

Materiálový průzkum bronzových soch první poloviny 20. století

Ing. Tereza Jamborová, Ing. Jiří Děd, CSc.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

ABSTRACT

Common problem in restoration research and following restoration intervention is a range of corrosion attack of object. Range of corrosion attack is associated with corrosion resistance of material in given atmospheric conditions. Corrosion resistance of in exterior situated statues which were studied here is good. It is given by composition of bronze (exactly tin bronze), i.e. corrosion resistance its base metals – copper and tin. These metals are coated by protective layer of insoluble corrosion products which decrease corrosion rate of bronze. These are tin oxides and copper compounds of various chemical compositions; it depends on environment and on pollution degree.

Durability of statue is influenced with other factor which should be taken in account – structure and processing quality of material, in case of bronze statues metallurgical quality of casting. Occurrence and amount of metallurgical defects may lead to destruction of bronze casting in extreme cause namely/and independently on process of corrosion.

Six bronze statues dated back to the first half of 20th century which has been restored recently were subjected to the material analysis. Differences in the chemical composition of bronze, effect of composition on the mechanical properties and metallurgical quality of castings were studied.

ABSTRAKT

Běžným problémem řešeným při restaurátorském průzkumu a následném restaurátorském zásahu je rozsah korozního napadení příslušného objektu. Rozsah korozního napadení souvisí s korozní odolností použitého materiálu v daných atmosférických podmínkách. U zde studovaných bronzových soch umístěných v exteriéru je korozní odolnost dobrá. Je dána složením bronzu (přesněji cínového bronzu), tedy korozní odolností jeho základových kovů – mědi a cínu. Tyto kovy se pokrývají ochrannou vrstvou nerozpustných korozních produktů, které snižují korozní rychlost bronzu. Jedná se o oxidy cínu a sloučeniny mědi různého chemického složení, jejichž zastoupení závisí na prostředí a míře jeho znečištění.

Trvanlivost sochy je však ovlivněna i dalším faktorem, na který by při restaurátorském průzkumu měl být brán ohled - strukturou a kvalitou zpracování materiálu, v případě bronzových soch metalurgickou jakostí odlitku. Přítomnost a množství metalurgických vad může totiž v extrémním případě vést k destrukci bronzového pláště, a to nezávisle na průběhu koroze.

Materiálové analýze bylo podrobena celkem 6 soch z první poloviny 20. století, které v nedávné době prošly rozsáhlým restaurátorským zásahem. Na odebraných vzorcích bronzového pláště byly sledovány odlišnosti chemického složení bronzu, vliv chemického složení na pevnostní charakteristiky materiálu a metalurgická jakost odlitků.

ÚVOD

Bronzy jsou slitiny mědi s dalším kovem. Nejčastěji se jedná o cín, olovo nebo hliník, ale může jím být v principu jakýkoliv kov s výjimkou zinku (slitiny mědi se zinkem se nazývají mosazi). Podle kovu získává bronz přívlastek „cínový“, „hliníkový“ apod. [1] Nicméně v obecném povědomí je pojem „bronz“ spjat takřka výhradně s bronzem cínovým jakožto nejběžnějším a také nejstarším bronzovým materiálem. Přesnějšího označení „cínový bronz“ se používá spíše v případech, kdy hrozí nedorozumění, záměna významu apod.

Podle dřívější české normy je cínový bronz¹ definován jako slitina mědi a cínu, kde převládající kovem je měď a kde celkový obsah obou kovů je nejméně 99,3 %. V praxi jsou však běžně používány a normovány bronzy, které obsahují větší podíly dalších prvků na úkor mědi a cínu. Důvodem je zlepšení zejména slévárenských či mechanických vlastností materiálu. [2,3] Nejběžněji užívané přísady jsou zinek a olovo. Zinek zlepšuje zabíhavost taveniny do formy a napomáhá získání hutných odlitků. [4] Olovo se v bronzu vylučuje jako samostatná fáze, která je sice křehká, ale vyplňuje dutiny v odlitku, čímž snižuje pórovitost. Má také pozitivní vliv na obrobiteľnosť. [2] Zvýšením podílu těchto prvků (běžně jednotky procent) na úkor mědi a cínu klesne navíc cena bronzu.

