebro. To načeloma velja za predmete iz druge polovice 19. stoletja, vsekakor pa tudi za izdelke, ki so nastali v 20. stoletju. Tako kot pri vseh drugih kovinskih predmetih tudi pri izbiri postopkov za kositer upoštevamo eno temeljnih pravil, tj. uporabo metod od blagih do bolj radikalnih. Če ima predmet stabilno površino z enakomerno plastjo kositrovega oksida, je bolje, da površino pustimo nedotaknjeno (**slika 13**). Za oksidirane plasti, ki so nastajale več let, je namreč značilno, da so trše kot kovina pod njimi.

Pri suhem čiščenju lahko uporabljamo volnene krpe ali mehko usnje. Za odstranjevanje polarnih maščobnih nečistoč in umazanije na površini kositra s plemenito in enakomerno patino zadostuje uporaba demineralizirane vode z dodatkom anionske površinsko aktivne snovi (**slika 14**). Po uporabi moramo predmet dobro izprati, saj se anionski tenzidi lahko ujamejo v drobne razpoke. Po izpiranju predmet takoj posušimo z mehko bombažno



**Slika 13:** Primer predmeta z ohranjeno plemenito patino, sestava zlitine (XRF): Sn 95,7 %, Pb 1,21 %, Cu 2,75 %, Sb 0,18 % (hrani Narodni muzej Slovenije)



**Slika 14:** Odstranjevanje polarnih maščobnih nečistoč in umazanije s površine dvookrilnega oltarčka z uporabo demineralizirane vode z dodatkom anionske površinsko aktivne snovi

krpo in nato v vakuumskem sušilniku. Kositrne predmete, ki vsebujejo svinec, namakamo in spiramo v demineralizirani in ne destilirani vodi, ki je preveč agresivna (kisel pH). Za čiščenje površinske umazanije, zlasti na stikih večdelnih kalupov, ki so težko dostopni, je zelo primeren parni čistilnik. Za razmaščevanje nekorodiranih predmetov lahko uporabimo tudi organska topila, npr. etanol in aceton, samostojno, v vodni raztopini ali v kombinaciji. Z omenjenimi sredstvi pa trdih korozijskih produktov ni mogoče odstraniti.

### **Mehanske metode**

Pri uporabi mehanskih metod moramo vedeti, da je kositer izjemno mehka kovina, ki ima po Mohsovi lestvici trdote indeks 1,5 (za primer: baker ima indeks trdote 2–3). To pomeni, da imamo na voljo le malo abrazivnih sredstev, ki ne poškodujejo mehke površine kositrnih zlitin. Mehansko čiščenje je primerno zgolj za stabilne predmete.

Za poliranje predmetov iz kositra z rahlo oksidirano površino so primerne polirne vate in krpice, ki vsebujejo abrazivna sredstva. Med blaga sredstva za odstranjevanje korozije štejemo tudi fino zmlet prah plovca (kamen iz kremenčevega peska), kalcijev karbonat in t. i. *rottenstone* (prstena oblika apnenca in kremenice), ki jih zamešamo v vodo, etanol ali *white spirit*, da dobimo pasto. Pri tem moramo vedeti, da je abrazivna pasta iz etanola močnejša kot pasta iz vode in odstrani več originalne substance (**slike 15, 16 in 17**). Omenjene paste so primerne tudi za posrebrene zlitine britanija. Za odstranjevanje površinske oksidacije je primerna tudi pasta iz fino zmletga kositrnega prahu in zmletga plovca. Tako kot pri srebru tudi za predmete iz zlitin kositra velja, da so najprimernejša sredstva za odstranjevanje oksidacijskih produktov izjemno blaga, zato je čiščenje dolgotrajno in naporno delo. Med inovativnejše metode za suho odstranjevanje oksidacijskih produktov na reliefnem kositru

sodi radirka, ki jo izdelamo sami in je sestavljenega iz zmletga prahu *rottenstone* ali kalcijevega karbonata in silikonskega kavčuka.

