

Univerzita Pardubice

Fakulta restaurování

Restaurování a konzervace uměleckých a umělecko-řemeslných děl na
papírových, textilních a souvisejících podložkách

Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl

Knižné kovanie na väzbách z fondu benediktínskej knižnice v Broumove.

Vývoj a použitie na knižnej väzbe, problematika konzervovania a
reštaurovania.

BcA. Marianna Glušíková

Vedúci práce: Mgr. BcA. Radomír Slovík

Diplomová práce

2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **BcA. Marianna Glušíková**

Osobní číslo: **R15019**

Studijní program: **N8206 Výtvarná umění**

Studijní obor: **Restaurování a konzervace uměleckých a umělecko-řemeslných děl na papírových, textilních a souvisejících podložkách**

Název tématu: **Knižní kování na vazbách z fondu benediktínské knihovny v Broumově.
Vývoj a použití na knižní vazbě, problematika konzervace a restaurování.**

Zadávací katedra: **Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Teoretická část:

V úvodu své práce shrne studentka dosavadní poznatky ze studia kovových prvků na knihách, které získá z rešerše domácí literatury a pramenů. Pro ucelení problematiky bude další kapitolu věnovat terminologii knižního kování. Následující část práce bude zaměřená na popis kování z původních a dobových vazeb benediktinské knihovny, jež obsahuje vazby od gotiky až po 19. století. Studentka se zde bude opírat o výsledky svého vlastního historického průzkumu kování samotného. Při jejich popisu bude zohledňovat časové zařazení, umístění na vazbě, materiálové určení, tvar, způsob výzdoby, fixování. Tahle část práce bude doprovázena fotografickou a grafickou dokumentací.

Praktická část:

Pro větší propojení teorie se samotnou praxí konzervátora/restaurátora knih a knižních vazeb se bude studentka dále zabývat problematikou konzervace a restaurování knižního kování. Restaurování knižního kování a otázkám s ním spojenými nebyla doposud věnována adekvátní pozornost. K restaurování kovových prvků na vazbách knih není možné přistupovat tak jako k restaurování jiných užitkových předmětů z kovů. Studentka se v úvodní kapitole této části práce bude zabývat potřebností/nutností jiného přístupu.

Studentka provede vstupní průzkum fondu knihovny, který ji pomůže vytipovat objekty k podrobnějšímu zpracování. Při následném detailním průzkumu a popisu jednotlivých děl se bude prioritně zabývat užitím kovových materiálů pro výrobu knižního kování. Se zohledněním materiálové podstaty knižního kování (výsledky analýz prvkového složení kovových materiálů a fázového složení korozních produktů) na knihách z broumovské knihovny, shrne způsoby jejich restaurování.

Hlavní díl praktické části diplomové práce bude spočívat v ověření vybraných metod čištění na modelových vzorcích (historické objekty/kování). Bude sledována schopnost odstraňovat nečistoty a míra destruktivnosti/nedestruktivnosti zvolené metody.

Při zhodnocení účinnosti zásahu se bude rovněž zabývat otázkou, jakým způsobem může znečištění ovlivňovat vlastnosti podkladového materiálu (kovu) a jak narušuje umělecké hodnoty díla/vazby.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Jazyk zpracování diplomové práce: **Slovenština**

Seznam odborné literatury:

ADLER, G.: Handbuch Buchverschluss und Buchbeschlag. Reichert Verlag Wiesbaden 2010.

BOHATCOVÁ, M. a kol.: Česká kniha v proměnách staletí. Praha 1990.

ĐUROVIČ, M. a kol.: Restaurování a konzervování archiválií a knih. Praha 2002.

HAMANOVÁ, P.: Z dějin knižní vazby od nejstarších dob do konce XIX. stol. Praha 1959.

KOLEKTIV autorů: Konzervování a restaurování kovů. Ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin. Brno, 2011. ISBM 978-80-86611-38-9

LUŠKOVÁ, M.: Kování v knižní vazbě. Studentská práce IRKT o.p.s., svazek II. Litomyšl 2005

NUSKA, B.: Typologie českých renesančních vazeb. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964-65.

Scott, D. A.: Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation. Getty Publications 2002.

Selwyn, L.: Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional. Canadian Conservation Institute 2004.

SOJKOVÁ, K.: Kovové prvky v knižní vazbě, jejich vývoj, výroba, restaurování a konzervace. Pardubice, 2010. ISBN 978-80-7395-429-1.

VOIT, P.: Encyklopedie knihy knihtisk a příbuzné obory v 15. až 19. století. Praha 2008. ISBN 80-7277-312-7.

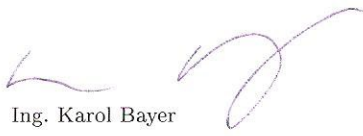
Vedoucí diplomové práce:

Mgr. Radomír Slovík

Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů

Datum zadání diplomové práce: **31. října 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **23. srpna 2017**


Ing. Karol Bayer
děkan

L.S.


Mgr. Radomír Slovík
vedoucí ateliéru

V Litomyšli dne 20. července 2017

Prehlasujem:

Túto prácu som vypracovala samostatne. Všetky literárne pramene a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som oboznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, najmä so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzatvorenie licenčnej zmluvy o užití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odstavce 1 autorského zákona a s tým, že pokiaľ dôjde k užitiu tejto práce mnou, alebo bude poskytnutá licencia o užití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

Súhlasím s prezenčným sprístupnením svojej práce v Univerzitní knihovně Univerzity Pardubice (Dislokované pracoviště - Fakulta restaurování, Litomyšl).

V Litomyšli dňa

BcA. Marianna Glušťíková

PodĎakovanie

Rada by som týmto poĎakovala všetkým osobám podieľajúcim sa na vzniku mojej diplomovej práce. Veľká vĎaka patrí vedúcemu práce Mgr. BcA. Radomírovi Slovikovi a garantovi práce Ing. Jiřímu Kmoškovi za pomoc a trpezlivosť pri konzultáciách a vykonaných analýzach.

Za pomoc s praktickou časťou práce rovnako ďakujem Ing. Alene Hurtovej a BcA. Pavlovi Mrovčovi.

Za podporu počas celého štúdia ďakujem svojej rodine a partnerovi.

Anotácia

Práca sa zaoberá prieskumom kovových prvkov na knižných väzbách z fondu benediktínskej knižnice v Broumove.

Teoretická časť sa v úvode na základe odbornej literatúry venuje doterajším poznatkom o kovoch a kovových prvkoch na knižnej väzbe. Rieši štruktúru a vlastnosti kovových materiálov, čo je nevyhnutný základ pre nasledujúce kapitoly tejto práce.

Praktická časť je venovaná typológii knižného kovania, kde práca zhŕňa výsledky podrobného prieskumu kovových prvkov z väzieb benediktínskej knižnice od gotiky až do pol. 20. storočia. Ďalšia časť práce sa venuje problematike konzervovania a reštaurovania knižného kovania. Na základe prieskumu kláštornej knižnice boli vyhotovené modelové vzorky, ktoré simulovali poškodenie kovových prvkov. Na týchto modelových vzorkách boli testované jednotlivé konzervačné a reštaurátorské zásahy. Súčasťou každej kapitoly je obrazová alebo fotografická dokumentácia.

Kľúčové slová:

Knižné kovanie, typológia, kov, zliatiny medi, mosadz, zliatina železa, oceľ, poškodenie, konzervovanie, reštaurovanie

Title:

Book fittings on bindings from the Benedictine Library in Broumov.

Development and use on book bindings, conservation and restoration issues.

Annotation

The thesis deals with the research of book fittings on bindings from the Benedictine Library in Broumov.

The theoretical part is based (in the introduction) on the literature which handles with metals and metallic elements (book fittings) on book binding. This part is focused on the structure and characteristics of metallic materials, which are the important and necessary base for the following chapters of this thesis.

The practical part is devoted to typology of book fittings, here are summarized results of a detailed survey of metal elements on bookbindings from the gothic to the mid-20th century stored in Benedictine library. Another part of the thesis deals with restoration and conservation of book fittings. Based on a survey of the monastic library, model samples were prepared to simulate the damage on metallic elements. Conservation interventions were tested on these model samples. Each chapter contains also the photo documentation.

Key words:

book fittings, typology, metal, copper alloy, brass, iron alloy, steel, damage, conservation, restoration

Obsah

Úvod	12
I Teoretická časť	13
1 História kovu	13
2 Úvod do kovových materiálov	16
2.1 Štruktúra kovových prvkov	17
2.1.1 Mikroštruktúra kovových materiálov	18
2.2 Vlastnosti kovových materiálov	20
2.2.1 Mechanické vlastnosti	20
2.2.2 Fyzikálne vlastnosti	20
3 Kovy využívané na výrobu knižného kovania	21
3.1 Železo	21
3.2 Meď	21
3.3 Zliatiny	22
3.4 Mosadze	22
3.4.1 Druhy mosadzí	23
3.5 Olovo	24
3.6 Cín	24
4 Poškodenie kovových prvkov	25
4.1 Druhy korózie	25
4.1.1 Typy nerovnomerných korózii	26
4.1.2 Poškodenie kovu chloridovými iónmi	28
4.1.3 Korózia medi a jej zliatin	28
4.1.4 Korózia železa	29
5 Konzervovanie a reštaurovanie kovu	30
5.1 Mechanické čistenie kovov	30
5.2 Chemické čistenie kovov	31
5.3 Stabilizácia kovov	32
5.4 Konzervovanie kovov	33
6 História a terminológia kovových prvkov na knižnej väzbe	35
6.1 Vývoj kovových prvkov	35

6.1.1 Spony	36
6.1.2 Puklice	39
6.1.3 Nárožné kovanie	39
II Praktická časť	42
7 Prieskum knižného kovania na väzbách benediktínskej knižnici v Broumove	42
7.1 Benediktínska knižnica	43
7.2 Spôsob uloženia knižných väzieb	45
7.3 Knižné kovanie na väzbách z fondu benediktínskej knižnici v Broumove	46
7.3.1 Gotické kovové prvky	48
7.3.1.1 Spony	48
7.3.1.2 Fixácia spony	57
7.3.1.3 Nárožné a stredové kovanie	60
7.3.1.4 Puklice	63
7.3.2 Renesančné kovové prvky	64
7.3.2.1 Spony	64
7.3.2.2 Fixácia spony	70
7.3.2.3 Nárožné a stredové kovanie	73
7.3.2.4 Puklice	75
7.3.3 Barokové kovové prvky	76
7.3.3.1 Spony	76
7.3.3.2 Fixácia spony	85
7.3.3.3 Nárožné kovanie	88
7.3.3.4 Puklice	89
7.3.4 Kovanie od poloviny 19. do poloviny 20. storočia	90
7.3.4.1 Spony	90
7.3.4.2 Nárožné kovanie	91
7.3.5 Poškodenie kovových prvkov	93
7.3.5.1 Poškodenie zliatin medi	95
7.3.5.2 Poškodenie zliatin železa	102
8 Reštaurovanie kovových prvkov	103
8.1 Použité materiály chemikálie a prístroje	103

8.2	Príprava modelových vzoriek	105
8.2.1	Príprava modelových vzoriek zo zliatiny medi	105
8.2.2	Príprava modelových vzoriek z ocele	105
8.3	Použité metódy čistenia u zliatin medi a ocele	106
8.4	Výsledky a diskusie	110
8.4.1	Čistenie zliatiny medi	110
8.4.2	Čistenie ocele	113
8.4.3	Stabilizácia zliatin medi	115
8.4.4	Stabilizácia ocele	115
8.4.5	Konzervovanie zliatin medi a ocele	116
	Záver	130
9	Zoznam použitej literatúry	133
10	Textová príloha	
10.1	Výsledky merania spektrofotometrom	
10.2	Katalóg poškodení knižného kovania a doporučené rešt. Zásahy	
10.3	Materiálový průzkum kování knižních vazeb – analýzy prvkového složení a identifikace korozních produktů	

Úvod

Vo svojej diplomovej sa zaoberám knižným kovaním na väzbách benediktínskej knižnice v Broumove. Diplomová práca sa nevenuje len vývoju knižného kovania, ale aj jeho možným poškodeniam, na čo nadväzuje problematika konzervovania a reštaurovania.

Teoretická časť diplomovej práce sa zaoberá doterajšími poznatkami o kovových materiáloch používaných na výrobu kovania, ich poškodeniu a následným metódam konzervovania a reštaurovania. V závere teoretickej časti sú zhrnuté poznatky o histórii a terminológii knižného kovania.

Praktická časť diplomovej práce pozostávala z fyzického prieskumu knižného kovania na väzbách z fondu benediktínskej knižnice v Broumove. Počas podrobného prieskumu boli skúmané kovové prvky od neskej gotiky do 1. polovice 19. storočia, výsledkom prieskumu je venovaná kapitola *Knižné kovanie na väzbách z fondu benediktínskej knižnici v Broumove*. Nasledujúca kapitola sa venuje poškodeniu kovových prvkov, kde sú uvedené najčastejšie poškodenia knižného kovania zo zliatin medi a železa. Na kapitolu o poškodení ďalej nadväzuje kapitola o problematike konzervovania a reštaurovania knižného kovania zo zliatin medi a železa. V tejto časti je pozornosť venovaná metódam čistenia, stabilizácie a záverečného konzervovania. Jednotlivé metódy boli otestované na modelových vzorkách s umelo vytvorenými koróznymi produktami, ktoré mali simulovať korózne poškodenie knižného kovania v benediktínskej knižnici.

V závere práce sa nachádzajú doporučené metódy čistenia, stabilizácie a konzervovania pre vybrané typy poškodenia knižného kovania.

Jednotlivé kapitoly diplomovej práce sú doplnené o podrobnú fotografickú a grafickú dokumentáciu.

I Teoretická časť

1 História kovu

Železo malo pre vývoj ľudstva veľký význam, čo trvá až do súčasnosti. Spočiatku ľudstvo využívalo prirodzene sa vyskytujúci kov v relatívne čistej podobe, ktorý bol opracovaný kamennými nástrojmi za studena.

V 13. storočí bolo známych sedem druhov kovu: zlato, meď, striebro, olovo, cín, železo a ortuť. V súčasnosti stúpol počet známych druhov kovov na 91.¹

Prvé používanie medi sa datuje od 7. tisícročia p. n. l. V tom čase bola meď využívaná v takej podobe, v akej bola nájdená. So spracovaním rúd sa začalo až v neskoršej dobe. Technika spracovávania medi tavením (liatie medi) prišla až v ďalších tisícročiach. Udáva sa, že na techniku tavenia medi a jej zliatin v rudách sa neprišlo cielene, ale prvé tavenie medi prebehlo počas vypaľovania keramiky.

Z dôvodu vyčerpania zdrojov sa prešlo k taveniu sulfidických rúd. Pre získanie čistého kovu z rudy bolo potrebné najskôr oddeliť nepotrebný materiál z horniny. Ten bol oddeľovaný drvením, preosiatím a následným umývaním. Výsledkom tohto procesu bolo získanie rudného koncentráту.² Tavenie prebiehalo tak, že sa pri pražení jednotlivé vrstvy rudy prekladali vrstvami dreveného uhlia a následne došlo k taveniu, pri ktorom bola získaná 95 % meď. Spočiatku sa do zliatin dostávali zo spracovaných rúd rozličné prímеси, alebo nečistoty, a tak dochádzalo k vzniku nových zliatin. Týmto spôsobom vznikla aj zliatina bronz, ktorá mohla obsahovať stopy arzénu, antimónu a olova.³

Čistá meď bola postupne nahradená zliatinami medi, kvôli lepším mechanickým vlastnostiam. Bronz, zliatina medi a cínu, alebo príležitostne olova, bola vyrábaná tavením už od roku 3000 p. n. l. v Mezopotámii.⁴ Táto zliatina bola najdôležitejším a najvyužívanejším kovom do roku 600 p. n. l. Využívala sa na dekoratívne prvky, v sochárstve a na výrobu zvončekov.⁵ Bronz je v porovnaní s čistou meďou pevnejší a ľahšie tavitelný, nakoľko je potrebná nižšia teplota tavenia. Ďalšou zliatinou medi je

¹ *The history of Metals: Copper*. <https://www.metaltek.com/sites/default/files/tekbuletin-october-2013.pdf> [online: 7.6.2017, 10:30]

<https://www.metaltek.com/sites/default/files/tekbuletin-october-2013.pdf> , 7.6.2017, 10:30).

² GOLDFRAIND, Sophie a kolektív. *Practical building conservation metals*. Burlington, VT: Ashagate, 2009. str. 6

³ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.322–323

⁴ Ibidem, str. 6-7

⁵ Ibidem, str. 294

mosadz, ktorej predchádzalo objavenie výroby zinku. Mosadz je zliatinou medi a zinku, alebo prípadne ďalších legujúcich prvkov.⁶

Počiatky kovu siahajú na územie Mezopotámie (dnešný Irán a Sýria), kde boli objavené železné predmety datované do 3 tisícročia.⁷

Podľa dochovaných železných predmetov v starých kultúrach Mezopotámie, ktoré sa objavujú veľmi zriedka a často v rozpadnutej podobe zasahuje vývoj železa do doby bronzovej a medenej. To znamená, že prvé objavy pochádzajú z obdobia 3000 p. n. l.