Jedno z hlavních uplatnění bronzu v dnešní době spočívá ve výrobě uměleckých odlitků. Pro toto odvětví má bronz hned několik předností – načervenalé zbarvení, dobré slévárenské vlastnosti a dobrou korozní odolnost v atmosférických podmínkách (řada bronzových plastik je určena pro exteriér). Dobrá korozní odolnost bronzu souvisí s korozní odolností jeho základových kovů – mědi a cínu. Ty se v atmosférických podmínkách pokrývají ochrannou vrstvou nerozpustných korozních produktů – oxidů cínu a sloučenin mědi o různém chemickém složení, které závisí na podmínkách expozice. Vznik těchto ochranných vrstev snižuje korozní rychlost bronzu, do jisté míry může však působit i negativně – korozní produkty zbarvují povrch. [3,5]

Dobrá korozní odolnost předpovídá bronzovým plastikám dlouhou trvanlivost bez vyhlídky na nutnost brzkého restaurátorského zásahu. To ovšem neznamená, že u bronzového díla nemůže dojít k dějům, které odolnost plastiky sníží. Nezanedbatelnou roli hraje také kvalita samotného odlitku, zejména přítomnost a množství vad (defektů) ve struktuře. U odlitků jsou nejběžnějšími vadami řediny (také staženiny, mezidendritické póry) a vměstky. Řediny jsou dutiny (póry) vznikající v důsledku smrštění taveniny při tuhnutí, vměstky nežádoucí cizorodé křehké fáze. Těmi jsou nejčastěji produkty oxidace taveniny při odlévání nebo uvolněné částice licí formy. [1] Při nahromadění defektů v jednom místě pak mohou být výrazně zhoršeny mechanické vlastnosti materiálu, zejména pevnost bronzu. Zmíněné nahromadění defektů může vést až k destrukci bronzového pláště a narušení statiky sochy, i navzdory jinak dobré korozní odolnosti (Obr. 1,2). Z těchto důvodů jsou materiálové analýzy nezanedbatelnou součástí restaurátorských průzkumů.

¹ Dále již bude používáno jen zkráceného označení „bronz“.



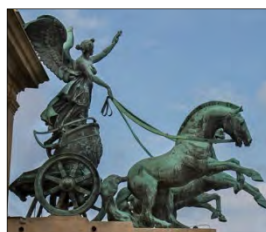
Obr. 1 - Pravá zadní noha koně
západní triga [6]



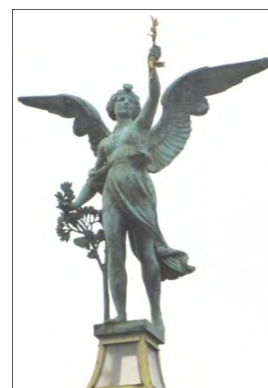
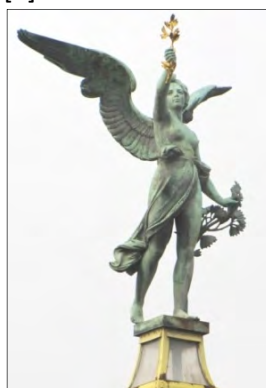
Obr. 2 - Přední noha koně,
Jan Žižka z Trocnova [7]

EXPERIMENT

Materiálové analýze bylo podrobena celkem 6 bronzových soch, které v nedávné době prošly rozsáhlým restaurátorským zásahem. Z počátku 20. století jsou to bronzové plastiky západní a východní trigy budovy Národního divadla (Obr. 3) a dvě sochy Viktorií z Čechova mostu v Praze (Obr. 4). Polovinu 20. století reprezentují jezdecká socha Jana Žižky z pražského Vítkova (Obr. 5) a brněnská plastika Rudoarmějce z pomníku Vítězství Rudé armády nad fašismem (Obr. 6).