Če se material ne odziva dobro na poliranje, ne smemo uporabljati jeklene volne ali volne za čiščenje bakra, ker je kositer mehkejši od abraziva. Ta sredstva se pogosto uporabljajo za doseganje satenastega videza, torej vmesne stopnje med kositrom z ohranjeno plemenito patino in kositrom s sijajno polirano površino. Za čiščenje kositra prav tako niso primerna groba komercialna polirna sredstva za kovino, ker ne poznamo njihove sestave, pogosto pa vsebujejo tudi amonijak, ki reagira z bakrom v zlitini.

Za odstranjevanje korozije v literaturi včasih svetujejo uporabo brusnega papirja granulacije od 400 do 600. Ta metoda za muzejske predmete ni primerna.

Konservatorsko-restavratorski postopki so kompleksnejši pri zelo korodiranih predmetih, pri katerih se že pojavijo t. i. kraterji s sivim



**Slika 15:** Primer predmeta iz zlitine kositra in svinca, poliranega na visoki sijaj, sestava zlitine (XRF): Sn 89 %, Pb 7,55 %, Cu 1,62 %, As 1,6 % (hrani Narodni muzej Slovenije)



**Slika 16:** Ročka za kavo iz zlitine britanija po zaključenih posegih, sestava zlitine (XRF): Sn 90 %, Sb 7 %, Pb 1,97 % in Cu 0,6 % (hrani Narodni muzej Slovenije)



**Slika 17:** Ročka za kavo iz zlitine britanija po zaključenih posegih (hrani Narodni muzej Slovenije)

prahom. Te kraterje odstranimo s peskanjem s plastičnimi ali steklenimi kroglicami. Pri tem moramo nadzorovati količino in pritisk abraziva. Po peskanju je površina predmeta običajno matirana, zato je treba predmet še polirati (**sliki 18 in 19**).

Za odstranjevanje korozijskih produktov na pokositrenem železu je primerno tudi UZ-kladivce, pri čemer moramo vedeti, da so korozijski produkti železa trši od kositra. Kladivce je primerno samo, če gre za majhne površine lokalne korozije, sicer je postopek zelo zamuden (**slika 20**).

### **Kemijske metode**

Za kemijsko čiščenje predmetov iz kositra uporabljamo nekatere kisle in alkalne raztopine. Med alkalnimi raztopinami za odstranjevanje temnih madežev pogosto uporabljamo močno razredčen natrijev hidroksid. Za odstranjevanje korozijskih produktov svinca, zlasti svinčevega karbonata, so primerne kompleksirajoče spojine, kot je etildiamintetraocetna kislina



**Sliki 18 in 19:** Okov iz pokositrene železne pločevine s porumenelim lakom in galvansko korozijo ter okov po odstranitvi propadlega laka in galvanske korozije s peskanjem, konservatorska številka 586/2015 (hrani Narodni muzej Slovenije)



**Slika 20:** Ščitek po odstranitvi galvanske korozije z UZ-kladivcem (hrani Narodni muzej Slovenije foto)





**Sliki 21 in 22:** Pokositrena škatla za pečate pred odstranjevanjem korozijskih produktov s 5-odstotno raztopino EDTA in potem (hrani Arhiv Republike Slovenije)

(EDTA). Če je predmet v celoti kovinski, ga za nekaj ur potopimo v 5-odstotno raztopino EDTA (pH 11). Vsako uro preverimo stanje in odščetkamo korozijske produkte (sliki 21 in 22). Če kljub temu ne

dosežemo pravega učinka, po 24 urah zamenjamo raztopino in postopek ponovimo. Po zaključenem postopku predmet dobro izperemo v navadni vodi. Pomagamo si lahko tudi z UZ-kopeljo, če stabilnost

predmeta to dopušča in če niso prisotni drugi materiali. Predmet posušimo v vakuumskem sušilniku in ga zaščitimo. Uporabljamo lahko tudi blago raztopino citronske kisline, še zlasti pri odstranjevanju korozijskih produktov železa na površini pokositrenih predmetov. Najprimernejša je uporaba 5-odstotne raztopine. Z dodatkom amonijevega hidroksida dosežemo nevtralen pH. Za reliefne površine je zlasti učinkovit gel, ki ga pripravimo iz 5-odstotne citronske kisline z dodatkom želatine. Površine nato speremo z navadno vodo in posušimo.