Medzi rokmi 1400–1200 p. n. l. bol mezopotámskymi kováčmi vyvinutý karbid železa známy tiež ako cementit. Je to železná a uhlíková zliatina, ktorá je vyrábaná zahrievaním, nie roztavením. Táto zliatina je podobná modernej oceli.⁸

Výroba železa začala napredovať na území grécka v 12–11 stor. p. n. l. po vyčerpaní dostupných ložísk medenej rudy. Železo bolo v tej dobe využívané na výrobu nástrojov a zbraní. V porovnaní s doposiaľ využívanou metódou liatia mäkkších kovov bolo spracovanie železa náročnejšie. Železo bolo potrebné opracovávať mechanicky, a to kovaním.

S väčším rozvojom železa a s novými prichádzajúcimi možnosťami tvarovania a spracovania tohto materiálu prichádza halštatská doba, tzv. staršia železná doba. Zatiaľ čo v strednej Európe prevládala doba halštatská, v antickom svete vznikali nové metódy spracovania železa. Antický svet sa zaslúžil o techniku kalenia oceli vodou alebo krvou a tukom barana. O dokonalejšie spracovanie železa sa zaslúžilo neskoršie laténske obdobie, tzv. mladšia doba železná. Laténsky remeselníci, ktorí výborne ovládali prácu so železom využívali k svojej práci polotovary v tvare tyčí, alebo bochníkov. Tento polotovar spracovávali za tepla a využívali plastického stvárnenia.⁹

Na tavenie železa boli používané tzv. dymové pece, alebo kusové pece (ang. *Bloomery furnace*). Jedná sa o najstaršie typy pecí na tavenie železa, tvorené jamou alebo komínom zo zeminy, hlíny, alebo kameňa. Pred samotným tavením bolo nutné železnú rudu najprv rozbiť na menšie kusy, aby sa odstránili nečistoty a vlhkosť. Takto pripravená ruda sa mohla zmiešať s aktívnym uhlím. Pec bola predhriata na najvyššiu možnú teplotu, kedy dochádzalo k spáleniu väčšej časti uhlia a zvyšná časť uhlia sa dostávala k rude.

⁶ GOLDFRAIND, Sophie a kolektív. *Practical building conservation metals*. Burlington, VT: Ashagate, 2009. str. 5–7

⁷ Ibidem str. 5–7

⁸ Ibidem str. 8

⁹ SEMERÁK, Gustav a Karel BOHMANN. *Umělecké kovářství a zámečnictví*. Praha: SNTL, 1977. str. 11–13

Počas tavenia železnej rudy bolo nutné zabrániť absorpcii veľkého množstva uhlíka, ktorý by mohol spôsobiť že kov by bol vytvrdený tak, až by nebol použiteľný.¹⁰

Technológia spracovania kovu výrazne napredovala. Spoznávali sa nové technológie na opracovanie kovu, ktorými boli tvarovanie, rezanie a spájanie. Výhoda kovov je, že môžu byť formované či tvarované rôznymi spôsobmi: tepaním, kovaním, odlievaním do blokov, valcované na plech, pretáňované, pretlačované zápustkami, obrábané strojom či elektroformované.¹¹

Po roztavení železa bola vybraná hrudka horúceho kovu z pece a následne bola formovaná na nárove pomocou kladiva. Tento proces je nazývaný tepanie. Opakovaným zahrievaním a tepaním bola docielená výroba železného plechu, tzv. tepaného železa, ktorý mal svoju charakteristickú štruktúru.

Odlievanie spočíva v roztavení kovového materiálu za potrebnej teploty. Po roztavení je kov nalievaný do formy, kde zostáva po dobu vychladnutia. Tradičnými metódami odlievania, ktoré pretrvávajú do súčasnosti, sú odlievanie do piesku (detailnejšie odliatky) a odlievanie do strateného vosku (náročnejší proces, využíva sa na výrobu dekoratívnych prvkov a umeleckých diel).

Kov sa stal dostupnejším materiálom a veľmi dôležitou súčasťou civilizácie. Výroba kovových prvkov sa stále zlepšovala. Keď boli kovové prvky či suroviny dostupnejšie, začali vznikať čoraz zložitejšie predmety. Začala sa rozvíjať doprava, poľnohospodárstvo, kde boli neoddeliteľnou súčasťou železné klnce, podkovy pre koňa, spony a veľa ďalších komponentov či predmetov. Kov sa využíval aj na výrobu drobných predmetov ako sú šperky, náradia, zbrane, reťaze a pod. Od 9. storočia sa začal kov využívať aj v knižnej väzbe. Z kovu bolo vyrábané kovanie majúce na knižnej väzbe v prvom rade ochrannú funkciu.

Počet zliatin výrazne zrástol v 1. polovici 19. storočia, kedy bol kov využívaný na rôzne účely. Udáva sa, že pre letecké účely boli využívané zložitejšie zliatiny, ktoré obsahovali desať až viac čistých kovov.¹²

¹⁰ GOLDFRAIND, Sophie a kolektív. *Practical building conservation metals*. Burlington, VT: Ashagate, 2009. str. 91–94

¹¹ Ibidem, str. 8

¹² Ibidem, str. 8–9

2 Úvod do kovových materiálov

Kovy sú nerasty získavané v prírode z kovových rúd. Čisté kovy nájdeme v prírode len zriedka, kedy sa jedná predovšetkým o vzácne, drahé kovy. Väčšie množstvo kovov sa v prírode nachádza vo forme oxidov, ťažšie kovy sa v prírode vyskytujú vo forme sulfidov (ortuť, olovo).¹³ Pre každý kovový materiál je základnou zložkou kovový prvok, ktorým môžu byť napr. železo, meď, hliník, zlato a pod. S výnimkou drahých kovov, nie je možné vyrobiť absolútne čistý kov. Preto je dôležité si uvedomiť, že po chemickej stránke zloženia sú všetky kovové materiály zliatinami.¹⁴

Zliatiny sú tvorené kombináciou jedného či viacerých kovových prvkov (napr. mosadz je zložená z medi a zinku), alebo môže byť zliatina tvorená kovom a iným nekovovým prvkom (napr. oceľ je kombináciou železa a uhlíka).¹⁵ Okrem hlavného kovu sa teda v zliatine nachádzajú aj iné sprievodné prvky, ktoré sú do zliatiny zámerne pridávané za účelom zlepšenia vlastností kovov. Tieto zámerne pridávané prvky, ktoré zlepšujú mechanické vlastnosti kovov, ako napr. pevnosť, tvrdosť, tvárnosť sa nazývajú legujúce prvky. Zliatiny ale nemusia obsahovať len zámerne pridávané prvky, súčasťou zliatiny môžu byť rovnako nečistoty z výroby. Tieto nečistoty môžu rovnako ovplyvniť mechanické vlastnosti kovov, ktoré nemusia byť pre kov prínosom.¹⁶

Kovy si môžeme rozdeliť do dvoch základných skupín a to na všeobecné kovy a drahé kovy, ktorými sú napr. platina, zlato a pod. Všeobecné kovy si môžeme ďalej rozdeliť na dve skupiny a to na železo a jeho zliatiny a kovy neželezné a ich zliatiny.¹⁷

Vo všeobecnosti je známe, že kovové prvky na nižších väzbách sú najčastejšie vyrábané zo zliatin železa a zliatin medi.

Prieskum v benediktínskej kláštornej knižnici v Broumove preukázal, že na výrobu kovových prvkov boli používané zliatiny všeobecných kovov. Najčastejšie sa jednalo o zliatiny železa a zliatiny medi. Z tohto dôvodu je diplomová práca venovaná predovšetkým zliatinám všeobecných kovov.

¹³ STEHLÍKOVÁ, Dana. *Emcyklopedie českého zlatnictví, stříbrnictví a klenotnictví*. Praha 2003. str. 252

¹⁴ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.104

¹⁵ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 7

¹⁶ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.104, VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str. 11

¹⁷ STEHLÍKOVÁ, Dana. *Emcyklopedie českého zlatnictví, stříbrnictví a klenotnictví*. Praha 2003. str. 252

2.1 Štruktúra kovových prvkov

Štruktúra nám definuje usporiadanie stavebných jednotiek materiálu v priestore. Znalosť štruktúry kovových prvkov nám môže pomôcť bližšie špecifikovať základné poznatky o vnútornej stavbe kovu a jeho vlastnostiach.

Štruktúru kovových materiálov môžeme skúmať napríklad pomocou röntgenovej difrakčnej analýzy, pomocou ktorej sme schopní podrobnejšie skúmať stavebné jednotky kovu (atómy). Najčastejšie sú atómy kovu pravidelne usporiadané v priestore. Tento spôsob usporiadania atómov sa nazýva kryštalová štruktúra. Kryštály kovu sú pravidelne usporiadané a vytvárajú tak opakované vzory atómov, ktoré popisujeme ako kryštalová mriežka. Veľmi zriedkavo sa u kovov môžeme stretnúť s amorfným teda s nepravidelným usporiadaním atómov.¹⁸

V kovových materiáloch sa stretávame s tromi najčastejšími typmi kryštalových štruktúr. Hexagonálna najtesnejšie usporiadaná štruktúra, ktorej elementárna bunka má tvar hranolu s podstavou kosoštvorca, sa vyskytuje u prvkov ako zinok, kadmium atď. Druhým typom kryštalovej štruktúry je kubická plošne centrovaná, ktorá má elementárnu bunku v tvare kocky, pričom atómy má umiestnené vo vrchoch a v stredoch všetkých stien. Táto štruktúra je charakteristická napr. pre hliník, meď, zlato a pod. Posledným zo základných typov kryštalovej štruktúry je kubická priestorovo usporiadaná štruktúra, ktorá má tvar kocky a atómy sú umiestnené vo vrchoch a priesečníkoch telesových uhlopriečok. Štruktúra sa vyskytuje u prvkov alfa-železo, molybdén, chróm a pod. Kubická priestorovo usporiadaná štruktúra má v porovnaní s ostatnými typmi štruktúry nižšie zaplnenie atómami.¹⁹

V skutočnosti nie sú atómy v kryštalickej mriežke ideálne usporiadané. V kovových materiáloch sa vždy nachádzajú poruchy kryštalovej štruktúry kovov, ktoré majú dopad na ich vlastnosti. Medzi poruchy kryštalovej štruktúry patrí vakancia intersticiál prímesí, substitúcia, dislokácia.

¹⁸ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.104–105

¹⁹ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str. 12–14

2.1.1 Mikroštruktúra kovových materiálov

Ďalšou metódou skúmania kovových materiálov je skúmanie štruktúry pod svetelným alebo elektrónovým mikroskopom. Hovoríme tu o skúmaní tzv. mikroštruktúry materiálov. Náuka skúmajúca mikroštruktúru kovových prvkov a ich zliatin sa nazýva metalografia. Táto metóda nám umožňuje pozorovať väčšie stavebné jednotky kovu a to zrná a fázy. Jedná sa o útvary, ktoré sa skladajú z väčšieho množstva atómov. Fyzikálne a mechanické vlastnosti kovov sú ovplyvňované práve veľkosťou a tvarom zrn, ktoré tvoria štruktúru kovov.²⁰ Zrná viditeľné pod mikroskopom „*Vznikají již při tuhnutí kovu, protože kov vždy začíná tuhnout na více místech a jednotlivé krystaly rostou až do okamžiku, kde se vzájemně spojí.*“²¹

Následným opracovaním kovu, napr. lisovaním, ohýbaním, tepaním sa tvar zrn mení. Keď je kov spracovávaný za studena, napríklad valcovaním, dochádza k predĺženiu štruktúry v smere práce, pričom sa v kovovom materiáli vytvára vnútorné napätie, kedy sa kov stáva ťažším a stráca svoju tvárnosť. Opätovným ohrevom kovu tzv. žiňaním, za použitia dostatočne vysokej teploty dochádza k uvoľneniu vnútorného napätia kovového materiálu. Vtedy sa štruktúra kovov vracia do rovnomernejšieho tvaru a obnovia sa tak mechanické vlastnosti kovov. Kovy sa stávajú opäť mäkšie a tvárnejšie, dochádza k tzv. rekryštalizácii kryštalickej štruktúry.²² Rovnako tak vieme ovplyvniť veľkosť zrn, a to pomocou tepla či doby zohrievania kovového materiálu. Veľkosť zrn výrazne ovplyvňuje mechanické vlastnosti kovov. Materiál, ktorý má zrná jemnejšie, menšie je oveľa tvrdší ako ten, ktorý má zrna väčšie.

Pod mikroskopom môžeme rovnako sledovať poškodenie kovových materiálov ako napr. mikrotrhliny, póry a iné.

Fázové zloženie kovových materiálov je jedným zo základných parametrov mikroštruktúry. Ako je vyššie v texte uvádzané, absolútne čistý kov nie je možné vyrobiť, preto sa jedná o zliatiny s väčším alebo menším množstvom legujúcich prvkov a nečistôt. Dôležitým údajom je pre nás je pomer základného kovu a legujúcich prvkov v zliatine. V nízkom zastúpení legujúcich prvkov v zliatine sa prvok rozpustí v základnom kove v tuhom stave za vzniku tuhého roztoku (označenie α). Kryštalová štruktúra tuhého

²⁰ STUART, Barbara. *Analytical techniques in materials conservation*. Chichester: John Wiley 2007. str.38
KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.109

²¹ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str. 15

²² SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 9

roztoku sa zhoduje so štruktúrou základného kovu. Pri väčšom zastúpení legujúcich prvkov (nad maximálnu rozpustnosť v kove) sa po stuhnutí zliatiny nadbytočné množstvo legujúcich prvkov objaví ako nová fáza. Tým pádom sa okrem stuhnutého roztoku α objavujú ďalšie fázy.

Častejšie vznikajú „zlúčeniny“ základného kovu s legujúcim prvkom, tzv. intermediálna fáza (napr. karbid železa, ktorý je súčasťou štruktúry ocele). Keď je ako legujúci prvok použitý kov, vznikajú tzv. intermetalické fázy. Odlišné vlastnosti intermediálnych fáz, v porovnaní so základným kovom, ovplyvňujú vlastnosti zliatin.²³

²³ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.109–110

²³ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str.14–16

2.2 Vlastnosti kovových materiálov

2.2.1 Mechanické vlastnosti

Jednou zo základných mechanických vlastností kovov je tvárnosť (plasticita). Kovy sú často vystavené namáhaniu a deformácii, ako napr. ťahu, tlaku, ohybu a pod. Medzi mechanické vlastnosti, ktoré bližšie špecifikujú plasticitu kovových materiálov, patrí pevnosť, tvrdosť a pružnosť.

Pevnosť označuje odpor, ktorý je potrebné použiť pre narušenie celistvosti kovového materiálu. Skúšky sú vykonávané ťahom, tlakom a rázom. Najdôležitejšia je trhacia skúška, vykonávaná pomocou trhacieho stroja. Materiál je naťahovaný postupne zvyšujúcou sa silou ťahu. Skúška je vykonávaná až do okamihu pretrhnutia skúšobného vzorku. Priebeh a výsledky sú následne zaznačované v tzv. ťahovom diagrame.

Ťažnosť zaznamenáva trvalú deformáciu po preťažení skúšobného vzorku.²⁴

Tvrdosť je definovaná ako odpor proti deformácii, alebo ako odpor proti prenikaniu iného telesa.²⁵

2.2.2 Fyzikálne vlastnosti

Vo všeobecnosti sú kovy známe ako dobré vodiče elektriny a tepla. V súčasnosti sa ako elektrické a tepelné vodiče najčastejšie využíva meď a hliník. Optické vlastnosti kovov skúmajú odrazovú schopnosť svetla, kovový lesk a nepriepustnosť svetla s výnimkou tenkých kovových fólií, ktoré svetlo prepúšťajú. Kovy sa vyznačujú aj svojimi magnetickými vlastnosťami, ktoré boli prínosom pre civilizáciu. Magnetické vlastnosti kovov zistíme až po vložení kovu do magnetického poľa. Medzi najvýznamnejšie feromagnetické kovy patria železo, kobalt a nikel.²⁶

²⁴ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.118–119

²⁵ Ibidem, str. 120

²⁶ Ibidem, str. 127

3 Kovy využívané na výrobu knižného kovania

3.1 Železo

Železo je šiestym najväčším prvkom nášho vesmíru a štvrtou najrozšírenejšou hmotou v zemskej kôre. V prírode sa železo v čistej podobe nevyskytuje, až na výnimku meteoritov, ktoré dopadli na zem. Železný meteorit tzv. siderit (gréč. Sideros – železo) je zložený prevažne zo železa a prímеси niklu, kobaltu a ďalších prvkov. Všetky prirodzené železá nájdené v prírode sú zliatinou železa a niklu.²⁷ Železo je získavané prvometalurgickou výrobou prevažne z oxidických alebo uhličitanových rúd. (hematit – oxidy, magnetit – oxidy, limonit – oxidy, siderit – nitráty, karbonáty, boráty).