Obr.3 - Východní (vlevo) a západní (vpravo) triga
[6]



Obr. 4 – Viktorie I (vlevo) a Viktorie II (vpravo)[8]

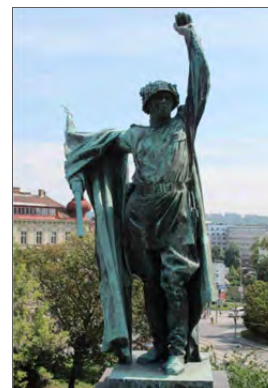
Ze soch byly v několika místech odebrány vzorky bronzového pláště, které byly použity pro následující analýzy:

XRF analýza (RTG fluorescenční spektrometr PANalytical AXIOS) – rozdíly v chemickém složení bronzu

Mechanické zkoušky (trhací stroj s laserovým průtahoměrem LabTest 5.250 SP1) - vliv chemického složení na pevnostní charakteristiky materiálu



Obr. 5 – Jan Žižka z Trocnova [7]



Obr. 6 – Rudoarmějce [9]

Optická a elektronová mikroskopie (Olympus PME 3 s kamerou s digitálním záznamem obrazu Zeiss AxioCam ICC 3 se softwarem AxioVision, TESCAN VEGA 3 s EDS analyzátořem Oxford Instruments INCA 350) - metalurgická jakost odlitku

Pro mechanické zkoušky byla z odebraných vzorků bronzového pláště připravena zkušební tělíska, která vzhledem k dostupnému množství materiálu neměla až na výjimky normovaný tvar (pouze trigy, Jan Žižka). Nebylo tak možné u všech vzorků stanovit všechny veličiny. Pro pozorování struktury bronzu na optickém a skenovacím elektronovém mikroskopu byly vzorky zality do dvousložkové epoxidové pryskyřice Struers SpeciFix-20, vybroušeny na brusných papírech hrubosti P120-P4000 a vyleštěny diamantovými pastami D2 a D0,7.

VÝSLEDKY A DISKUZE

SLOŽENÍ BRONZU

Z výsledků rentgenové fluorescenční analýzy vyplývá, že u žádné ze soch se nejedná o cínový bronz, jak jej definuje norma, neboť obsahuje značná množství jiných prvků (Tab. 2). Těmi jsou zejména olovo a zinek, proto by se daly tyto bronzy označit za tzv. červené bronzy (novější výraz pro cínové bronzy s vyšším podílem zmíněných kovů). [3]

Výskyt prvků jako antimon, arsen, nikl nebo železo na rozdíl od olova a zinku úmyslný není. Jsou to nečistoty, které přešly do bronzu z výchozí suroviny – mědi, příp. cínu. Jejich výrazně nižší obsahy u mladších plastik pravděpodobně odpovídají použití kvalitnější (čistší) suroviny – elektrolytický rafinované mědi. Přítomnost fosforu napovídá, jakým způsobem byl odstraňován kyslík z taveniny při výrobě bronzů, tedy dezoxidací přídavkem fosforu.

Tab. 2 – Výsledky XRF analýzy bronzů jednotlivých soch

	Cu	Zn	Pb	Sn	Fe	Sb	As	Ni	P
Triga západní *	89,5	6,1	0,5	3,2	0,3	0,1	0,1	0,2	–
Triga východní *	85,1	5,7	2,4	5,1	0,8	0,3	0,2	0,1	–
Viktorie 1	88,2	4,9	2,5	2,8	0,5	0,3	0,1	0,2	0,02
Viktorie 2	90,9	2,5	2,4	2,8	0,3	0,6	0,3	0,1	0,02
Jan Žižka	91,8	2,7	1,9	3,1	0,1	0,1	–	–	0,03
Rudoarmějce	92,5	1,5	1,0	4,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,06

Vysvětlivky k tabulce: – (nebylo detekováno)

* Požadavek na složení dle dobové dokumentace byl 91,3 % Cu, 3,8 % Zn a 5 % Sn.