V starejši literaturi je za čiščenje kositrnih predmetov arheološkega porekla pogosto omenjena uporaba 10-odstotne raztopine

**Tabela 2:** Pregled prednosti in slabosti posameznih metod čiščenja kositrovih zlitin

Metoda	Prednosti	Slabosti
suho čiščenje	preprosto izvedljivo in cenovno dostopno	omejeno področje delovanja
mehansko čiščenje	možen nadzor z izbiro abraziva, trdote in oblike orodja, pritiska, časa trajanja, vrste maziva; možnost lokalne uporabe	izguba oz. odzemanje materiala; nastanek nove površine; izguba zgodovinskega videza predmeta; predmet ni več zaščiten pred korozivno atmosfero; nevarnost neenakomernega čiščenja, poškodbe zaradi trdega orodja; pogosto zahteva veliko truda
elektrolitsko čiščenje	ni izgube materiala; enakomerno čiščenje po vsej površini; tehnično preprosto; enakomerno obarvanje celotne površine; odstranitev nanosov, ki preprečujejo nastanek oksidnega filma; ne prihaja do mehanskih poškodb; zahteva malo truda, hitri rezultati	elektrolitske raztopine so korozivne, zato je treba predmet temeljito izpirati, drugače lahko pride do ponovne korozije; delovanje težko nadzorujemo; lokacije čiščenja ne moremo nadzorovati; površina dobi nenavaden videz in potrebuje še mehansko obdelavo, s tem nastane nova površina; pri pretiranem čiščenju moramo predmet umetno patinirati
kemijsko čiščenje	enakomerno očisti celoten predmet, predmet ima enakomerno barvo; ni mehanskih poškodb; ne zahteva velikega napora in večinoma poteka hitro	topi kovinske ione tako iz korozijskih produktov kot iz kovine; zahteva temeljito nevtralizacijo oz. izpiranje, sicer lahko pride do ponovne korozije; zaradi neprivlačnega videza zahteva mehansko obdelavo površine
komercialna sredstva	preprosta uporaba in cenovna ugodnost	neznana sestava, kar dolgoročno lahko škodi predmetu; amonijak pospešuje korozijo bakra; pogosto vsebujejo grobe abrazive; večina produktov je razvitih za srebro in vsebujejo snovi, ki jih za čiščenje kositra ne potrebujemo

klorovodikove kisline, s katero odstranimo svinčev karbonat, svinčev monoksid, svinčev sulfid, kalcijev karbonat in železov oksid. V resnici je klorovodikova kislina neprimerna za kositrne predmete, saj kloridne ione zelo težko odstranimo iz predmeta tudi po večkratnem izpiranju. Med drugimi kisljinami se omenja tudi 5-odstotna raztopina dušikove kisline, vendar uporabo obeh odsvetujemo.

### **Elektrolitska redukcija**

Pri elektrolitski redukciji se korozijski produkti pretvorijo v kovino tako, da ne pride do izgube materiala, temveč se korozijske plasti zgolj razmehčajo in jih je lažje odstraniti. Učinkovitost čiščenja je odvisna od gostote toka ( $A/dm^2$ ) in razporeditve elektrod. Pri izbiri elektrolita moramo vedeti, da alkalni elektrolit, kot je NaOH, raztaplja svinec. To je seveda pomembno pri zlitinah kositra in svinca. Da se temu izognemo, toka med potekom elektrolize ne smemo prekiniti. Lahko pa 5-odstotno vodno raztopino NaOH zamenjamo z drugim elektrolitom, primeren je zlasti natrijev karbonat ( $Na_2CO_3$ ). Kljub temu je redukcija z NaOH učinkovitejša, saj omogoča boljšo prevodnost, lažje izpiranje in preprečuje nadaljnjo oksidacijo površine. Po redukciji predmete speremo v kopeli z dodatkom žveplove(VI) kisline (štiri kapljice 15-odstotne žveplove kisline na liter vode) in nato še v kopeli z navadno vodo, dokler ne dosežemo nevtralnega pH. Ta metoda je pogostejša pri bolj korodiranih predmetih in predmetih arheološkega porekla. Opozoriti je treba, da se površina po uporabi redukcije spremeni in ni več mehka, lahko pa se tudi zgodi, da zabrišemo linije, žige in napise. Ker lahko z uporabo elektrolitske redukcije predmetu zmanjšamo zgodovinsko in estetsko vrednost,

je treba to metodo uporabljati skrajno previdno in potek nenehno nadzorovati.