Čisté železo je lesklý a veľmi mäkký kov strieborno-bielej farby, ktorý sa vyznačuje dobrou tvárnosťou, ale pomerne nízkou pevnosťou. Železo má vysokú teplotu topenia (1539 °C) a varu. Je magnetické pri izbovej teplote, ale stáva sa nemagnetické, ak sa teplota zvýši nad 900 °C.²⁸ Proces tavenia železa spočíva v tavení železnej rudy, ktorá sa redukciou premení na železo.

Železo sa vyskytuje vo forme zliatin v kombinácii s ďalšími legujúcimi prvkami. Najčastejšie sa vyskytujú zliatiny s obsahom železa a uhlíka. Uhlík je najvýznamnejším prvkom pridávaným do zliatin železa za účelom zlepšenia vlastností. V zliatine železa sa uhlík mení na karbid železa Fe_3C . Železá s obsahom uhlíka do 2,14 % sú dnes označované ako oceľ.²⁹

3.2 Meď

Meď je jeden z kovov, ktorý sa vzácné vyskytuje v prírode vo svojej čistej podobe. Dnes je meď získavaná skôr zo sulfidických medených rúd (napr. bornit – medená ruda, chalkopyrit, covellit, chalkosin) a to tavením, či redukciou.

Meď je relatívne mäkká, kujná, dobre tvárna s vysokou tepelnou a elektrickou vodivosťou. Čistá meď sa vyznačuje červenkastým, niekedy ružovkastým sfarbením. Pôvodné sfarbenie medi sa môže oxidáciou meniť na hnedo-čierny odtieň (viac v kapitole

²⁷ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 89

²⁸ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 89–91

²⁹ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str.17–20

poškodenie). Nevyznačuje sa žiadnymi magnetickými vlastnosťami a jej teplota topenia je 1083 °C.³⁰

Meď môže byť spracovávaná za studena, alebo môže byť zváraná, či spájkovaná. Zváranie medi je veľmi náročné a vyžaduje si špeciálne zázemie a technológiu. Pretože čistá meď je veľmi mäkká a krehká, býva legovaná s inými prvkami, aby sa dosiahlo lepších mechanických vlastností. Pridaním zinku do medi vzniká mosadz a pridaním cínu do medi vzniká bronz.³¹

3.3 Zliatiny

Čisté kovy sú často príliš jemné, krehké, a oveľa viac náchylnejšie na koróziu. Zmiešaním jedného či viacerých čistých kovových prvkov vzniká odolnejší materiál s lepšími fyzikálnymi a mechanickými vlastnosťami. Základná charakteristika kovu sa však nemôže výrazne meniť od základného kovu. Niektoré vlastnosti ako napr. pevnosť v ťahu sa často výrazne zlepšujú. Zmenou množstva jednotlivých kovov sa môžu zliatiny upraviť tak, aby boli vyhovujúce pre akúkoľvek prácu.³²

3.4 Mosadze

Meď môže byť využívaná vo svojej čistej podobe a rovnako tak v podobe zliatin, kedy je meď legovaná na mosadz alebo bronz. Tieto zliatiny majú v porovnaní s čistou meďou lepšie, vhodnejšie mechanické vlastnosti.

Mosadz je zliatina medi a zinku. V mosadziach sa zinok vyskytuje v zastúpení maximálne do 45 %. Súčasťou zliatiny môžu byť ďalšie legujúce prvky, ktorými sú napr. kremík, olovo, hliník, mangán, nikel. Zo zvyšujúcim sa obsahom zinku sa zvyšuje pevnosť a tvrdosť mosadze a to znamená, že vlastnosti tejto zliatiny závisia od pomeru jednotlivých prvkov. Mosadz sa vyznačuje ľahkou opracovateľnosťou a jednoduchým spracovaním kovov do rôznych tvarov pri zachovaní vysokej pevnosti. Mosadz má nízku teplotu topenia (nižšiu než čistá meď), čo umožňuje ľahké odlievanie. Pre odlievanie sú vhodnejšie

³⁰ GOLDFRAIND, Sophie a kolektív. *Practical building conservation metals*. Burlington, VT: Ashagate, 2009. str. 289

³¹ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 51–52

³² GOLDFRAIND, Sophie a kolektív. *Practical building conservation metals*. Burlington, VT: Ashagate, 2009. str. 8

mosadze z vyšším obsahom zinku. Mosadze s nižším obsahom zinku sú zase vhodné na spracovanie za studena, zváranie a spájkovanie.³³

Farba mosadze sa mení v závislosti na obsahu zinku, preto sa môžeme stretnúť s mosadzou sfarbenou do červena alebo do žltá. Mosadze sfarbené do žltá sú zliatiny, ktoré sa vyznačujú s najvyšším obsahom zinku.³⁴

3.4.1 Druhy mosadzí:

○ *Tombaky*

Zliatiny obsahujúce 15 – 20 % zinku, boli v Európe v 18. storočí často využívané ako lacná náhrada zlata. Zliatiny sa vyznačovali farbou podobnou sfarbeniu zlata. Táto zliatina bola v porovnaní so zlatom ľahšie dostupná a spracovateľná, preto sa využívala pre imitáciu zlatých šperkov, tabatierok, hodínok a pod. Zliatiny zlatej farby boli v 18. storočí nazývané Tombac.³⁵

○ *Alpaka – pakfong*

Alpaka je zliatina, ktorá bola kvôli jej striebristému sfarbeniu využívaná na imitáciu striebra. Je to zliatina medi, zinku (21 %) a niklu (14 %). Tzv. niklové mosadze sa vyznačujú výbornou koróznou odolnosťou.³⁶

○ *Mosadze 19. stor. až po súčasnosť*

V 19. storočí sa kvôli zlepšeniu mechanických vlastností, a tak ľahšej obrátiteľnosti mosadzí, do zliatin začalo pridávať nepatrné množstvo olova v zastúpení max. 3 %. Ďalším typom vylepšených mosadzí používaných až do 2. svetovej vojny sú tzv. cínové mosadze. Zliatiny obsahujú viac ako 15 % zinku a 1 % cínu. Tieto zliatiny sú odolnejšie proti odzinkovaniu mosadzí. V súčasnosti sa do cínovej mosadze pridáva nepatrné

³³ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str.33

³⁴ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 54

³⁵ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str.33

³⁶ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 54–55

³⁶ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.432–434

množstvo arzenu, antimónu alebo fosfátu v zastúpení 0,05 – 0,1 hm. %. Do mosadzí sú pridávané za účelom zvýšenia odolnosti proti korózii.³⁷

3.5 Olovo

Olovo sa len veľmi výnimočne vyskytuje vo svojej čistej podobe, preto sú hlavným zdrojom tohto kovu olovnaté rudy. Olovo sa najčastejšie vyrába oxidáciou galenitu (olovnatá ruda) a jeho následnou redukciou v šachtovej peci. Olovo je mäkký, lesklý, temperovaný, ťažký kov s nízkym bodom tavenia. Vyznačuje sa svojím modrastým sfarbením. Na vzduchu olovo rýchlo podlieha oxidácii, čo spôsobuje stratu lesku a zmenu jeho farebnosti. Preto sa stretávame u olova skôr s tmavošedým sfarbením.³⁸

Olovo je kvôli jeho nízkej tvrdosti a pevnosti vo svojej čistej podobe využívané veľmi zriedkavo. Pre zlepšenie vlastností je olovo legované antimónom, cínom, alebo vápnikom. Zliatiny olova s obsahom 25 % antimónu sa nazývajú tzv. tvrdé olová.³⁹

3.6 Cín

Cín je veľmi mäkký, tvárny, lesklý kov striebornej farby. Vyznačuje sa veľmi dobrou stálosťou na vzduchu a vo vode. Ako aj u predošlých spomínaných kovoch je aj cín získavaný z rudy (kasiterit). Vyskytuje sa aj vo forme zliatin (cín a olovo), ktoré tvoria základ mäkkých spájok.⁴⁰

³⁷ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 54–55

³⁸ GOLDFRAIND, Sophie a kolektív. *Practical building conservation metals*. Burlington, VT: Ashagate, 2009. str. 256–257

³⁹ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str. 35–36

⁴⁰ Ibidem, str. 38

4 Poškodenie kovových prvkov

Pred kapitolou reštaurovania kovu je dôležité, aby sme si zhrnuli možné poškodenia kovových prvkov. Vzhľadom k prieskumu knižného kovania v benediktínskej knižnici je poškodenie kovových prvkov zamerané na vnútorné prostredie.

Poškodenie kovových prvkov môže byť zapríčinené vnútornými alebo vonkajšími faktormi. Vnútorné faktory si kov nesie už zo samotnej výroby. Kvalita materiálu je závislá na kvalite a zložení použitých vstupných surovín. Ako už z predchádzajúcej kapitoly vieme, kov sa len výnimočne vyskytuje v čistej podobe. Z dôvodu zlepšenia jeho vlastností je kov zámerne legovaný s ďalšími kovmi či nekovmi. Je dôležité si uvedomiť, že často sa môžu v zliatinách objavovať aj nežiadúce prvky, ktoré môžeme nazvať nečistotami. Medzi vonkajšie faktory, ktoré môžu zapríčiniť poškodenie kovových prvkov patrí teplota, vlhkosť, či prachové znečistenie. Vonkajšie a vnútorné faktory sa navzájom ovplyvňujú a často tak môže dochádzať k nežiadúcim poškodeniam. Poškodenie kovových prvkov často súvisí s nevhodnými podmienkami uloženia. Medzi najčastejšie poškodenie tohto materiálu patrí korózia.

4.1 Druhy korózie

Koróziu môžeme definovať ako: „*Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí, vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami.*“⁴¹ Kovové prvky sú vystavené vonkajšiemu prostrediu, v ktorom korodujú. Korózia sa prejavuje úbytkom materiálu a tvorbou korózných produktov, ktoré sú často viditeľné voľným okom na povrchu materiálu. Dochádza k zhoršeniu mechanických vlastností kovov, mení sa ich vzhľad (neplní estetickú funkciu), pevnosť, čo môže viesť k strate funkčnosti. Na povrchu kovu sa usadzujú zlúčeniny, ktoré sa tvoria reakciou s okolitým prostredím. Tieto zlúčeniny prilnú na povrchu kovu a vzniká tzv. patina, ktorá môže vzniknúť prirodzene alebo umelo. Prirodzená patina sa tvorí na povrchu kovu aj niekoľko rokov, obsahuje rôzne korózne produkty, ako aj prach, sadze a pod. Patina však môže mať aj ochrannú funkciu a môže chrániť materiál pred ďalším koróznym napadnutím. Jedná sa o tzv. pasívnu vrstvu, ktorá je veľmi tenká (1–10 nm) a preto nie je pozorovateľná voľným okom. V prípade kompletného odstránenia tejto pasívnej vrstvy

⁴¹ NOVÁK, Pavel. *Konzervování a restaurování kovů: ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin*. Vyd. 1. Brno: Technické muzeum v Brně - Metodické centrum konzervace, 2011. Str. 136

dochádza k rýchlej rovnomernej korózii kovu, pri lokálnom odstránení dochádza k nerovnomernej korózii.⁴²

Koróziu môžeme v prvom rade špecifikovať podľa prostredia v ktorom bol materiál vystavený. Najčastejšie sa u knižných väzieb stretávame s atmosférickou koróziou, ktorú môžeme bližšie špecifikovať ako koróziu vo vodných roztokoch (vzduch obsahujúci vlhkosť) a koróziu v plynch (kyslík). Ďalej si koróziu môžeme rozdeliť na rovnomernú a nerovnomernú. Je veľmi dôležité poznať rýchlosť deju korózie. Pri rovnomernej korózii prebieha dej približne rovnakou rýchlosťou. Značne ohrozujúca pre materiál je však nerovnomerná korózia, kedy dej prebieha veľmi rýchlo len v danom mieste a môže spôsobiť výrazne poškodenie až rozpad materiálu.⁴³

4.1.1 Typy nerovnomerných korózií:

- *Galvanický článok*

Galvanický článok vzniká medzi dvomi elektricky vodivými kovmi rôznej ušľachtilosti (napr. fixácia mosadznej spony železnými nitmi) v prostredí, kde môže dôjsť k vodivému spojeniu týchto dvoch kovov. V prípade vzniku galvanického článku sa urýchli korózia na menej ušľachtilejšom kove (mosadz – železo = železo). Galvanický článok, môže byť rovnako nazývaný bimetalický článok, kedy prebieha reakcia medzi dvomi kovmi.⁴⁴

- *Bodová korózia*

Bodová korózia sa prejavuje hlbokými jamkami v povrchu kovu, čo je spôsobené lokálnym koróznym napadnutím. Tento typ korózie sa vyskytuje na kovoch s pasívnou vrstvou, ktorými sú hlavne koróziivdorné ocele, zliatiny hliníku, ale výnimku netvorí ani železo a meď. K poškodeniu dochádza v miestach narušenia pasívnej vrstvy, ktorá kov chráni.⁴⁵

⁴² VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str.171

⁴³ SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 19–20

⁴⁴ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str.171–172

⁴⁵ Ibidem, str.174

⁵ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.162

- *Štrbinová korózia*

Ako z názvu vyplýva, štrbinová korózia sa vyskytuje v mieste štrbín, alebo medzi dvomi kovovými povrchmi (úzke priestory, medzi maticou a skrutkou, v drobnej trhline a pod.). Princíp štrbinovej korózie spočíva v tom, že vo vnútri štrbiny sa vyskytuje menšie množstvo elektrolytu, ako na vonkajšej časti štrbiny. V okolí štrbiny dochádza pôsobením korózných reakcií k zvýšeniu koncentracii chloridových iónov a zníži sa pH. To spôsobí, že v štrbine sa korózia vytvorí rýchlejšie ako v jej okolí.⁴⁶

- *Medzikryštálová korózia*

Medzikryštálová korózia rovnako ako bodová korózia napadá najčastejšie koróziivdzorné ocele a zliatiny hliníku. K tejto korózii dochádza v prípade zahriatia ocele na určitú teplotu, kedy dôjde ku scitliveniu pasívnej vrstvy. „*Na hranicih zrn precipitujú častice karbidu chromu, čímž se okolní kov ochuzuje o chrom. Pasivní vrstva v blízkosti hranic zrn ztrácí svůj ochranný účinek a dochází zde k rychlému koroznímu napadení.*“⁴⁷

- *Korózne praskanie*

Kovové prvky s vyskytujúcimi sa defektami môžu veľmi ľahko podľahnúť koróznemu praskaniu. Nevhodnými podmienkami uloženia môže dôjsť ku koróznemu napadnutiu, kedy v prípade defektov nastáva korózne praskanie.⁴⁸

- *Selektívna korózia*

Jedná sa o napadnutie jedného prvku v zliatine, ktorý môže byť po napadnutí korózie odstránený. Ako príklad nám poslúžia mosadze, kde môže dôjsť k tzv. odzinkovaniu mosadze. Na odzinkovanie sú náchylné predovšetkým mosadze s obsahom zinku vyšším ako 15 %.⁴⁹

⁴⁶ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.162

⁴⁶ VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010. str.175–176

⁴⁷ Ibidem, str. 176

⁴⁸ Ibidem, str. 176

⁴⁹ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.166–168

4.1.2 Poškodenie kovu chloridovými iónmi

Častou príčinou korózie kovu je kontaminácia materiálu chloridovými iónmi. Zdrojom tohto poškodenia môžu byť okolité materiály, s ktorými je daný kov v kontakte alebo v tesnej blízkosti. Ďalším možným zdrojom môže byť ľudský pot (chlorid sodný), ktorý sa na kov prenáša dotykom holými rukami. Takýto dotyk môže mať následky v podobe odtlačku, ktorý môže byť odkopírovaný koróziou.⁵⁰

4.1.3 Korózia medi a jej zliatin

Nevhodnými podmienkami uloženia (vlhkosť, prach, nevhodné pH prostredia), dochádza k vzniku rôznych korózií. Korózne produkty sa líšia chemickým zložením a na zliatinách sa prejavujú zeleným až modrým sfarbením. Podľa sfarbenia korózie nie sme schopní identifikovať korózne produkty, nakoľko sfarbenie môže byť ovplyvnené ďalšími faktormi (prostredím). Ako je už spomínané, meď sa vyznačuje svojím červenkastým sfarbením. Pri vystavení medi alebo jej zliatin čistej atmosfére (pri izbovej teplote) meď oxiduje a na povrchu kovu sa tvorí ochranná vrstva oxidu meďnatého (kupritu), prejavujúca sa hnedým až čiernym sfarbením. Tvorba koróznej vrstvy je spočiatku veľmi rýchla, ale vo výsledku sa jedná len o tenkú vrstvičku korózie, nakoľko rýchlosť korózie klesá. Ďalšou reakciou na vzduchu sa na povrchu materiálu vytvára zelená medená patina tzv. medienka.⁵¹

Ďalším veľmi častým zdrojom korózie môžu byť otlaky prstov (napr. pri zatváraní otváraní spony na väzbe). Tie kontaminujú povrch kovu (sulfidmi, chloridmi) a za zvýšenej vlhkosti vo vzduchu vznikajú korózne produkty prejavujúce sa tmavými či zelenými škvrnami.⁵²

Iným spúšťačom korózie môžu byť aj prchavé organické kyseliny, ktorých zdrojom sú produkty z dreva (v knižnici to môžu byť napr. drevené regály), alebo nátery stavebných materiálov. Z týchto materiálov sa môžu uvoľňovať prchavé látky spôsobujúce koróziu na

⁵⁰ SELWYN, L. *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 39

⁵¹ SELWYN, L. *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 62

⁵² KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str. 438-439

zliatinách medi. V literatúre je zaznamenané, že kyselina octová alebo kyselina mravčia môže spôsobovať na zliatinách medi biele, zelené a modro-zelené korózne produkty⁵³

4.1.4 Korózia železa

Železo sa vyznačuje veľmi nízkou koróznou odolnosťou voči vysokej vlhkosti. Povrch železa je v čistom vnútornom prostredí pokrytý slabou vrstvičkou oxidu, kedy je stabilné do relatívnej vlhkosti približne 65 %. Keď relatívna vlhkosť vzduchu prekročí 65 %, začnú sa na povrchu kovu vytvárať korózne produkty oranžového sfarbenia. Je preukázané, že železo je v čistom vnútornom prostredí stabilné a pokryté tenkou vrstvou oxidu, ktorá má ochrannú funkciu. Do kovového materiálu sa však môže dostať vlhkosť prostredníctvom nečistôt, ktorými sú napr. prach, soli a iné znečisťujúce látky. Tieto látky majú hygroskopický charakter a preto by mohlo dôjsť k absorpcii vody a následnému spusteniu koróznej reakcie, ktorá by železo pokryla koróznymi produktmi.⁵⁴

Rovnako ako u medi, ďalším možným rizikom pre vznik korózie sú chloridové ióny, ktorých zdrojom sú soli zo vzduchu, z potu človeka či chloridy obsiahnuté v okolitých materiáloch.