Zajímavé jsou rozdíly ve složení trig, přestože vznikaly u jednoho kovolijce a v poměrně krátkém časovém rozestupu (Tab. 2 - zvýrazněné údaje). Vysvětlení je možné nalézt v souvislosti s dochovanými záznamy o jejich vzniku, kde je zmíněn také požadavek na složení. Lze se domnívat, že u prvně odlité západní trigy, u níž zejména obsah cínu neodpovídá požadavku, proběhla kontrola, na jejímž základě byl kovolijec donucen pro druhou trigu složení bronzů upravit. [6] To do jisté míry učinil – požadovaný obsah cínu dodržel, ale podíl mědi snížil ve prospěch zinku a olova.

- MECHANICKÉ VLASTNOSTI

Pro posouzení vlivu složení bronzů na jeho mechanické vlastnosti byly u všech vzorků stanoveny hodnoty pevnosti v tahu. U vzorků, kde bylo možné instalovat laserový průtahoměr, byla vyhodnocena i smluvní mez kluzu a tažnost. Pouze u normovaných zkušebních tělísek trig a Jana Žižky byl na základě měření stanoven i modul pružnosti v tahu (Tab. 3).

Tab. 3 – Mechanické hodnoty bronzů jednotlivých soch

	Pevnost v tahu R_m [MPa] ²	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa] ³	Tažnost A [%] ⁴	Modul pružnosti v tahu E [GPa] ⁵
Triga východní 1	205	–	1,5	–
Triga východní 2	152	–	0,4	–
Triga západní 1	240	121	23,4	49,0
Triga západní 2	159	108	8,5	43,0
Viktorie I	177	–	6,0	–
Viktorie II	173	90	–	–
Jan Žižka 1	187	101	13,2	26,3
Jan Žižka 2	143	85	7,1	16,8
Rudoarmějec	237	136	–	–

Vysvětlivky k tabulce: – (nestanoveno), 1 (vzorek bez výrazné vady ve struktuře), 2 (vzorek s výraznou vadou ve struktuře)

Hodnoty pevností v tahu se pohybovaly v rozmezí 150-240 MPa, což odpovídá hodnotám běžných slévárenských slitin (Tab. 4), také hodnoty dalších veličin se od normovaných příliš neodchylovaly.

Tab. 4 – Mechanické hodnoty vybraných bronzů [10]

Označení dle ČSN		Pevnost v tahu R_m [MPa]	Mez kluzu $R_{p0,2}$ [MPa]	Tažnost A [%]
42 3115	CuSn5	180	–	15
42 3119	CuSn10	250	130	18
42 3123	CuSn12	260	140	7
–	CuSn11Pb2	240	130	5

² Mez pevnosti v tahu je maximální napětí působící na vzorek během tahové zkoušky vztažené na počáteční průřez vzorku. [1]

³ Mez kluzu je napětí odpovídající počátku trvalé (plastické) deformace vzorku. Smluvní mez kluzu je smluvní napětí, při kterém plastická deformace dosáhne předepsané hodnoty – pro $R_{p0,2}$ je to 0,2 %. [1]

⁴ Tažnost charakterizuje plastické vlastnosti materiálu, je definována na základě změny délky vzorku před a po provedení tahové zkoušky jako relativní prodloužení materiálu. [1]

⁵ Youngův modul pružnosti určuje odpor materiálu proti pružné deformaci, tzv. tuhost materiálu. Je dán poměrem napětí a relativní deformace podle Hookova zákona. [1]

-	CuSn5Zn5Pb2	200	90	13
---	-------------	-----	----	----

Vysvětlivky k tabulce: – (neudáno)

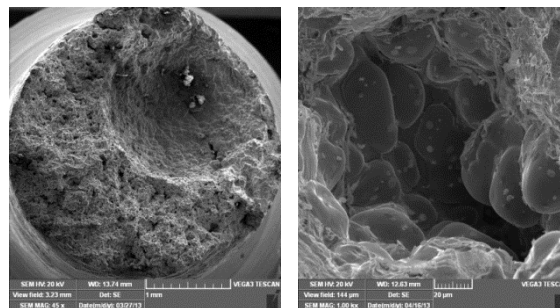
Pevnostní charakteristiky se však často pro jednu plastiku výrazně lišily, např. u západní trigy činil rozdíl mezi dvěma měřeními i 80 MPa. Bylo to dáno přítomností defektů ve struktuře, dobře patrné byly na skenovacím elektronovém mikroskopu - SEM (Obr. 7). Pokud byl ve vzorku přítomen výrazný defekt, přednostně a snáze docházelo k lomu v takto oslabeném místě.