## **6. Restavriranje**

Načini restavriranja kositra in kositrovih zlitin se ne razlikujejo od načinov restavriranja drugih kovin. Med restavratorske posege na predmetih iz kositra uvrščamo lepljenje razlomljenih delov, dopolnjevanje poškodovanih ali manjkajočih mest zaradi korozije, popravila mehanskih poškodb, npr. udrtin, reduciranje korodirane kovine nazaj v kovinsko obliko in retuširanje odrgnjenih površin.

### **Spajkanje**

V preteklosti, še pred izumom ustreznih lepil, je bilo spajkanje edina možnost za popravilo kositrnih predmetov. Pri spajkanju se spajka zlije z materialom. Če je ta spoj pravilno izveden, je zelo tanek, vendar pa je to ireverzibilen proces. Spajkanje se uporablja pri restavriranju, kadar se pojavi potreba po trdnem spoju, ki ga z lepili ni mogoče doseči. Ker pa segrevanje predmeta spremeni kristalno strukturo kovine, izgubimo podatke o tehnikah izdelave, ki bi jih lahko razkrile metalografske analize. Pri spajkanju obstaja tudi nevarnost, da se kovina deformira, pri čemer se kositer lahko razmehča ali celo stali. Prav tako lahko poškodujemo ornamente, pozlato in patino. Če uporabimo spajko, ki je bolj plemenita od osnovne kovine, npr. srebrov lot (trdo spajkanje), lahko ob prisotnosti vode (vlage) pride na mestu spajkanja do korozije. Prav tako se pri spajkanju uporabljajo različne snovi (fluksi), kot so stearin, kolofonija, HCl ali paste za spajkanje, ki lahko vsebujejo kloride, ti pa vplivajo na nastanek kositrovega ali svinčevega klorida, ki korozivno deluje na kositer. Zaradi naštetih

razlogov uporabljamo spajkanje pri restavriranju muzejskega gradiva samo v izjemnih primerih, saj je relikv obrtnega pristopa do restavriranja kovinskih predmetov, z njim pa lahko povzročimo več škode kot koristi.

### **Lepljenje**

Lepljenje je sodobna alternativa spajkanju. Prednost lepil je, da z njimi predmetu ne škodujemo – če so pravilno izbrana, so preprosta za uporabo in predvsem reverzibilna, kar pomeni, da jih lahko odstranimo s topili ali mehanskimi postopki. Večina lepil, ki jih uporabljamo pri svojem delu, je že dobro preizkušenih. Ustrežajo namreč naslednjim kriterijem: so dolgoročno obstojna, dovolj trdna, ne smejo privlačiti prahu, moč lepljenja lahko prilagajamo materialu (izberemo lepilo, ki ni premočno, da ne povzroči novih poškodb). Vendar imajo tudi lepila svoje pomanjkljivosti, saj organske sestavine v njih sčasoma propadajo zaradi atmosferskih vplivov, svetlobe, kemikalij, mikroorganizmov, prav tako so občutljiva na vodo, vlago, kisline, alkalije ipd.

Najprimernejše lepilo za lepljenje kositra mora biti čim bolj elastično, vendar ne premočno. Prednost lepil na osnovi akrilnih smol je, da so topna v številnih organskih topilih. Ko se akrilne smole strdijo, postanejo zmerno elastične, pretežno prozorne in sijoče. Obstojne so proti staranju in reverzibilne. Med njimi je najbolj razširjena uporaba Paraloida B-72 (termoplastična akrilna smola) in Paraloida B-44 (akrilna smola, topna v ksilenu, toluenu in acetonu). V strokovni literaturi se kot primerno lepilo omenja tudi dvokomponentna akrilna smola Technovit 4004, ki je topna v organskih kislinah. Za dvokomponentne epoksidne smole je značilna velika moč lepljenja,