⁵³ SELWYN, L. *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004. str. 62

⁵⁴ Ibidem, str. 100–104

⁵⁴ SCOTT, D.A. *Iron and steel in art: corrosion, colorants, conservation*. London Archetype Publications, 2009.

5 Konzervovanie a reštaurovanie kovu

Prvým najdôležitejším krokom pred akýmkoľvek zásahom do kovových prvkov je vytvorenie podrobnej písomnej a fotografickej dokumentácie, ktorá by mala čo najpresnejšie zachytávať stav pred konzervovaním alebo reštaurovaním objektu.

Po podrobnej dokumentácii je potrebné zvážiť možnosť a nutnosť zásahu a rovnako tak zhodnotiť potrebu demontovania kovových prvkov z knižnej väzby. V prípade nutnosti je potreba vykonávať demontáž s čo najväčšou opatrnosťou, aby nedošlo k poškodeniu kovových prvkov alebo okolitých materiálov (useň, drevo, textil, knihárska lepenka a pod).

5.1 Mechanické čistenie kovov

Na mechanické čistenie sa používajú nástroje ako oceľová kefka, silikónová kefka, jemná oceľová vata, alebo sklenené vlákno. Ponúkajú sa nám aj ďalšie možnosti, ktoré si však vyžadujú špeciálne vybavenie. Patrí sem metóda abrazívneho čistenia tzv. tryskanie alebo modernejšia metóda čistenia laserom.

○ *Tryskanie*

Metóda tryskania spočíva v uvedení abrazíva pomocou tlaku do pohybu. Kovové prvky sa čistia v tryskacích kabínkach pomocou tryskacích pištolí. Pri metóde tryskania záleží na voľbe vhodného abrazíva, tlaku tryskania a uhlu tryskania. Rovnako si táto metóda vyžaduje značné skúsenosti, aby došlo k zjednoteniu kovového povrchu.

Na čistenie sa používajú rôzne druhy abrazíva, ktoré sa skladajú z malých čiastočiek materiálu a je ich možné medzi sebou kombinovať. Bežnými používanými abrazívami pre meď a jej zliatiny sú sklenená balotína, mleté orechové škrupinky a u železa a jeho zliatin korund, sklenená balotína. Abrazívum si volíme podľa jeho tvrdosti a typu materiálu, ktorý bude čistený.⁵⁵

○ *Laserové čistenie*

Jedná sa o pomerne mladú metódu čistenia kovov, ktorá si vyžaduje náročne technické vybavenie. Čistenie je vykonávané pomocou laserového lúču s vysokou energiou. Rýchly, krátkodobý nárast teplôt na povrchu kovového materiálu spôsobí premenu krusty do stavu plazmy, ktorá je v zapätí ochladená. Krusta je pomocou

⁵⁵ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str. 62–64, 413–414, 452

laserového lúču narušovaná, čo spôsobí jej oddelenie od kovového povrchu. Čistenie laserom sa uvádza ako veľmi šetrný proces vhodný na odstraňovanie organických a kovových povlakov.⁵⁶

5.2 Chemické čistenie kovov

Pri čistení chemickými roztokmi dochádza k omytiu časti nečistôt, alebo k ich zmäkčeniu či nabotnaniu. Nabotnané nečistoty sa následne odstránia pôsobením roztoku alebo mechanickým zásahom. Je dôležité zvoliť správny roztok, ktorý je schopný odstrániť nečistoty, ale nepoškodiť čistený materiál.

○ *Chelaton III*⁵⁷

Vodný roztok Chelatonu III⁵⁸ sa používa na čistenie silne skorodovaných mosadzných prvkov v koncentrácii 5 – 10 %. Počas čistenia dochádza k šetrnému odstráneniu červenej vrstvy – oxidu meďnatého. Proces čistenia je veľmi pomalý a preto je možné jeho účinnosť zvýšiť zahriatím roztoku na teplotu 60 °C, mechanickým čistením pomocou silonových kefiek. Celý proces čistenia je nutné starostlivo kontrolovať a predčasne tak zabrániť možnému rozpúšťaniu povrchu mosadzného plechu.

V prípade vysokého obsahu medi v zliatine môže počas čistenia dôjsť k zružoveniu povrchu mosadze, čo je zapríčinené prítomnosťou spomínaného oxidu meďnatého. Aby sme zabránili zružoveniu povrchu, do roztoku sa pridáva po kvapkách 30 % peroxid vodíka, ktorý napomáha rozpusteniu vrstvy oxidu meďnatého. Pridaním peroxidu vodíka do roztoku sa zvyšuje jeho účinnosť, čo môže viesť k narušeniu kovu, preto je lepšie metódu chemického čistenia roztokom Chelatonu III kombinovať s mechanickým čistením.⁵⁹

○ *Čistenie vodou*

Je všeobecne známe, že korózne produkty kovov sú hydrofilné a preto môžu byť pri čistení vodným roztokom dobre zmáčané. Túto metódu čistenia je dobré kombinovať s

⁵⁶ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str.69

⁵⁶ ĐOUBAL, Jakub. *Technologie laserového čištění pískovcových památek*. Praha, 2013. Dizertační práce. ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Experimentální centrum. Školitel: prof. Ing. Petr Konvalinka, CSc. str. 17–19

⁵⁷ dvojsodná sol etylendiaminotetraoctová kyselina

⁵⁸ Dvojsodná sol kyseliny ethylendiamintetraoctové C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈

⁵⁹ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str. 453–454

⁵⁹ ĐUROVIČ, Michal a kolektiv. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha 2002. str. 452–453

mechanickým čistením, ktoré zvýši účinnosť čistenia. Častým problémom na povrchu kovov sú nečistoty organického pôvodu, ktoré nie sú vodou zmáčateľné. Preto je potrebné zvážiť možnosť použitia vodného roztoku s tenzidom alebo využiť inú metódu čistenia.⁶⁰ V prípade čistenia železa je vhodnejšie objekt ponoriť do vody a eliminovať prítomnosť vzduchu, ktorý by mohol spustiť koróznú reakciu. Po vyčistení musí byť kov čo najrýchlejšie a dôkladne vysušený.

- *Čistenie roztokmi kyselín*

Na čistenie skorodovaného povrchu mosadze alebo železa je možné použiť roztoky organických alebo anorganických kyselín. S organických kyselín sa najčastejšie využíva 5 – 10 % roztok kyseliny citrónovej. Z anorganických kyselín sa používa 5 – 10 % roztok kyseliny fosforečnej, v prípade silnejších korózných vrstiev 5 – 10 % roztok kyseliny sírovej, alebo 3 – 5 % roztok kyseliny dusičnej. Roztoky kyselín výborne a rýchlo rozpúšťajú korózne produkty, ale rovnako tak môžu narušiť i čistený kov. Preto sa roztoky kyselín používajú len výnimočne.⁶¹

- *Kyselina fosforečná*

Jednou z možných metód chemického čistenia železa je čistenie roztokom kyseliny fosforečnej, ktorá je rovnako využívaná na stabilizáciu korózných vrstiev. Roztok kyseliny fosforečnej je možné využívať v koncentráciách 5 – 20 %.

Táto látka býva využívaná aj na odstránenie chybných fosfátových povlakov na železnom povrchu s doporučenou koncentráciou roztoku 15 %. Literatúra ďalej uvádza, že do roztoku je potrebné pridať hydroxylamin, ktorý umožní opätovne fosfatizovať povrch objektu aj bez zaradenia neutralizácie.⁶²

5.3 Stabilizácia kovov

V prípade, ak na povrchu kovu po čistení zostávajú stopy po korózných produktoch alebo tenká vrstva korózie, je potrebné zaradiť do procesu reštaurovania stabilizáciu korozných produktov. Stabilizáciu na mosadzných prvkoch môžeme vykonať pomocou roztoku benzotriazolu. U železných prvkov môžeme použiť na stabilizáciu kyselinu dekanovú, tanátovanie alebo vyššie spomínanú kyselinu fosforečnú.

⁶⁰KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str. 71

⁶¹ Ibidem, str. 72, 453–455

⁶² Ibidem, str. 72, 365–366

- *Stabilizácia Benztriazolom (BTA)*

K inhibičnej ochrane korózných produktov sa používa 3 % roztok Benztriazolu v etanole alebo v metanole. Benztriazol je základným inhibítorom korózie pre meď a jej zliatiny. Aplikácia benztriazolu prebieha ponorom po dobu niekoľkých hodín až dní. Po vybratí mosadzných prvkov z roztoku je dôležitý oplach kovových prvkov v etanole.⁶³

- *Stabilizácia roztokom tanínu*

K stabilizácii korózných produktov na povrchu železa môžeme použiť 20 % roztok čistého tanínu v destilovanej vode. Do roztoku sa pridáva etanol, ktorý zlepši prienik roztoku do porézneho materiálu. Tanín zakonzervuje zvyšné korózne produkty železa a na povrchu kovu vytvorí tmavo modrú ochrannú vrstvu. Priebeh reakcie je popísaný v publikácii *Konzervování a restaurování kovů* v kapitole *Konzervování a restaurování železa a jeho slitin*: „Tanin reaguje s Fe^{3+} za vzniku stabilních tanátů železitých; komplexy taninu s Fe^{2+} nejsou tak stálé, ale za přítomnosti vzdušného kyslíku a vody (vlhkosti) se snadno oxidují (během asi 24 hodin) a tvoří žádoucí pevné komplexy.“⁶⁴ Tanín je nanášaný na skorodovaný povrch železa, ktorému predchádza mechanické čistenie pomocou silikónových kefiek. Roztok tanínu sa nechá zreagovať po dobu 24 hodín a následne sa povrch opätovne mechanicky očistí a aplikuje sa druhý náter.

5.4 Konzervovanie kovov

Konzervovanie kovov je záverečným krokom všetkých predchádzajúcich zásahov na kovovom prvku. Konzervačné látky vytvárajú na povrchu kovu ochrannú bezfarebnú hydrofóbnu vrstvu, ktorá ma kov chrániť pred vznikom nových korózných produktov. Pred aplikáciou konzervačných látok je dôležité dôkladne očistiť, odmastiť a vysušiť povrch kovu. Uvedené konzervačné látky sú vhodné pre konzervovanie železa, medi a ich zliatin.

⁶³ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str. 465–468

⁶³ ĎUROVIČ, Michal a kolektiv. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha 2002. str. 453

⁶⁴ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str. 415–416

- *Včelí vosk*

Včelí vosk rozpustený v benzíne sa rovnomerne aplikuje na povrch štetcom. Aplikácii vosku môže predchádzať zahriatie kovu, čo spôsobí lepšiu penetráciu vosku. Druhou možnosťou je kov zahriať po aplikácii, kedy dôjde k vytvoreniu rovnomernej vrstvy vosku na povrchu kovu.

- *Mikrokryštalický vosk*

Na konzerváciu povrchu kovu sa používajú aj umelé, tzv. mikrokryštalické vosky. Vosk je na povrch aplikovaný rovnakým spôsobom, ako v prípade včelieho vosku.

- *Akrylátový lak*

Z transparentných akrylátových lakov sa najčastejšie používa Paraloid B72, B44, B48N alebo Veropal KP 709. Na povrch je aplikovaný vo forme roztoku, ktorý vzniká rozpustením akrylátového laku v toluéne alebo v xyléne.⁶⁵

⁶⁵ KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně 2011. str. 426–427, 457–458

6 História a terminológia kovových prvkov na knižnej väzbe

Skôr ako sa budeme v nasledujúcich kapitolách venovať detailnejšiemu popisu kovových prvkov na knižnej väzbe je dôležité, aby sme si priblížili doterajšiu zaužívanú terminológiu a históriu kovových prvkov. Terminológia je dôležitou súčasťou pri popise jednotlivých častí knižnej väzby. Každý odbor potrebuje svoju ujasnenú terminológiu z dôvodu vzájomného sa pochopenia pri komunikácii. Využitie terminológie je dôležité aj v oblasti práce reštaurátora, pre vyhotovenie reštaurátorských dokumentácií, pri práci knihára a pod.

Pri popise kovových prvkov bude využívaná v nasledujúcich kapitolách už zaužívaná terminológia kovových prvkov, ktorej základy nám približuje vo svojej práci: *Typologie českých renesančních vazeb*¹ profesor Bohumil Nuska. A ďalej v diplomovej práci: *Kovové prvky v knižní vazbě jejich vývoj, výroba, restaurování a konzervace*² od Kariny Sojkovej.

6.1 Vývoj kovových prvkov

Kovové prvky sú dôležitou súčasťou knižných väzieb. Na väzbe plnia hlavne ochrannú funkciu a ich vedľajšou úlohou je estetická funkcia, na ktorú sa postupom času kládol väčší dôraz. Kovanie chráni jednak knižnú väzbu, pokrýv pred poškodením a knižný blok, ktorý je chránený sponami (pevným uzatvorením) pred jeho nežiaducim otvorením, deformáciou, vniknutím prachových nečistôt a pod. Kovové prvky sa na knižnej väzbe hlavne s drevenými doskami objavujú najčastejšie v podobe spôn, nárožníc, stredového kovania a pukiel. Výskyt týchto kovových prvkoch na knižnej väzbe závisí rovnako podľa obdobia a formátu knihy. Ich použitie čo do rôznych typov, tvaru a kvantity využitia je úmerná dobe vzniku a nákladnosti väzby.

Dochované gotické väzby u nás môžeme zaradiť do 14. až 16. storočia. Gotické prvky sa z knižných väzieb vytrácali postupne a preto ich charakteristické prvky sú viditeľné ešte na väzbách z prvej tretiny 16. storočia, ktoré môžeme zaradiť do obdobia neskorého gotického.³

¹ NUSKA, B.: *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964–65.

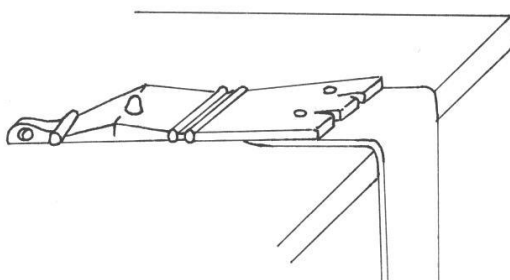
² SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011.

³ HAMANOVÁ, Pavlína. *Z dějin knižní vazby od nejstarších dob do konce XIX. Stol.* Praha 1959. str. 26– 27

6.1.1 Spony

Na knižných väzbách sa spravidla najčastejšie vyskytujú dve spony situované na prednej hrane knižnej väzby. Veľmi výnimočným a vzácnym je uzatváranie väzby pomocou štvorice spôn a rovnako tak zriedkavým je väzba s jednou sponou.