Na základě těchto výsledků nebylo možné vyhodnotit vliv chemického složení na pevnostní charakteristiky, neboť vůdčí roli zde hraje vliv strukturních defektů.

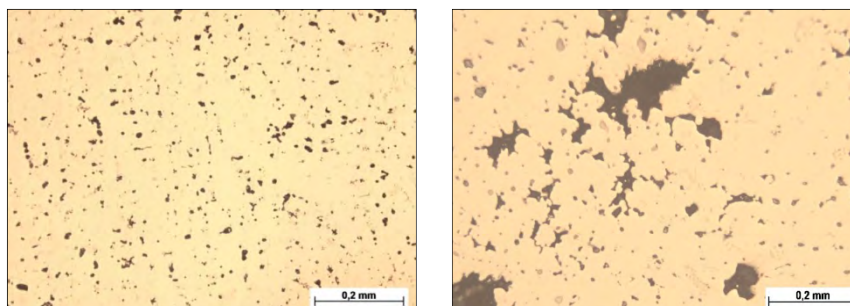
- METALURGICKÁ JAKOST ODLITKU

V neleptaném stavu byly u vzorků hodnoceny přítomnost a množství strukturních vad. Byly pozorovány dva druhy defektů, které byly u jednotlivých vzorků nalezeny v různém množství a s odlišnou velikostí. Jednalo se o řediny a vměstky.

Nejvíce jich bylo přítomno ve struktuře trig, kde byly vady nerovnoměrně distribuovány a dosahovaly značně proměnlivých rozměrů (Obr. 8).

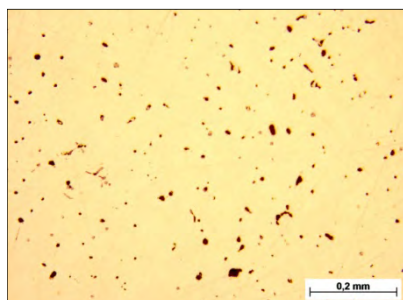


Obr. 7 – Vady odlitku na lomových plochách, západní trigy, SEM snímek

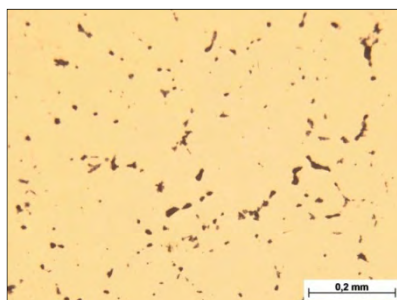


Obr. 8 – Nerovnoměrná distribuce vad v odlitcích trig

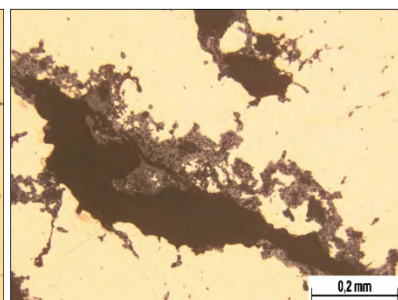
Na opačné straně v kvalitě odlitku stojí socha Rudoarmějce, kde výskyt vad byl výrazně nižší, rovnoměrný a samotné defekty dosahovaly jen malých rozměrů (Obr. 9). Nižší stupeň mezidendritické pórovitosti vykazovaly i obě sochy Viktorií (Obr. 10), při srovnání s Rudoarmějcem zde však byly místy zaznamenány i větší nekovové fáze (Obr. 11).