*Sliki 23 in 24: Poškodovana pokositrena škatla za shranjevanje pečatov ter lepljenje poškodovanih delov škatle s steklenimi vlakni in Aralditom 2020 (hrani Arhiv Republike Slovenije)*

zato lepljeni spoji prenesejo večje obremenitve, vendar pa zaradi UV-svetlobe lepila hitreje porumenijo. Problematična je tudi njihova topnost oz. odstranljivost, saj jih lahko zgolj zmehčamo z določenimi alifatskimi ali aromatskimi topili. V to skupino sodijo Aralditi, ki jih pogosto uporabljamo. Za lepljenje kositra so primerni Araldit 2020, Araldit 2000, Araldit 2011 A+B in Araldit Rapid (sliki 23 in 24).

Glede na raziskave objavljene v strokovni literaturi, je za lepljenje debelejših spojev primeren Technovit 4004. Če potrebujemo povprečno trdnost spoja, je najprimernejši Paraloid B-72 v acetonu, vendar pa mora biti predmet podprt nekaj tednov, dokler topilo ne izhlapi v celoti.

### **Dopolnjevanje**

Pri dopolnjevanju manjkajočih delov in poškodb na kovinskih predmetih se poraja vprašanje videza dopolnitev. Pomembno je, da so dopolnitve nevpadljive in se

ujemajo z originalom, vendar pa jih moramo vseeno prepoznati.

Za dopolnitve uporabljamo podobne materiale kot za lepljenje, in sicer najpogosteje epoksidne smole, redkeje pa poliestrske smole, akrilne smole in vosek. V epoksidne smole pogosto dodajamo smukec, steklene kroglice, aerosile (pirogeni kremen ali »kremenčev dim«), steklena vlakna, najlonske tkanine, pigmente in kovinski prah. Kakšne dodatke bomo izbrali, je odvisno od videza originalne kovinske površine. Med epoksidnimi smolami je za dopolnjevanje najprimernejši Araldit 2020, ki se dobro meša z velikim deležem polnil. Za posnemanje barve kositra uporabimo kositrov prah, vendar se ta brez dodanih drugih sredstev za zgostitev zaradi dolgega časa strjevanja lahko posede na dno. To preprečimo z dodatkom smukca in steklenih kroglic. Ko se smola strdi, je površina gladka, brez mehurčkov, dobro se polira, brusi, videz pa je zelo podoben kovinski površini kositra.

### **7. Zaščita**

Zaščitne plasti predmet ščitijo pred škodljivimi atmosferskimi vplivi. V preteklosti so pogosto uporabljali čebelji vosek, Ballistol in lake na nitrocelulozni osnovi. Ballistol je neprimeren, ker vsebuje poleg amonijaka tudi kalijev oleat. Ta reagira z bakrom v zlitini, kar je zelo nevarno za zlitine britanija. Za zaščito predmetov iz kositra sta primerna Cosmoloid H 80 (mikrokristalični vosek) in renesančni vosek, ki je sestavljen iz mikrokristalinih in polietilenskih voskov. Če je predmet v celoti kovinski, ga segrejemo pod IR-lučjo, ki nam omogoči, da vosek enakomerno nanesemo po celotni površini. Za lakiranje s čopičem ali pištolo sta najprimernejša Paraloid B-72 (etil metakrilat, topen v ksilenu, toluenu, acetonu in drugih izoparafinskih ogljikovodikih) in Paraloid B-67 (izobutil metakrilat, topen v ksilenu, toluenu, acetonu in drugih izoparafinskih ogljikovodikih). Običajno predmet lakiramo večkrat, ker mora biti



Sliki 25 in 26: Degradacija laka na kositrnem predmetu ter predmet po odstranitvi degradiranega laka in ponovnem lakiranju s Paraloidom B-67 v ksilenu, konservatorska številka 485/2014 (hrani Narodni muzej Slovenije)

zaščita zares temeljita. Za pravilno nanašanje zaščitnih lakov moramo imeti veliko prakse (sliki 25 in 26). Če predmeta ne zaščitimo v celoti, se na nelakiranih mestih lahko pojavi še intenzivnejša korozija.