Typickou sponou pre gotické obdobie je spona dierková dosková, tá sa vyskytuje na prelome 14. a 15. storočia (pozri. obr.č. 1). Uzatváraná je pomocou tŕňu v prednej knižnej doske, situovaného v tretine až polovici šírky dosky. Spony sú často opatrené usňovými remienkami, prevlečenými cez malý otvor na konci spony. To umožňuje jednoduchšiu manipuláciu so sponou pri otváraní.⁴



Obr. č. 1 Spona dierková dosková⁵

Ďalším typom spony v období gotiky je spona háčková s prierezovou záchytkou. Koncom 15. storočia majú spony háčkové, štítok a telo spony obdĺžnikového až štvorcového tvaru tzv. obdĺžnikovým štítokom jednoduchým. Zdobenie spony je prevedené technikou rytia alebo razby. Medzi najčastejšie motívy patria iniciály, IHS, Maria a pod.⁶

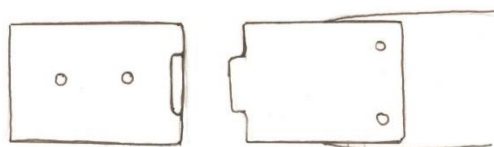
Popri pretrvávajúcich sponách dierkových doskových a háčkových s obdĺžnikovým štítokom jednoduchým sa na prelome 15. a 16. storočia vyskytuje rovnako spona háčková ale s obdĺžnikovým štítokom členitým. To znamená, že telo a štítok spony sú na konci – u koreňa rozvetvené do strán. Telo spony so štítokom sú jemnejšie, užšie pri čom a sú koreňa rozvetvené a ozdobne vykrajované.⁷

⁴ BOHATCOVÁ, Miriam a kolektív. *Česká kniha v proměnách staletí*. Praha 1990. str. 101-102

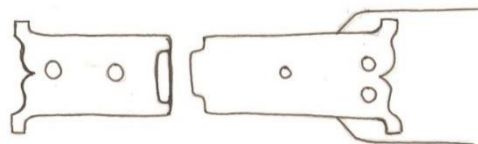
⁵ Zdroj: SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. str. 42

⁶ NUSKA, B.: *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964 – 65. str. 56

⁷ Ibidem. str. 56 –57

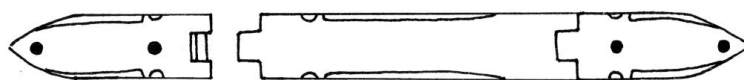


Obr. č. 2 Spona háčková obdlžnikovým štítkom jednoduchým



Obr. č. 3 Spona háčková s obdlžnikovým štítkom členitým

Spona dierková dosková pretrváva aj v 16. storočí, kedy je súčasťou najmä kníh veľkých formátov. A to z dôvodu, že pnutie materiálu by mohlo byť natoľko silné, že by to spona háčková nemusela vydržať a mohlo by tak dôjsť k poškodeniu spony a väzby. V 16. storočí sa objavuje aj spona háčková kľbová, ktorá sa skladá z dvoch čepeľovitých štítkov (na prednej a zadnej doske) a tela spony. Telo spony je na šírku celého knižného bloku, a je fixované pomocou kľbu k štítku na zadnej doske.⁸



Obr. č. 4 Spona háčková kľbová⁹

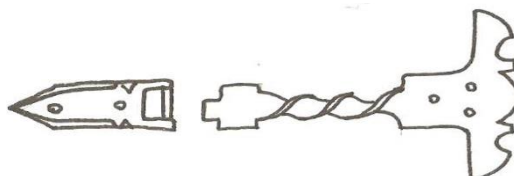
Do tridsiatych rokov 16. storočia pretrvávajú spony s prierezovými záchytkami. Zatiaľ, čo sa objavuje nová spona, ktorej štítok je čepeľovitého tvaru a na hrane dosky prierezovú záchytku vystriedala kolíčková záchytku. Telo spony sa v koreni rozširuje v podobe písmena „T“ do dvoch ramien. Spona sa v porovnaní s gotickou sponou predlžuje čím sa skracuje dĺžka remienka. Tento typ spony sa označuje pod pojmom spona háčková s kolíčkovou záchytkou a na knižnej väzbe pretrváva do 17. storočia.¹⁰

⁸ NUSKA, B.: *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964-65. str. 56

⁹ Zdroj: SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. str. 42

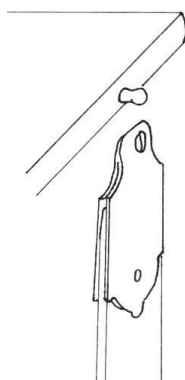
¹⁰ NUSKA, B. *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964-65. str. 56

Na prelome 16. a 17. storočia sa u vzácnejších väzieb vyskytujú spony tordované. Tordovanie je na tele spony vyrobené z úzkeho zatočeného plechu, ktorý je z pravidla užší ako telo spony u koreňa a háčika. Spony tohto typu bývajú často podkladané ďalším často ozdobeným plechom v mieste tordovania, ktorý je fixovaný u háčika a koreňa na tele spony.¹¹



Obr. č. 5 Spona háčková s tordovaným telom spony

Začiatkom 17. storočia v období ranného baroka doznievajú spony háčkové s kolíčkovou záchytkou, ktorú postupne úplne nahradila dierková spona hranová. Otvor v tele spony zapadá do trňu umiestneného v hrane knižnej dosky.¹²



Obr. č. 6 Dierková spona hranová¹³

Od 18. do polovice 19. storočia pretrvávajú spony dierkové hranové, ktoré sú uzatvárané pomocou trňu v hrane prednej knižnej dosky. V malej miere sa začínajú vyskytovať trne ako súčasť štítku, ktorý je fixovaný na prednej knižnej doske. Telo a štítok spony sú totožné tvarom aj výzdobou, môže sa však líšiť pomerom.

Od poloviny 19. do začiatku 20. storočia sa kovové prvky na knižných väzbách vyskytujú v rôznych podobách. Jedná sa už o priemyselne vyrábané kovové prvky. Väčšia

¹¹ ĎUROVIČ, Michal a kolektív. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha 2002. str. 387

¹² NUSKA, B. *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964-65. str.56

¹³ Zdroj: SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. str. 28

pravdepodobnosť výskytu ručne vyrobených kovových prvkov je na autorských knižných väzbách.

6.1.2 Puklice

Začiatkom 14. storočia sa na rohoch a stredoch dosiek, gotických knižných väzieb vyskytujú jednoduché klince, terče, z ktorých postupne vznikajú puklice gombíkového, klobúčikového tvaru. Puklica gombíkového tvaru vychádzala z tvaru hlavičiek železných klincov, ide o základný typ pukličky, z ktorej boli odvodené ďalšie tvary puklíc. Puklice boli liate z bronzu, mosadze alebo železa a následne fixované k doskám.

Fixované mohli byť pripájaním klinca k vrchnej časti z vnútornej strany alebo skrz plášť puklice. V prípade odlievajúcich puklíc s pravidla býva fixačný kliniec ich súčasťou. U puklíc so základňou, fixačné klince prechádzajú skrz základňu smerom na vnútornú stranu dosiek. Konce klincov prechádzajúcich skrz dosku boli na jej vnútornej časti zahnuté do strany, rozvetvené do tzv. motýľka alebo roznitované.¹⁴

Ďalším spôsobom vzniku puklíc bolo spracovanie mosadzného plechu profilovaním. Liate masívne puklice sa vyskytujú predovšetkým na väzbách veľkých formátov. V období 15. až 16. storočia sa puklice vyskytujú len ako súčasť nárožného kovania.¹⁵

6.1.3 Nárožné kovanie

Nárožné kovanie sa vyskytuje na rohoch knižných dosiek a jeho funkciou je chrániť hrany knižných väzieb. Fixované sú v mieste hrán a v ploche drobnými mosadznými klinčekmi.

Masívne, liate nárožné kovanie sa na gotických väzbách objavuje v 14. a 15. storočí. Od 15. do začiatku 16. storočia sa na gotických väzbách objavuje plechové nárožné kovanie deltovitého tvaru a stredové kovanie najčastejšie štvorcového, alebo okrúhleho tvaru. Nárožné kovanie je opatrené najtypickejšími gombíkovými, panvičkovými alebo vedierkovými puklicami, ktoré sa smerom zo spodnej časti na vrchnú kónicky zužujú. Nárožné kovanie do polovice 16. storočia je zdobené vystupujúcimi ľaliami, akantmi,

¹⁴ SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. s. 48–51

¹⁵ Popis časti třínu podľa: SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. Str. 48–49

trojlistami a ďalšími podobnými motívmi. Výbežky na krajoch a vrcholoch plôch nárožného kovania mali podoby akantou, trojlistou, šišiek a pod.¹⁶

Kovanie je vyrábané liatím alebo opracovaním plechu. Liate kovanie z bronzu alebo mosadze sa s pravidla vyskytovalo na väčších a vzácnejších knižných väzbách, kde boli podkladané farebnými textíliami. Ich plocha bola zdobená rytím a vysekávaním alebo perforovaním.¹⁷

Nárožné a stredové kovanie bolo fixované pomocou bronzových alebo mosadzných klinčekov. Častými sú tiež ručne vyrábané mosadzné „klinčky“, ktoré boli vytvorené roztepaním plechu v tvare trojuholníka. Pri čom hlavička klinčeku bola rovnako vyrábaná postupným roztepaním širšieho konca, alebo len jeho zahnutím.

Do tridsiatych rokov 16. storočia doznieva deltovitý tvar nárožného kovania. Ten sa najprv pomaly skracuje do štvorcového tvaru s puklicou umiestnenou bližšie k pravému rohu. Od druhej polovice 16. do začiatku 17. storočia je nárožné kovanie deltového tvaru úplne nahradené vykrajovaným typom nárožníc, ktorých základňa má tvar trojuholníka. Súčasťou nárožníc sú gombíčkové puklice. Nárožné kovanie zdobia jednoduché razené ornamentálne a vegetatívne motívy.¹⁸

Súbežne s vývojom nárožného kovania korešponduje aj vývoj stredového kovania, u ktorého stále prevláda štvorcový tvar základne. Plocha základne nárožného a stredového kovania je zdobená rytím, razeným, presekávaným, puncovaným alebo tepaným ornamentom. Najbežnejším motívom je trojlist laločných tvarov, niekedy pripomínajúci akant.¹⁹

V 17. až 18. storočí sa objavujú nárožnice vyrábané z mosadzných alebo oceľových plechov s pôdorysom v tvare trojuholníka.

¹⁶ SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. str. 48–51

¹⁷ NUSKA, B. *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964-65. str. 55

¹⁸ BOHATCOVÁ, Miriam a kolektiv. *Česká kniha v proměnách staletí*. Praha 1990. str. 101-102

¹⁸ SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. str. 60–66

¹⁹ NUSKA, B. *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964-65. str. 55

Od druhej polovice 17. až do polovice 18. storočia sa na rohoch knižných väzieb objavujú odlievané, cizelované strieborné masívne kovanie s jemným kvetinovým a ornamentálnym motívom.²⁰

Od 2. polovice 19. storočia sa tvarom nárožného kovania medze nekladú. Nárožne kovanie môže mať rôzne podoby.

²⁰ SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. s. 60–66

II Praktická časť

7 Prieskum knižného kovania na väzbách benediktínskej knižnici v Broumове

Praktická časť diplomovej práce spočívala v podrobnom prieskume knižného kovania na väzbách v benediktínskej knižnici. Kovové prvky boli skúmané po typologickej stránke a zo strany poškodenia. Preskúmaných bolo 1214 ks knižných väzieb s dochovaným knižným kovaním.



Obr. č. 7 Fotografia z prieskumu

Samotnému prieskumu predchádzalo vytvorenie formulára, do ktorého boli počas prieskumu zapisované jednotlivé informácie o knižnom kovaní (signatúra, datovanie, materiál, typ spony a pod.). Po preskúmaní väčšieho množstva knižných kovaní bol vytvorený „rýchlo formulár“, ktorý obsahoval najčastejšie vyskytujúce sa typy spôn. Po ukončení fyzického prieskumu knižnice, tieto formuláre slúžili k vyhodnocovaniu.

7.1 Benediktínska knižnica

Počiatky kláštora siahajú do 13. storočia, za vlády Přemysla Otakara I., ktorý daroval broumovský výbežok břenovským benediktínom. V 14. storočí benediktíni začali s prestavbou kláštora na opevnený kláštor. V tomto období vzniká aj gotický kostol, ktorý bol zasvätený sv. Vojtechovi.

O Broumvskej kláštornej knižnici máme len malú zmienku dochovaných prameňov. Kláštorná knižnica sa rozbiehala súbežne so založením kláštora, kedy slúžila hlavne liturgickým a kontemplatívnym účelom (miesto na rozmýšľanie a meditáciu). Podľa dochovaných záznamov vznikajú domnienky, že by kláštorná knižnica mohla slúžiť aj, ako knižnica pre gymnázium.

Knižnica nemala v zastúpení len knihy s náboženskou literatúrou, kvôli vedeckým účelom obsahovala aj knihy s klasickou svetskou literatúrou.



Obr.č. 8 Benediktínska kláštorná knižnica

Počas husitskej revolúcie sa husiti snažili o dobitie kláštora, no vzhľadom na jeho dokonalé opevnenie sa im nepodarilo kláštor podrobiť. Zatiaľ čo sa české Policko pridalo k husitskému hnutiu, Broumov ostal katolícky. Stal sa hlavným sídlom pre břenosvkých opátov. Pri sťahovaní opátov z Břevnova do Broumova sa do kláštora dostala aj známa kniha Codex Gigas (prostredníctvom opáta Mikuláša).

Kláštor však reformáciám nakoniec podľahol. Úpadok kláštora trval až do obdobia rekatolizácie po bitke na Bielej hore. Po rekatolizácii sa do kláštora vrátili mnísi na čele s opátom Janom Bennonem Flacem. Opát počas svojho pôsobenia jednak dohliadal na dodržiavanie prísnych pravidiel v kláštore, ale zároveň sa zaslúžil o návrat niektorých kníh, ktoré boli kláštoru odcudzené.

Existujú zmienky o tom, že 10. novembra 1549 bol Broumov zničený požiarom, kde padlo za obeť skoro celé mesto vrátane kláštorného kostola a knižnice. Ďalšia zmienka o požiari je z 18. júna 1664, kedy v kláštore vypukol požiar, pri ktorom zhorelo množstvo rukopisov. Veľkým šťastím bolo, že v dobe vojny boli knihy presťahované na Kladsko a tie sa stali základom novej knižnice.

V 19. storočí sa stal opátom Ján Nepomucký Rotter, ktorý venoval svoju pozornosť knižnici, ktorá bola vo veľmi zanedbanom stave. Rotter povolal za knihovníka Jeronýma Ružičku, ktorý od roku 1850 až 1853 nielen knihy usporiadal, ale vytvoril aj trojzväzkový katalóg.²¹

²¹ VLČKOVÁ, Ludmila. *Benediktinská klášterní knihovna v Broumove*. Hradec Králové 1969

7.2 Spôsob uloženia knižných väzieb

Knižné väzby sú uložené v pôvodných drevených regáloch, označenými rímskymi číslami. Dokopy sa v knižnici nachádza 33 regálov pri čom 23 regálov je umiestnených na prízemí knižnice a zvyšných 10 regálov je umiestnených v galérii.

Regál nachádzajúci sa prízemí je rozdelený na sedem políc s označením od A po G. Prvá polica s označením A sa nachádza v spodnej časti regálu. Prevažne vo vrchných častiach regálu (D, E, F, G) sú police rozdelené na tri rady a to na alfu (predná časť police) betu (zadná vyvýšená časť police) a gamu (pod betami) (pozri obr. č. 9).

V galérii sú väzby uložené v regáloch, rozdelených do políc s označením od A po I (spodná polica A, vrchná I).



Obr.č. 9 Uloženie knižných väzieb do regálov

Každá kniha je označená príslušnou signatúrou. Na prvom mieste je rímske číslo označujúce regál, na druhom mieste je písmeno označujúce policu a na poslednom mieste je číslo, ktoré označuje poradie knihy v polici.

7.3 Knižné kovanie na väzbách z fondu benediktínskej knižnici v Broumove

Kovové prvky na knižných väzbách sú vyrábané prevažne zo zliatin medi, zliatin železa a v prípade mladších väzieb z 19. storočia zo zliatin striebra, alebo postriebrenej mosadze či medi.

Počas prieskumu bola vykonaná rentgenofluorescenčná analýza (XRF) na vybraných kovových prvkoch, ktorá mala bližšie špecifikovať prvkové zloženie materiálu použitého na výrobu kovových prvkov. Potvrdilo sa, že veľké množstvo kovových prvkov je vyrobených z mosadze a železa (pozri Príloha).

Najčastejšie, sú kovové prvky vyrábané ručným opracovaním z valcovaného alebo tepaného plechu. V menšej miere sa stretávame s odliatkami kovových prvkov.