Obr. 9 – Struktura odlitku Rudoarmějce



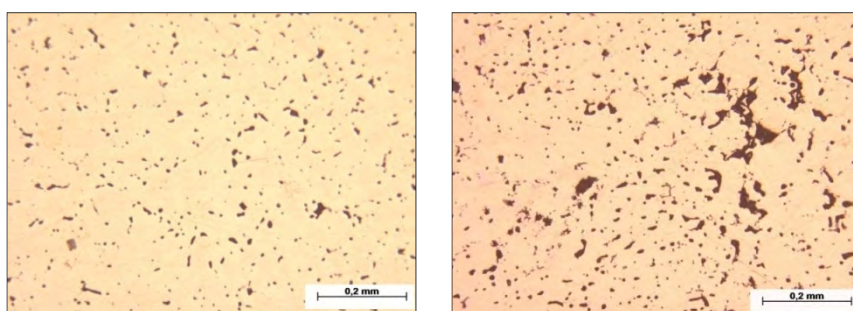
Obr. 10 – Struktura odlitku Viktorie



Obr. 11 – Nekovový vměstek ve vzorku Viktorie II

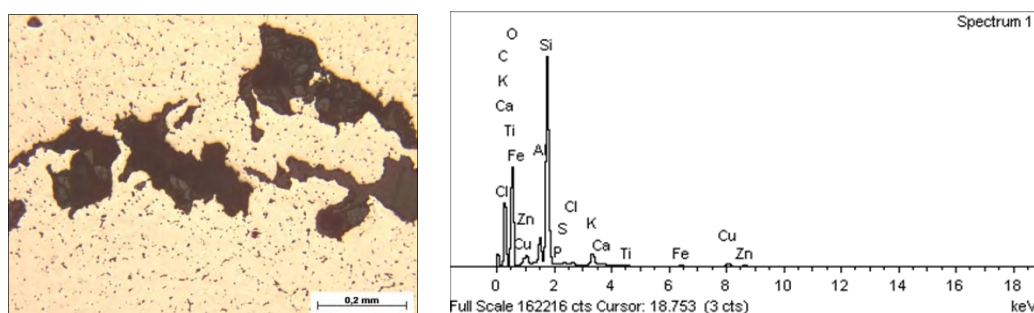
Lepší metalurgická jakost odlitku oproti trigám byla vyhodnocena i u bronzu ze sochy Jana Žižky z Trocnova, přestože kvality Viktorií ani Rudoarmějce materiál nedosahoval kvůli nerovnoměrnému rozmístění defektů (Obr. 12) a většímu množství nekovových fází (Obr. 13). Při srovnání s trigami je však defektů méně a dosahují menších rozměrů.

Nehomogenity v rozložení vad u Jana Žižky i u trig korespondují s místem odběru vzorku. Podle očekávání a ve shodě s literaturou vzorky pocházející z okolí porušeného bronzového pláště (Obr. 1,2) vykazují větší zastoupení defektů ve struktuře než studované vzorky z míst neporušených.