## 8. Vzdrževanje in hranjenje

Ker je kositer izjemno mehka kovina, je zelo občutljiv na nepravilno rokovanje. Zato so na kositrnih predmetih pogoste praske, udrtine in mehanske poškodbe. Za rokovanje uporabljamo mehke bombažne ali nitrilne rokavice.

Tako kot pri večini kovinskih predmetov je tudi za predmete iz kositra in kositrovih zlitin pomembno, v kakšnem okolju

jih hranimo in kakšne materiale uporabljamo za izdelavo vitrin oziroma omar. To je še posebej ključno pri stalnih postavitvah in hrambi v depojih. Pogosto so poškodbe in korozija kositra splet različnih dejavnikov, pri čemer so za zlitine kositra in svinca zlasti nevarne organske kisline.

### Relativna vlaga

Povišana relativna vlažnost v kombinaciji s prahom na predmetih ustvari tanek, s prostim očesom neviden film molekul vode, ki lahko povzročijo elektrokemijsko korozijo. Zato je za hrambo ključnega pomena suh zrak. Pri tem si pomagamo z razvlažilniki ali s snovmi za uravnavanje vlažnosti,

kot je silikagel. Za optimalno hranjenje predmetov iz kositra in njegovih zlitin mora biti relativna vlažnost pod 40 %.

### Temperatura

Visoke temperature neposredno vplivajo na dvig relativne zračne vlažnosti (povečana količina vodne pare v enoti zraka) in pospešujejo oksidacijo. Ker so kositrni predmeti občutljivi na nižje temperature, temperatura ne sme pasti pod 13,2 °C.

### Prah

S hrambo predmetov v polietilenskih vrečkah ali folijah preprečimo nanašanje prahu in s tem nastanek kondenza

na površini, vendar je takšno hranjenje priporočljivo le za klimatsko stabilne prostore. Kositrne predmete, ki niso shranjeni v zaprtih depojskih omarah, moramo redno suho čistiti. To sicer od odgovornih konservatorjev-restavratorjev zahteva veliko truda, vendar s tem tudi redno nadzorujemo stanje gradiva. V ogrevanih prostorih moramo paziti na konvekcijske tokove, ki po zraku prenašajo prah. Uporaba klimatskega sistema je priporočljiva tudi zato, ker preprečuje vdor prahu v prostor.

### **Materiali za shranjevanje in izdelavo vitrin**

Čisti kositer je sicer odporen na organske kisline in pline, ki vsebujejo žveplo, vendar pa nanje nikakor nista odporna svinec in baker. Škodljive snovi za kositrne zlitine najdemo v vezanih ploščah, hrastovem lesu, filcu, peni, volni, barvah, lakih, papirju, lepenki ipd. Iz vezanih plošč se izločajo formaldehidi, ki oksidirajo v mravljično kislino. Hrastov les in pena sta vir očetne kisline, filc in guma pa izločata plinaste žveplove spojine. Na preizkusnih vzorcih so omenjeni materiali, ki se pogosto uporabljajo za shranjevanje in izdelavo vitrin, na kovini povzročili vidne reakcije. Najmanjše poškodbe so nastale na čistem kositru in zlitini britanija, ki sta se samo rumeno obarvala. Zlitina kositra in svinca se je temno obarvala in dobila mat površino. Preizkusi so med drugim pokazali, da je kositrova zlitina toliko bolj občutljiva na korozijo, kolikor večji delež svinca vsebuje. Zlasti občutljiv je čisti svinec, na katerem nastanejo beli krastasti korozijski produkti, ki so po vsej verjetnosti končni produkt reakcije svinčevega karbonata. Zato predmetov iz kositrovih zlitin ne shranjujemo v lesenih omarah ali vitrinah, ampak

samo v kovinskih. Vzorce iz čistega svinca pa lahko uporabimo kot kvalitativne indikatorje škodljivih plinov v zraku.