Obr.č. 10 Ukážka tepaného plechu z renesančnej knižnej väzby. Tepanie je viditeľné len z rubovej strany spony.
Sign. X A 2



Obr.č. 11 – Ukážka valcovaného plechu. Z neskoro gotickej knižnej väzby z roku 1514. Zobrazená je vnútorná časť spony. Prúžky po valcovaní sú viditeľné na oboch stranách.
Sign. I F α 18

Kovanie sa vyskytovalo len na knižných väzbách s drevenými doskami. V prípade lepenkových dosiek kovanie nahrádzali tkanice.²²

Je všeobecne známe, že knižné kovanie nebolo prácou knihára, ako uvádza profesor Bohumil Nuska vo svojej práci: „... že kování a spony byly knihářem kupovány již „hotové“ od jiných řemeslníků a knihářem byly pouze aplikovány na vazbu po dokončení knihviazačské výzdobné práce.“²³ Je možné, že kupované kovové prvky prevažne spony si knihár následne upravil na hrúbku knihy, alebo mu to upravil sám predávajúci.



Obr.č. 12 Fixovanie spony a štítku železnými nitmi ku knižnej väzbe.

²² Jedná sa o logické riešenie spôsobu uzatvárania lepenkových dosiek. Z praxe však vieme, že výnimočne sa stretávame s kovaním aplikovaným na lepenkových doskách.

²³ NUSKA, Bohumil. *Typologie českých renesančních vazeb*, historická knižní vazba III – IV. Liberec 1965 str. 54–56

7.3.1 Gotické kovové prvky

Priamo v benediktínskej kláštornej knižnici nie sú uložené knižné väzby z obdobia 14. storočia, ale objavujú sa väzby z konca 15. storočia a začiatku 16. storočia, ktoré nesú charakteristické gotické prvky. Z kovovými prvkami tohto obdobia sa nachádza v knižnici niečo okolo 122 ks kníh. Najstaršia uložená knižná väzba priamo v benediktínskej kláštornej knižnici je z roku 1475 so signatúrov II A 10.

Kovové prvky sa nachádzajú na celousňových alebo polousňových knižných väzbách s drevenými doskami. Väzby sú pokryté triesločinenými alebo kamencom činenými usňami.

Väzby sú uzatvárané dvomi háčkovými sponami so štítkami s prierezovou alebo menej častou kolíčkovou záchytkou umiestnenými na predných hranách dosiek. Spony sú fixované na okrajoch knižných väzieb, z pravidla v jednej štvrtine výšky dosiek, čo však nemusí platiť u väzieb z konca 15. storočia. Tieto väzby môžu mať umiestnené spony bližšie k stredu.

7.3.1.1 Spony

Knihy z obdobia neskorej gotiky, ktoré sú uložené v benediktínskej kláštornej knižnici sú najčastejšie uzatvárané pomocou spony háčkovej s prierezovou záchytkou. Menej časté sú väzby uzatvárané pomocou spony háčkovej s kolíčkovou záchytkou.

U spôn s prierezovou záchytkou sa súbežne s obdĺžnikovým tvarom spôn (pozri obr.č. 13) typických pre gotické obdobie, vyskytujú spony obdĺžnikového tvaru pripomínajúce svojím tvarom štítka a tela spony písmeno „T“ (pozri obr.č. 14). Ďalej sa objavujú spony s kolíčkovou záchytkou. Tie sa vyznačujú úzkym podlhovastým tvarom spony, ktorej konce sa rozširujú v podobe dvoch ramien rozvinutých do strán. Štítok spony vyskytujúce sa na hrane prednej dosky korešpondujú svojím tvarom s telom spony. (pozri obr. č. 15).

Vo veľmi nízkom zastúpení sa vyskytujú spony obdĺžnikových tvarov, častejšími sú spony v tvare písmena „T“. U všetkých typoch spôn z obdobia neskorej gotiky má štítok a telo spony rovnaký tvar. Líšia sa väčšinou len pomerom, čo znamená, že štítok spony býva často kratší ako telo spony.



Obr.č. 13 Spona háčková s prierezovou záchytkou. Telo a štítok spony má obdĺžnikového tvaru.

Sign. I F 18



Obr. č. 14 Spona háčková s prierezovou záchytkou. Konce spony sa postupne rozvetvujú do tvaru písmená „T“, pričom riešenie podoby konca štítku a tela spony je totožné. Sign. II G β 5



Obr.č. 15 Spona háčková s kolíčkovou záchytkou. Konce spony sa rozširujú v podobe dvoch ramien rozvinutých do strán. Sign. VI A 7

Spony háčkové s prierezovou záchytkou

Spony obdĺžnikových tvarov

Spony obdĺžnikového tvaru sa nachádzajú na knihách datovaných od roku 1475 do roku 1514. Materiálom spony je tenký valcovaný plech od 0,25 mm do 1 mm. Štítok a telo spony korešpondujú svojou šírkou, výzdobou a typom materiálu. Dĺžka tela spony sa môže líšiť od štítku spony. Telo obdĺžnikovej spony je najčastejšie vyrobené zo zdvojeného plechu, zatiaľ čo na výrobu štítku spony bola použitá len jedna vrstva materiálu. Zdvojenie spony má svoju funkciu pri fixácii, kedy medzi dve vrstvy plechu je vložený remienok ku ktorému je spona fixovaná. Len vo veľmi malom množstve sú tela spony vyrábané z jednej vrstvy materiálu.



Obr.č. 16 kovanie obdĺžnikového tvaru
Sign. XXVI A 8

Zhranenie spony

Na vnútornej strane (obdĺžnikového typu spony) je po stranách háčiku zhranenie. Zhranenie vytvára plynulejší prechod jednotlivých vrstiev materiálu. Po zapadnutí háčku do záchytky umožňuje zbrúsenie lepšie prilnutie tela spony k štítku.



Obr.č. 17 Zhranenie spony.
Sign. XXXII A 4

Výzdoba spony

Spony sú zdobené technikou razby, ktorej výsledkom je pozitívny motív na sponách. Najčastejšie sú plochy spony zdobené textovým dekorom a v menšej miere sa vyskytujú spony zdobené vegetatívnymi alebo (v prípade jednej spony) zoomorfnými motívami.

Spony v tvare písmena „T“

Spony v tvare „T“ sa najčastejšie nachádzajú na knihách datovaných od roku 1494 do roku 1525 (výnimku tvoria tri knižné väzby datovane po roku 1525). Obdĺžnikový tvar spony postupne nahrádzujú spony s rozvinutými koncami do strán. Vizuálne sú akýmsi prechodom medzi sponami gotickými a renesančnými. Spony sú vyrábané z tepaného alebo valcovaného plechu zo zliatiny medi o hrúbke 1mm–1,5 mm. V porovnaní s predchádzajúcim typom spôn dochádza k zúženiu a predĺženiu tela a štítku spony, ktoré sa smerom nadol rozširujú. Telo a štítok spony majú tvar písmena „T“.



Obr. č. 18 pohľad na vonkajšiu a vnútornú časť spony. Sign. XVII E β 28

Výzdoba spony

Dominantnú časť výzdoby tvorí zakončenie oboch častí spôn. Rozvetvené konce spôn do strán sú dekorované zhranením a vypílením materiálu (pozri obr. č 19). Ďalšia výzdoba je situovaná v okolí záchytky (telo aj štítok spony), ktorá je vytváraná pomocou techniky puncovania či razenia. Spony sú zdobené linkami, krúžkami, trojuholníkmi, oblúčikmi.



Obr. č. 19 Výzdoba spony na ľavej strane zhranenie spony, na pravej strane razený motív v okolí záchytky.
Sign 31 E 28

Prierezová záchytká

Ako je už vyššie v texte spomínané, väčšie množstvo knižných väzieb je uzatvárané pomocou spony háčkovej s prierezovou záchytkou. Prierezová záchytká sa nachádza na štítke spony, ktorý je fixovaný k prednej doske. Štítok spony je prehnutý cez hranu dosky a v mieste prehnutia je vytvorený otvor tzv. záchytká do ktorej zapadá háčik tela spony. Tento spôsob uzatvárania je dostačujúci na to, aby nedochádzalo k otváraní knižnej väzby.



Obr.č. 20 Štítka spôn s prierezovou záchytkou. Sign. XIX A 7, VII A 17

Podľa rovnomerného zbrúsenia oboch strán záchytky, môžeme predpokladať dva varianty jej výroby. Tou prvou môže byť, že otvor na záchytku bol najprv vyseknutý do rovného plechu a po jeho zahnutí dopracovaný pilníkmi. Alebo v druhom prípade bol plech najprv zahnutý a záchytká vytvorená jej vypílením alebo vybrúsením.

Vrchná časť tela spony je zakončená háčikom, ktorého šírka je väčšou polovicou šírky spony. Prierezová záchytká je nepatrne širšia od háčiku, tak aby spona pri zatvorení nebehala.

Nie vždy musí mať prierezová záchytká zbrúsenie. Pri tenkom plechu je záchytká len vypílená, alebo vyseknutá a ostré hrany sú následne nepatrne zahnuté. Rovnako tak nie je

každý kovový prvok precízne vyhotovený. Musíme si pripomenúť, že úlohou kovových prvkov je hlavne chrániť knižnú väzbu, estetická funkcia je len vedľajšia. Preto v niektorých prípadoch sa objavujú, kovové prvky, ktoré nie sú dokonale prepracované.

Zahnutie štítku spony presahuje na prednú hranu drevenej dosky. Presah materiálu súbežné končí so silou dosky, alebo zasahuje len do polovice hrany dosky. V prípade štítkov v rámci jednej knižnej dosky je zhranenie rovnaké alebo s minimálnym rozdielom.



Obr. č. 21 Zahnutie štítku spony a jeho presah na knižných doskách. Sign XVIII A 24, XIX A7, I Ga2, VII Ga8

Háčik spony

Háčik je u spony s prierezovou a kolíčkovou záchytkou vytvorený odstránením postranného materiálu a následným zahnutím. Dĺžka a zahnutie háčika by mala zodpovedať kvalitnému uzatvoreniu spony a väzby, tak aby nedochádzalo k jej samovoľnému otváraniu. Kvôli ľahšiemu uzatváraniu háčika sú jeho okraje po stranách zbrúsené, zhranené. (pozri obr. č. 22)



Obr. č. 22 Pohľad približujúci spracovanie háčika u spony háčkovej s prierezovou záchytkou. Sign. XVII E β 28, 26 A 8

Spony háčkové s kolíčkovou záchytkou

Nie veľmi častými v benediktínskej knižnici v Broumove sú gotické spony háčkové s kolíčkovou záchytkou (pozri obr.č 23). Od renesančnej háčkovej spony s kolíčkovou záchytkou sa líši tvarom štítku spony. U gotických spôn tvar štítku korešponduje s tvarom tela spony, zatiaľ čo v prípade renesančných spôn sa tvar štítku líši od tela spony. Princíp kolíčkovej záchytky je popísaný v nasledujúcej kapitole *Renesančné kovové prvky*.



Obr.č. 23 Gotická háčková spona s kolíčkovou záchytkou z knihy z roku 1516. Sign. VI A 7

Štítky spony háčkovej s prierezovou záchytkou (obdĺžnikového tvaru)



XXVI A 8



XXXVI A 2



VII A 16



XXXV A 2



XII A 1



III A 7



VII G α 9



XXXII A 4



VI D β 3



VII G α 6



X G β 2



XXIA 2

Spony háčkové s prierezovou záchytkou (obdĺžnikového tvaru)



I F 18



xxx A 10



XV B 17



VI D β 2

Spony v tvare písmena „T“



31 E 28



32 A 12



32 H 3



II E 8



II G α 14



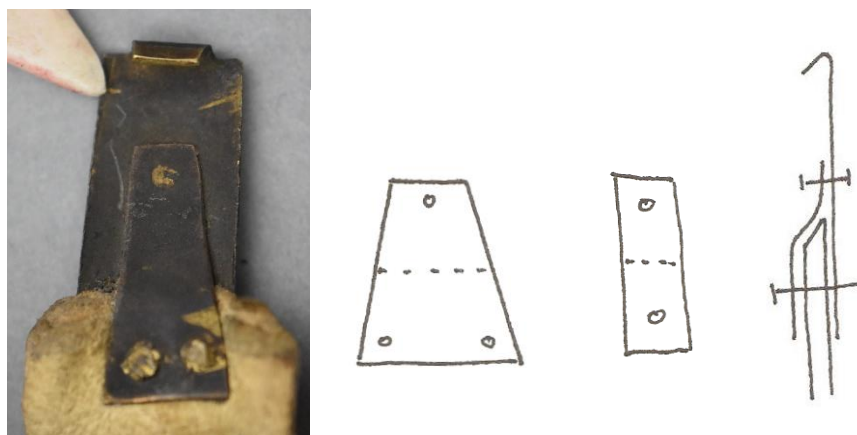
XVII E β 28

7.3.1.2 Fixácia spony

Fixácia tela spony k remienku

Telo spony je fixované k remienku pomocou fixačného štítku spony. Fixačný štítok je prinitovaný (jedným nitom) k telu spony počas jeho výroby, kvôli dokonalému zapracovaniu nitu do okolitého materiálu. Najčastejšie ma fixačný štítok tvar rovnoramenného lichobežníka alebo obdĺžnika (pozri obr.č, 24). Remienok je vložený medzi dva kusy plechov (tzn. medzi sponu a fixačný štítok tela spony), a následne prinitovaný pomocou jedného až dvoch nitov zo zliatiny medi.

To ale neplatí u spôn zo zdvojeného materiálu. Kde je medzi dve vrstvy plechu vložený usňový remienok, ktorý je k spone zafixovaný pomocou nitkou zo zliatin medi. Najčastejšie sa vyskytuje fixácia dvomi nitmi.



Obr. č. 24 Najčastejšie používané fixačné štítky tela spony. Na pravej strane schéma fixácie. Sign. II G β 5

Fixácia remienku na knižnú dosku

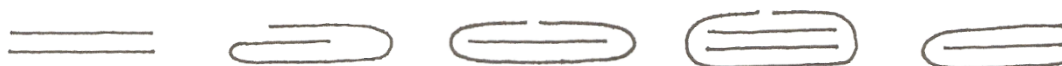
Remienok spony je fixovaný k zadnej knižnej doske, pomocou fixačného štítku vyrobeného z plechu zo zliatiny medi. Častým je štítok obdĺžnikového tvaru. Tento fixačný štítok je spolu s remienkom fixovaný k doske dvomi až štyrmi klinčekmi zo zliatiny medi. Klinčeky sú na prídošti zahnuté do strany.



Obr. č. 25 Príklady fixačných štítkov remienku spony.

Remienky spôn

Telo spony je k zadnej knižnej doske fixované pomocou usňového remienka. Remienok býva tvorený z jedného, či viacerých prúžkov usne alebo obtáčaním usne okolo jadra. Jadrom a strednou časťou remienka býva veľmi často pergamen. Remienok je často vyrobený z druhotne použitých materiálov.

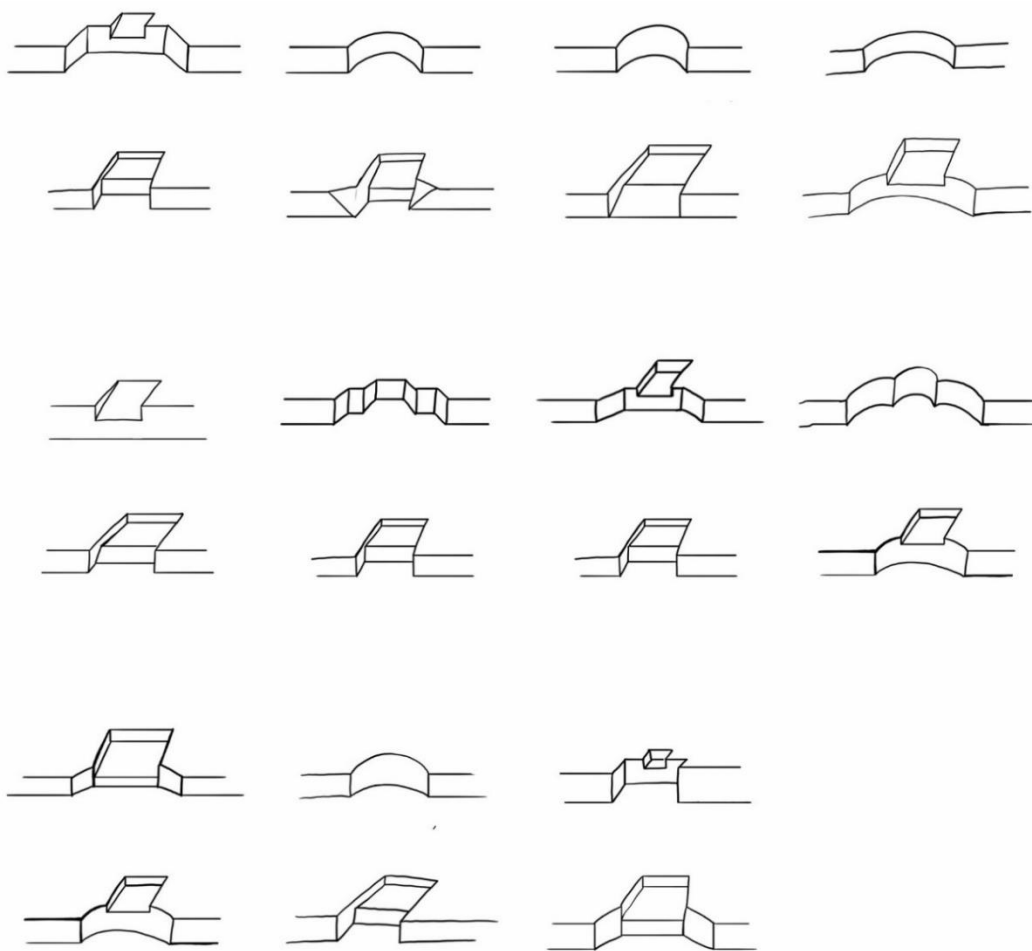


Obr. č. 26 Schémy remienkov vyskytujúcich sa v kláštor

Žliabky a vybratie hrany na knižných doskách

Na zadnej knižnej doske sa nachádza žliabok, ktorý slúži na fixáciu usňového remienka. Žliabok zabezpečuje plynulý prechod medzi knižnou doskou a usňovým remienkom spony. Rozmery žliabku sa zvyknú zhodovať s rozmermi remienka, ale nejedná sa o žiadne pravidlo. Je pomerne časté, že do žliabku je fixovaný užší či naopak širší remienok ako je žliabok samotný.