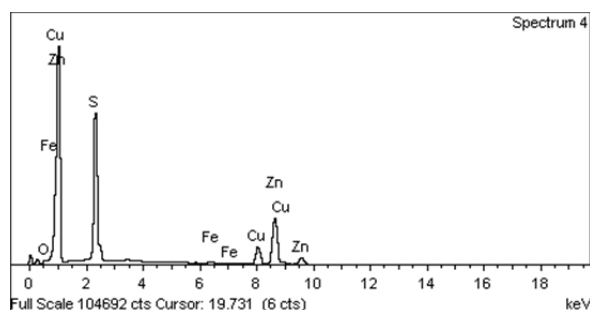


Obr. 12 – Nerovnoměrná distribuce vad v odlitku Jana Žižky z Trocnova

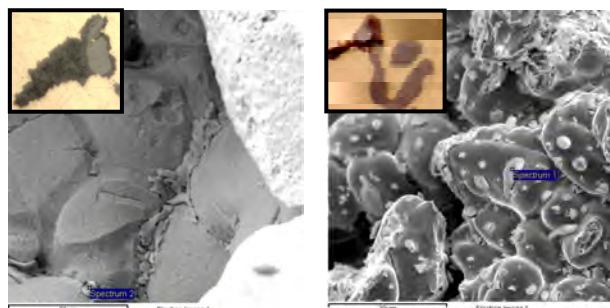
Nekovové fáze nalezené ve vzorcích měly dvojitý charakter. U rozměrných defektů se jednalo o stržené částice lící formy, jak dokládá jejich křemičitanová povaha z analýzy prvkového složení na SEM (Obr. 13). Menší částice přítomné ve všech vzorcích měly sulfidový charakter, převážně to byl sulfid zinečnatý (Obr. 14).



Obr. 13 – Zachycená částice lící formy ve vzorku Jana Žižky, křemičitanová povaha částice (prvková analýza na SEM)



Obr. 14 – Sulfidové částice na lomové ploše (prvková analýza na SEM) a její detail na výbrusu (nahore)



Obr. 15 – Částice olova na lomové ploše a její detail na výbrusu (nahore)

Ve struktuře byly nalezeny také částice olova (Obr. 15), jejichž množství odpovídalo prvkovému zastoupení z XRF analýzy, tedy nejvíce jich bylo nalezeno u Viktorií. Vzhledem k malým rozměrům byly nejlépe patrné stejně jako sulfidové částice na elektronovém mikroskopu, přesněji na lomových plochách přetržených vzorků. Sulfidy i olovo se totiž vylučují zpravidla v okolí dutin a vyplňují tak prázdný prostor.

ZÁVĚR

Jednotlivé bronzы vykazují značně proměnlivé složení, které je ovlivněno technologií výroby bronzů i samotných surovin v daném historickém období. Zvýšené obsahy zinku a olova na úkor mědi a cínu je možné vysvětlit nejen snahou zlepšit slévárenské vlastnosti, ale také snížit náklady na výrobu odlitku.

Byl potvrzen významný vliv přítomnosti strukturních defektů na mechanické vlastnosti bronzů. Přítomnost rozměrných defektů měla prokazatelně negativní dopad na hodnoty pevnosti, a souvisí tedy s narušením soudržnosti odlitku. Vliv chemického složení nebylo možné posoudit, neboť důsledky přítomnosti defektů v odlitku převážily nad změnami způsobenými chemickým složením.

Literatura

- [1] **Vojtěch, D.** *Kovové materiály*; 1st ed.; Vydavatelství VŠCHT: Praha, 2006.
- [2] **Grígerová, T.** *Zlívárnostvo neželezných kovů*, 1st ed.; ALFA: Bratislava, 1988.
- [3] **Cenek, M.; Jeníček, L.** *Nauka o materiálu I: Neželezné kovy*, 2nd ed.; Academia: Praha, 1973.
- [4] **Ustohal, V.** Měď a slitiny mědi pro odlitky. *Slévárství* **2001**, 49 (4).
- [5] **Krätschmer, I.; Odnevall Wallinder, I.; Leygraf, C.** The evolution of outdoor copper patina. *Corrosion Science* **2002**, 44 (3).
- [6] **Adam, M.; Děd, J.; Houska, I.** Restaurování bronzových sousoší trig z budovy Národního divadla. *Zprávy památkové péče* **2011**, 71 (2)Triga
- [7] **Houska, I.** *Restaurátorský průzkum jezdecké bronzové sochy J. Žižky, Národní památník Vítkov*; Praha, 2010.
- [8] **Houska, I.** *Restaurátorský průzkum soch Viktorií, bronzových hlavic, pylonů a mýtných domků z Čechova mostu v Praze*; Praha, 2012.
- [9] **Houska, I.** *Restaurátorský průzkum bronzové sochy Rudoarmějce, Brno-Koliště*; Praha, 2012.
- [10] Mechanické vlastnosti odlévaných slitin. www.spojeneslevarny.cz/dokumenty.php (accessed Aug 14, 5).