### **9. Varnost pri delu**

Pri konserviranju in restavriranju zlitin kositra in svinca ni odveč omeniti, da je svinec strupena kovina, ki je nevarna za zdravje ljudi, če jo zaužijejo ali vdihavajo. Škodljive so lahko že nizke koncentracije svinca. Pri koncentracijah, ki so jim praviloma izpostavljeni ljudje, sta navadno najbolj prizadeta krvotvorni sistem in živčevje, lahko pa še ledvice, rodila in sečila ter tudi človekovo vedenje. Glavna vhodna pot svinca v organizem je vdihavanje, pri čemer svinec vstopa neposredno v kri in se tako izogne jetrom, ki so sicer glavni razstrupljevalec. Razpolovna doba svinca v krvi in mehkih tkivih je 28 do 36 dni; v kosteh, kjer njegova koncentracija s časom narašča, pa 20 do 30 let.

Pri delu s predmeti zato uporabljamo zaščitno obleko in rokavice. Konservatorsko-restavratorske posege, kot sta npr. čiščenje in poliranje, izvajamo v digestoriju. Pri konservatorjih-restavratorjih, ki imajo pogosto opraviti s takimi predmeti, predlagamo laboratorijske preiskave za določanje koncentracije svinca v krvi.

### **10. Literatura**

- 1 Colleen Day, A Technical Note on the Treatment of Tin Plate: the Five Percent Solution, *Journal of the Canadian Association for Conservation*, vol. 22, 1997.
- 2 J. M. Cronyn, *Elements of Archaeological Conservation*, London 2004.
- 3 Philippe Dillmann, David Watkinson, Emma Angelini, Mieke Adriaens, *Corrosion and*

*Conservation of Cultural Heritage Metallic Artefacts*, Cambridge 2013.

- 4 Mark Gilberg, History of Tin Pest: The Museum Disease, *AICCM Bulletin*, vol. 17, 1–2, 1991.
- 5 Per Hadsund, The Tin-Mercury Mirror: Its Manufacturing Technique and Deterioration Processes, *Studies in Conservation*, vol. 38, št. 1, 1993.
- 6 Branko Korošec, Kositrarji baročne Ljubljane, Donesek k obrtni zgodovini kositrarstva na Slovenskem, *Kronika–časopis za slovensko krajevno zgodovino*, let. 13, zv. 3, Ljubljana 1965.
- 7 Ian Macleod, The Decay and Conservation of Museum Objects of Tin, *Studies in Conservation*, vol. 50, št. 2, 2005.
- 8 Praktične smernice za izvajanje zdravstvenega nadzora in biološkega monitoringa za svinec, Uradni list RS, št. 9/2011, dostopno na <https://www.uradni-list.si/1/content?id=102181> (dostop 17. 8. 2015).
- 9 Harold J. Plenderleith, Robert M. Organ, The Decay and Conservation of Museum Objects of Tin, *Studies in Conservation*, vol. 1, 1952/1954.
- 10 Colin Pearson, *The Conservation of Marine Archaeological Objects*, Oxford 1987.
- 11 Lyndsie Selwyn, *Metals and Corrosion. A Handbook for the Conservation Professional*, Canadian Conservation Institute, Ottawa 2004.
- 12 Britta Schmutzler, *Kunsthandwerkliches Zinn, Schadensbilder und Restaurierung* (diplomsko delo), Stuttgart 2004.
- 13 Todor Stambolov, Rolf Dieter Bleck, Norbert Eichelmann, *Korrosion und Konservierung von Kunst und Kulturgut*,

*Restaurierung und Museumtechnik*,  
9, Weimar 1988.

- 14 Gabriele Sterner, *Pewter through five hundred years*, London 1979.
- 15 Gates Turner, Conserving a Tinned-Copper Dish with Rottenstone Rubber, *Journal of the Antique Metalware Society*, št. 14, London 2006.
- 16 Ray A. Williamson, Paul R. Nickens, *Science and Technology in Historic Preservation*, New York 2000.
- 17 Matija Žargi, *Kositer*, Ljubljana 1981.
- 18 Vesna Živković, *Strokovna navodila za nadzor okoljskih dejavnikov v muzejskih zbirkah*, Ljubljana 2015.

## **Avtorji in viri fotografij**

Tomaž Lauko: slika 2

Nataša Nemeček: slike 4–24

Janja Slabe: slika 5

internet: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/gallery>:  
slika 1

knjiga: Dennis Diderot,  
Jean d'Alembert, *Dictionnaire Raisonne de Science, des Arts et des Metiers*: slika 3