Na prednej hrane je vytvorený žliabok so zhranením dosky pre štítok spony. V hrane alebo často aj v žliabku je situovaná prierezová záchytká, kde vzniká priestor pre háčik tela spony (pozri obr.č. 27).



Obr. č. 27 Typy žliabkov na prednej a zadnej doske, ich najčastejšie kombinácie. Vrchný rad žliabky predných dosiek, spodný rad žliabky vyskytujúce sa na spodných doskách.²⁴

²⁴ Zdroj: BÁRTOVÁ, Kateřina. *Renesanční knižní vazba. Její vývoj na příkladech z fondu benediktinské knihovny v Broumově*. Litomyšl, 2017. Diplomová práce. UPa . Fakulta restaurování Litomyšl

7.3.1.3 Nárožné a stredové kovanie

Nárožné kovanie nazývané tzv. nárožnice sa spolu so stredovým kovaním vyskytujú od najstarších uložených väzieb v benediktínskej knižnici (koniec 15.stor). Na knižných väzbách je nárožné kovanie prevažne deltového tvaru. Súčasťou nárožného a stredového kovania je puklica najčastejšie. Svojou výzdobou, materiálom a spôsobom výroby nárožnice korešpondujú so stredovým kovaním. Nárožné a stredové kovanie je vyrobené zo zliatin medi opracovaním plechu alebo liatím. Plech je opracovávaný formou vysekávania, vypilovania, razenia a tepania.



Obr. č. 28 Ukážka stredového a nárožného kovania plastických tvarov. Sign. 26 A 8



Obr. č. 29 Hranové kovanie – na ľavej fotografii kovanie v mieste prednej oriezky, na pravej strane kovanie v mieste chrbta (len na spodnej hrane)

Druhým typom nárožného kovania využívaných od konca 15. storočia je tzv. hranové kovanie. To je vyrobené z tenkého plechu zo zliatin medi s absenciou výzdobných prvkov (pozri obr.č. 29).

Až na jednu výnimku sa v knižnici koncom 15. storočia objavujú nárožné a stredové kovania vyrobené len opracovaním jedného kusu plechu. Výnimkou je najstaršia kniha v benediktínskej knižnici z roku 1475 uložená pod signatúrou II A 10. Knižnú väzbu zdobí a chráni kovové prvky v podobe nárožného kovania, stredového kovania a dvoch spôn háčkových s prierezovou záchytkou. Na každom jednom nárožnom kovaní v rámci dosky sa nachádza vyobrazenie jedného zo štyroch evanjelistov. Nárožné kovanie sa skladá z troch mosadzných častí (výsledky XRF tab.), ktorými sú: nárožné kovanie a výjavy evanjelistov vyrobené z mosadzného plechu (stredové kovanie bez výjavu evanjelistov) a liata pukla. Výzdoba kovových prvkov je tvorená vyrezávaním, perforovaním a tepaním. Každá časť tvoriaca nárožné alebo stredové kovanie je fixovaná individuálne, mosadznými klinčekmi.



Obr. č. 30 Nárožné a hranové kovanie na väzbe z roku 1475. Sign. II A 10

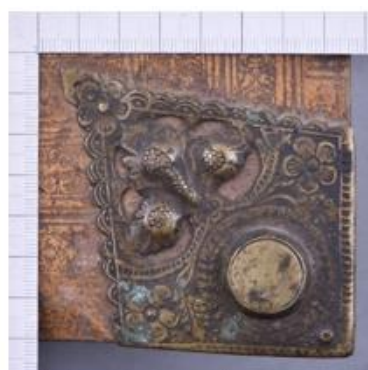
Príklady nárožného a stredového kovania



XXVI A 8



25 A ?



25 A 12



VII A α 17



VIII A 5



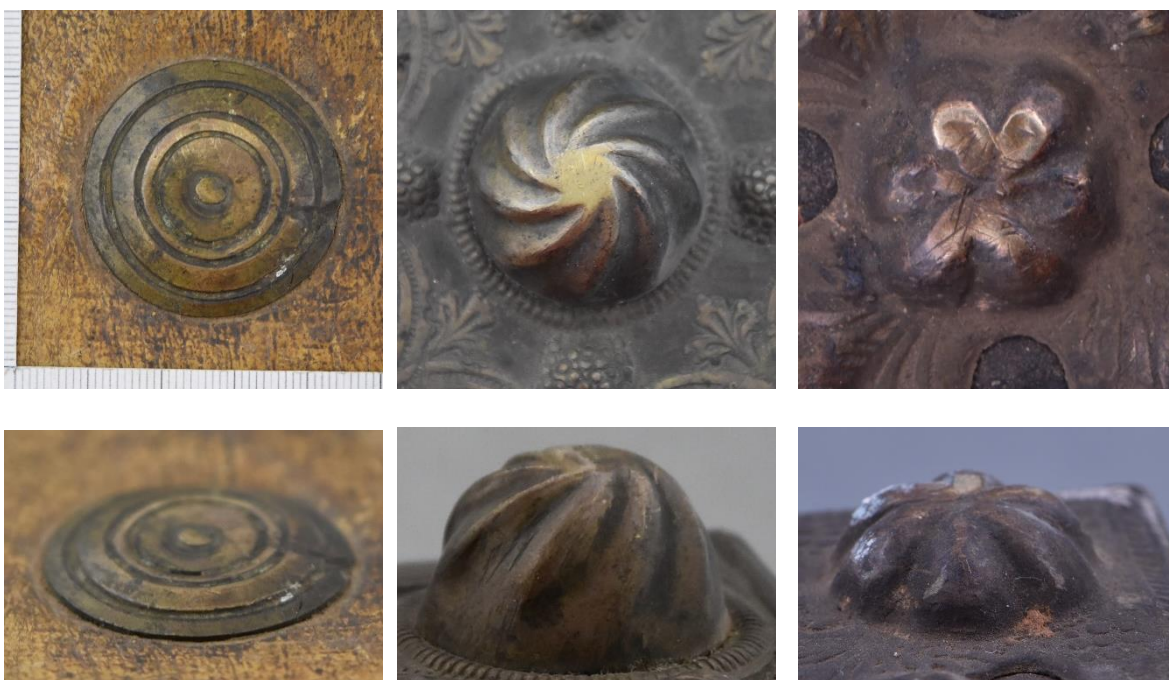
XV B 18



7.3.1.4 Puklice

Koncom 15. storočia sa stretávame so samostatne fixovanými puklicami na rohoch a v strednej časti knižnej dosky. K drevenej doske sú fixované železným klineciami, ktoré sú upevnené vo vnútornej časti puklice. Konce klinecov sú následne zahnuté na pridošti do strán alebo roznitované.

Koncom 15. a začiatkom 16. storočia sa častejšie na väzbách vyskytujú puklice, ktoré sú súčasťou nárožného kovania deltového tvaru. Puklice majú prevažne panvičkový tvar, pomerne menej vyskytujúcimi je pukla gombíčkového tvaru s vydutým vrcholom. Ešte zriedkavejšími vzácnejšími sú puklice pripomínajúce svojim tvarom bábovky.



Obr. č. 31 príklady puklíc vyskytujúcich sa v knižnici v jednom exemplári. Zľava: Pražský misál 1498, II A 10, XV B 18

7.3.2 Renesančné kovové prvky

Kovové prvky v období renesancie sa vyskytujú na celousňových knižných väzbách s drevenými doskami. Väzby pokrýva useň činená kamencom alebo triesločinená useň.

7.3.2.1 Spony

V období renesancie doznievajú spony háčkové s prierezovou záchytkou a vzrastá počet spôn háčkových s kolíčkovou záchytkou. Spony sú viac prepracované a kladie sa dôraz na ich symetriu. Typická renesančná spona vychádza z predošlého typu spony v tvare „T“, spona s obdĺžnikovým štítom členitým. Spona však nepôsobí tak masívne, čo je docielené jej predĺžením a zbrúsením hrán v jednotlivých častiach spony (porovnanie obr.č, obr.č). V renesancii štítok spony už nekopíruje tvar tela spony, ale má podobu čepeľovitého štítku. Tieto štítky sa objavujú už len s kolíčkovou záchytkou.

Knižné väzby sú uzatvárané najčastejšie pomocou dvoch spôn, veľmi výnimočnými sú väzby uzatvárané jednou sponou. Spony sú fixované na okrajoch knižných dosiek v mieste prednej oriezky, z pravidla v jednej štvrtine výšky dosiek.



Obr.č. 32 Háčková spona s prierezovou záchytkou v tvare T. Sign. XXXII H 3



Obr. č. 33 Renesančná háčková spona s prierezovou záchytkou. Sign. I G α 18

V benediktínskej knižnici sa na renesančných väzbách vyskytujú aj tordované spony. Rovnako sa jedná o háčkovú sponu s kolíčkovou záchytkou s tým rozdielom, že telo spony je skrútené/tordované. Tordovanie sa nachádza len v strednej časti tela (pozri obr.č. 34).



Obr. č. 34 Tordovaná spona s kolíčkovou záchytkou. Sign. I G β 26

Kolíčková záchytká

Kolíčková záchytká sa v porovnaní s predchádzajúcou prierezovou záchytkou skladá z dvoch častí. Zatiaľ, čo prierezová záchytká, bola vytvorená vypílením otvoru do štítu spony. Kolíčková záchytká je vytvorená pomocou vypílenia materiálu v mieste záchytky (pozri obr.č. 35) a následným uchytением kolíčka (uchytenie obtočením plechu po stranách kolíčkovej záchytky).



Obr.č. 35 Na konci 16 storočia sa objavujú záchytky tvorené kolíčkcom zo zliatiny železa. Sign. XVIII B 14

Háčik teľa spony

Háčik situovaný v strede šírky spony je tvorený ohnutím materiálu smerom k vnútornej časti spony. Dĺžka zahnutia materiálu je rôznorodá, podstatou je aby bol háčik dostatočne dlhý, dobre ohnutý, tak aby nedochádzalo k samovoľnému otváraniu spony.



Obr.č. 37 Detailný pohľad na háčiky spony a ich spôsob opracovania. Sign. – XXIII A 6

Zhnanenie spony

Zhnanenie sa vyskytuje ako na vnútornej, tak aj vonkajšej strane spony. Zhnanenie má predovšetkým dekoratívny charakter, kvôli ktorému spona pôsobí opticky tenšie, jemnejšie. Výnimkou je však vnútorná časť spony, kde sa nachádza zhnanie v okolí háčiku a spĺňa funkčnú aj estetickú stránku. Zhnaním sa vytvorí miesto pre dokonalé zapadnutie záchytky a telo spony, tak lepšie prilne k štítku spony. Zabráni sa tvoreniu medzier medzi záchytkou a štítkom. Zhnanie sa vyskytuje u hlavy teľa spony na vnútornej strane po stranách háčika ako na



Obr.č. 38 Detail zhnanie spony v oblasti háčika a na štítku spony. Sign. XXII A 8



Obr.č. 39 Využitie vnútorného zhranenia v okolí háčiku. Medzi telom a štítkom spony dochádza plynulému prechodu. Sign. XXXI G 51

Výzdoba spony

Výzdoba spôn je komponovaná z celistvých alebo prerušovaných liniek, ktoré sú razené vedľa seba, pod sebou alebo dochádza k ich prelínaniu (kríženiu) najčastejšie za vzniku mriežky. Medzi ďalšie ozdobné motívy patria rôzne oblúčky, kružnice, terčíky, malé rastlinné motívy alebo razené iniciály. Súčasťou výzdoby je už vyššie uvádzané zhranenie spony, ktoré dotvára celkový vzhľad renesančných spôn. Jednotlivé zdobené prvky sú medzi sebou kombinované čím je docielená bohatá výzdoba.

V závere je potrebné opomenúť, že výzdoba jednotlivých kovových prvkov na knižnej väzbe medzi sebou korešponduje.

Háčková spona s kličkovou záchytkou



I G α 18

I G β 9

I G β 22

I G β 48

II E 7

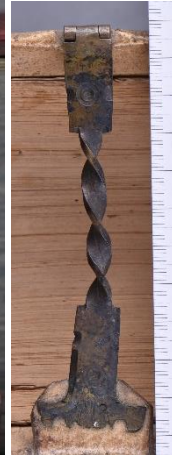
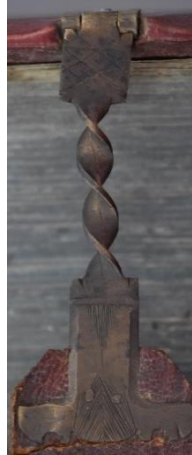


III C β 16

IV F alfa 14

V B 4

IV F alfa 34



I G β 26

IV F alfa 41

V A 1 2

XXIII A 15

XV C 3

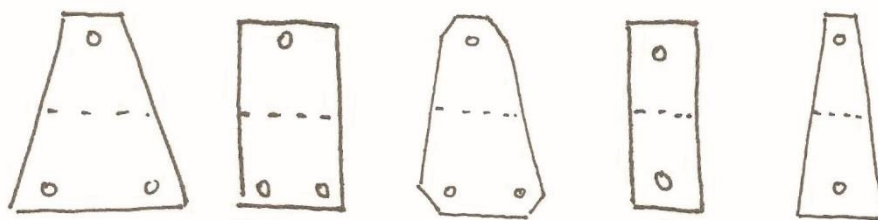
XXIII A 14

7.3.2.2 Fixácia spony

K zadnej knižnej doske je fixovaný remienok pomocou fixačného štítku a klinčekov. Na druhom konci remienka je fixované telo spony rovnako fixačným štítkom a nitmi. Telo spony je následne uzatvárané zapadnutím háčika do záchytky, ktorá je fixovaná na hrane prednej knižnej dosky.

Fixácia tela spony k remienku

Rovnako ako u spony háčkovej s prierezovou záchytkou je spona fixovaná k remienku pomocou fixačného štítku spony. Aj v tomto prípade je štítok uchytený jedným nitom k telu spony (z lícovej strany spony zapracovaný do stratena). A následne je fixovaný jedným až dvomi nitmi k remienku, ktoré sú roznitované na rubovej strane spony. Typy fixačných štítkov sú zobrazené na obr.č. 40.

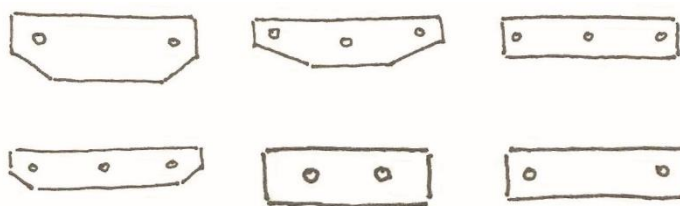


Obr. č. 40 najčastejšie využívané tvary fixačných štítkov spony

Fixácia remienka na knižnú dosku

Najčastejšie je remienok spony fixovaný k zadnej knižnej doske pomocou fixačného štítku zo zliatiny medi. Štítok sa na väzbách vyskytuje prevažne v tvare obdĺžnika alebo obdĺžnika so zhranenými rohmi na jednej strane. Zriedka sa vyskytujú aj ďalšie tvary fixačných štítkov, ktoré sú zobrazené na obr. č. 41. Fixačné štítky sú vyrobené z výrazne tenšieho plechu ako je samotná spona. Výzdoba sa na fixačných štítkoch objavuje veľmi výnimočne, častejšie sú viditeľné stopy po druhotnom použití plechu.

Na fixáciu remienka neboli používané len pliešky zo zliatiny medi, ale vyskytuje sa aj fixácia pomocou pukličiek alebo klinčekov zo zliatin medi alebo železa.

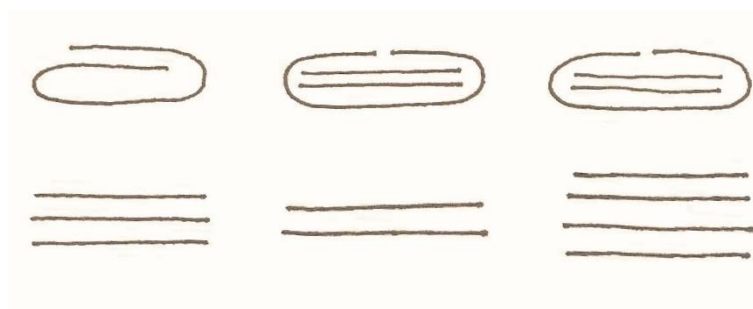


Obr. č. 41 Najčastejšie využívané tvary fixačných štítkov.

Remienky spony

Telo spony je k zadnej knižnej doske fixované pomocou remienka. S pravidla najčastejším materiálom na výrobu remienkov je useň alebo pergamen. Vo veľkej miere sa stretávame s druhotne použitými materiálmi, ktoré nie sú viditeľne na prvý pohľad. Rubovú časť remienka často tvorí prúžok usne so slepotlačovou výzdobou a v strede remienka býva schovaný popísaný pergamen.

Remienok je vyrobený najčastejšie dvomi variantmi. Navrstvením niekoľkých prúžkov materiálu alebo obtočením usne okolo jadra, či bez použitia jadra. Jadro remienka je tvorené prúžkom usne alebo pergamenu (pozri obr.č. 42).



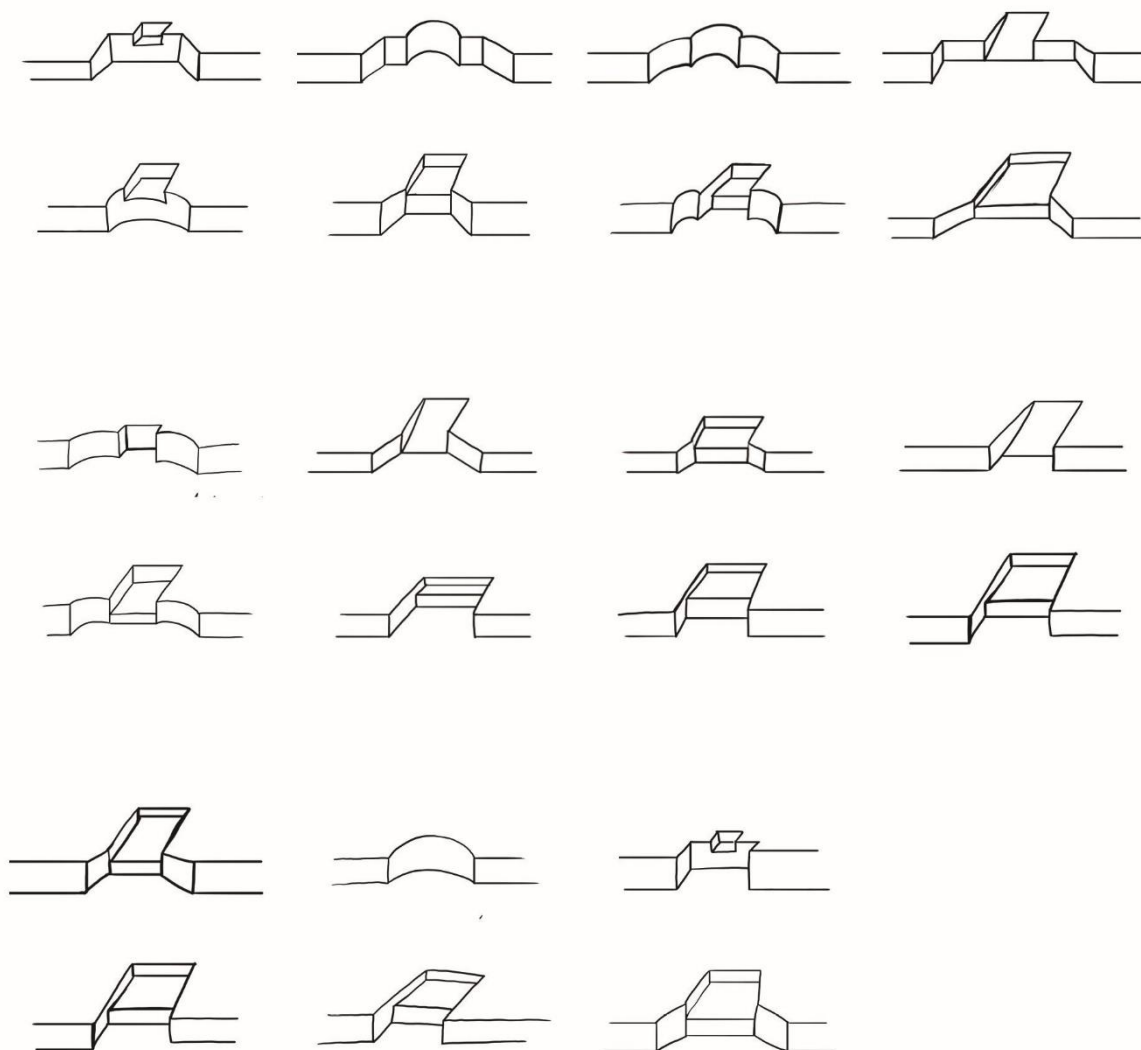
Obr. č. 42 schéma remienkov

Žliabky a vybratie hrany na knižných doskách

Fixácii kovových prvkov na knižnú väzbu predchádza úprava knižných dosiek. Na zadnej knižnej doske sa nachádza žliabok s vybratím hrany pre usňový remienok (pozri obr.č. 43). Úlohou žliabku je zabezpečiť plynulý prechod medzi knižnou doskou a usňovým remienkom spony. Šírka, hrúbka a sila žliabku by mala zodpovedať rozmerom remienka. Častým však býva že žliabok je plytkejší a usňový remienok tak vystupuje z knižnej dosky.

Na hrane prednej knižnej dosky je možné pozorovať vybratie hrany pre štítok spony. Vo vybratej hrane je situovaná kolíčkova záchytka, pri čom zároveň vzniká priestor pre háčik teľa spony (pozri obr.č. 43).

Umiestnením remienkov do žliabkov a kolíčkovej záchytke v mieste vybratia hrany na knižných doskách má svoj význam. Vybratím materiálu z knižných dosiek je docielené, že jednotlivé časti spony nevyčnievajú z formátu knihy a tak sú chránené pred možným poškodením.



Obr. č. 43 Typy žliabkov na prednej a zadnej doske, ich najčastejšie kombinácie. Vrchný rad žliabky predných dosiek, spodný rad žliabky vyskytujúce sa na spodných doskách.²⁵

²⁵ Zdroj: Zdroj: BÁRTOVÁ, Kateřina. *Renesanční knižní vazba. Její vývoj na příkladech z fondu benediktinské knihovny v Broumově*. Litomyšl, 2017. Diplomová práce. UPa . Fakulta restaurování Litomyšl

7.3.2.3 Nárožné a stredové kovanie

Na knižných väzbách zo začiatku 16. storočia doznieva hranové nárožné kovanie, ktoré bolo zaznamenané na väzbách do 40 rokov 16. storočia (Sign. I B 5).

V 30 rokoch 16. storočia ustupujú gotické prvky na knižných väzbách, čo sa prejavuje aj na knižnom kovaní. Kovanie pôsobí jemnejšie a elegantnejšie. Nárožné kovanie deltového tvaru ustupuje a nahradzuje ho vykrajovaný typ nárožnice s trojuholníkovým pôdorysom. Stredové kovanie stále pretrváva s pôdorysom v tvare štvorca a výzdobou korešpondujúcou s nárožným kovaním. Plocha základne je u oboch typoch kovania zdobená prevažne razbou jemného rastlinného motívu.

Nie je pravidlom, že vykrajované nárožné kovanie musí byť zdobené. Veľmi často sa v ploche kovania nevyskytuje žiadny ozdobný prvok.

Súčasťou nárožného a stredového kovania sú puklice gombíčkového tvaru, ktoré sú situované bližšie k pravému rohu v porovnaní s nárožnicou deltového tvaru.



Obr. č. 44 Spracovanie materiálu na rohoch nárožného kovania

Na rohoch nárožného kovania sú hrany zapracované prekrytím jednotlivých častí materiálu cez seba. Tento spoj môže byť ďalej zapracovaný rozklepaním materiálu v mieste prekrytia. Častejšie sa zahnuté hrany na rohoch spájajú len na dotyk. (pozri obr.č. 44)

Náročné kovanie vykrajovaného typu



I F α 1



II C 2



V A 9



XVIII A (1616)



XVIII A 16



31 A 18



XII F γ 45



VIII A 12



XVIII B 14



31 A 9

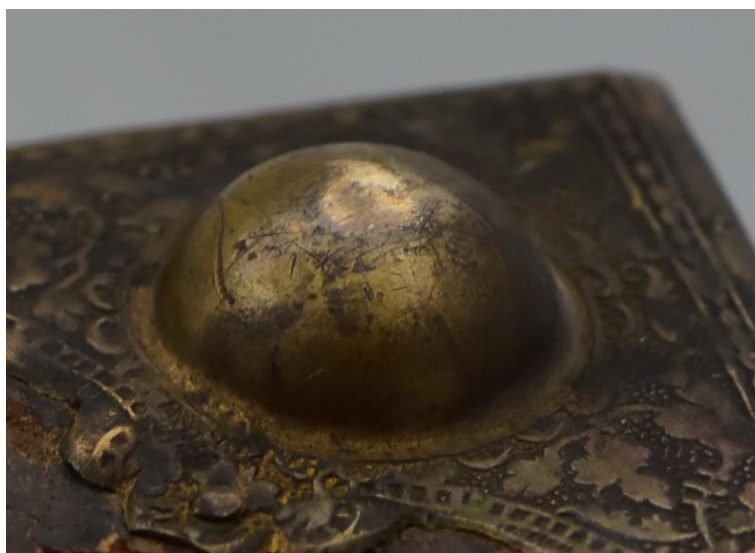
7.3.2.4 Puklice

Začiatkom 16. storočia sa na väzbe objavujú puklice, ako súčasť nárožného a stredového kovania a výnimočne na fixáciu usňového remienka k doskám. Na vykrajovaných nárožniciach sú puklice umiestnené bližšie k rohu nárožného kovania v porovnaní s predošlými deltovými nárožnicami. Najčastejšie sa vyskytuje typ gombíčkovej puklice, zriedkavými sú puklice panvičkového tvaru s plochým vrcholom.

Na renesančných väzbách v benediktínskej knižnici sa vyskytujú puklice vyrobené profilovaním mosadzného plechu.



Obr. č. 45 Gombíková pukla s plochým vrcholom a vydutým plášťom, ako súčasť nárožného kovania.
Sign. XXIII A 14



Obr. č. 46 Jednoduchá gombíková pukla s vydutým vrcholom. Sign. V A 9

7.3.3 Barokové kovové prvky

Kovové prvky v období baroka sa vyskytujú na celousňových alebo celopergamenových knižných väzbách s drevenými doskami. Výnimočne sa vyskytujú aj na celopergamenových väzbách s holandskými hranami.

7.3.3.1 Spony

Na barokových knižných väzbách, najmä na prelome renesancie a baroka doznievajú spony háčkové s kolíčkovou záchytkou. Na knihách z polovice 16. storočia častejšie od začiatku 17. storočia sa vyskytujú spony dierkové hranové. Typ dierkových spôn v 16. storočí je datovaný podľa roku uvedeného v tlači, čo však nemusí datovať aj výrobu knižnej väzby. Preto je potrebné brať v úvahu, že spony môžu pochádzať aj z neskoršieho obdobia ako samotná tlač.

Barokové knižné väzby sú uzatvárané pomocou dvoch spôn umiestnených na predných hranách dosiek. Spony sú fixované na okrajoch knižných väzieb, z pravidla v jednej štvrtine výšky dosiek.



Obr.č. 47 Baroková knižná väzba z roku 1549 so železnými dierkovými hranovými sponami

Spony háčkové s kolíčkovou záchytkou

Spony háčkové na barokových knižných väzbách sa od renesančných háčkových spôn líšia hlavne prepracovanosťou. Prepracovanosť týchto spôn ustupuje s prichádzajúcim nárastom kníh. Spony sú vyrábané z oveľa tenšieho plechu v porovnaní s tými renesančnými. S ubúdajúcou silou plechu sa znižuje zhranenie spôn, ktoré sa napokon úplne vytráca. Na porovnanie týchto dvoch typov spôn nám poslúži obr. č. 48 a obr. č. 49.



Obr. č. 48 Háčková spona s kolíčkovou záchytkou z knihy z roku 1554. Sign. II E 7



Obr. č. 49 Háčková spona s kolíčkovou záchytkou z knihy z roku 1670. Sign. IX A 6

Spony dierkové hranové

Výrazný výskyt týchto spôn môžeme datovať od začiatku 17. storočia, kedy sa súbežne s nimi v menšej miere vyskytujú spony háčkové. Telo spony je vytvorené zo zdvojeného valcovaného plechu. Materiálom je plech zo zliatin medi alebo zliatin železa. Spony vyrobené zo zliatin železa sú povrchovo upravované tepelnou oxidáciou, ktorá na povrchu vytvára tmavú lesklú vrstvu.



Obr.č. 50

Spona dierková hranová zo zliatiny
medi z knihy z roku 1732

Sign. I E α 6

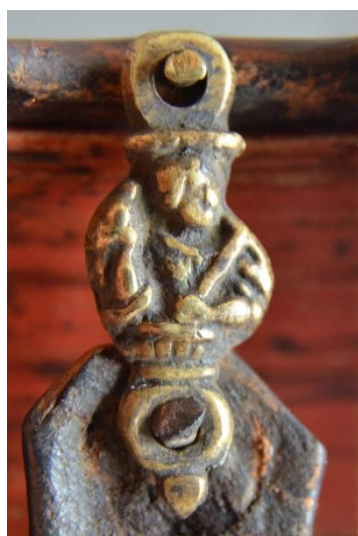


Obr. č. 51

Spona dierková hranová zo zliatiny
železa z knihy z roku 1675

Sign. I C 6

Od začiatku 17. storočia sa vyskytujú spony dierkové hranové, ktoré sú vyrábané formou odlievania. Spony sú štylizované do rôznych figurálnych alebo rastlinných motívov.



Obr. č. 52

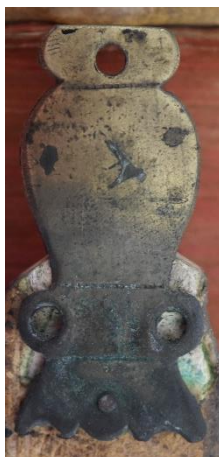
Odlievané spony dierkove hranove.

Sign. I G β 20,

Dierkové spony hranové – zliatina medi



I E α 3



VI B 6 (2)



I E α 6



III E α 4



VI G beta 17



IV B 11



I G α 17



VI F beta 11



II G α 2



II E 15



III A α 5



VI G γ 60



IV F β ???



IV C 1



I F α 22



IV G alfa 29



IV F beta 8

II E 12

III F α 11

VIII C α 5

VI B 12

IV B 18

IV D 24

Dierkové spony hranové – železné



III G α 61

III F β 6

VI B 16

I E α 10

IV D 3

VI D alfa 9



II D 12

IV B 6

VI C alfa 2

V G beta 22

IV A gradua

Odlievané spony dierkove hranove.



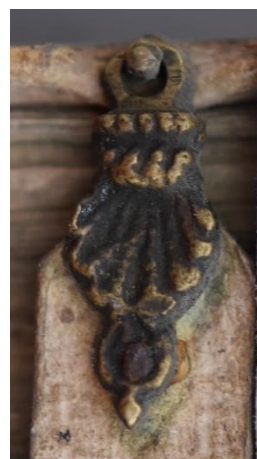
XII G β 6



X F β 16



1 A 6



X E gama 57

Spony háčkové s kolíčkovou záchytkou



II D 15



II E 10



IV B 3



IV B 9

Třne - spôn dierkových hranových

Spona dierková hranová je uzatváraná pomocou třínu umiestneného v hrane prednej dosky. Od 18. storočia sa objavujú aj třne, ako súčasťou štítkov na prednej doske.

Tříň umiestnený v hrane dosky pripomína tvar meču. Na jednej strane ostrý koniec na strane druhej zakončenie třínu, tříňovou hlavicou rôznych tvarov (pozri obr.č. 52).



Obr.č. 52

Tříň z barokovej knižnej väzby pre sponu dierkovú hranovú.

Na vrchnej fotografii bočný pohľad na tříň.

Na spodnej fotografii pohľad na tříň z vrchu.

Sign. VIII D α 16

Pre zreteľnejší popis si tříň rozdelíme na dve časti a to na vyššie uvedenú tříňovú hlavicu a telo tříňu.²⁶ Tříňová hlavica slúži na uchytenie tela spony a preto sa v tejto časti nachádza žliabok, prehĺbenie alebo materiál upravený tak, aby spona nemohla samovoľne vyklíznuť. Telo tříňu sa postupne zužuje a na jeho konci sa tvorí ostrá hrana, ktorá umožní prehĺbenie tříňu do dreveného materiálu. Zakončenie tříňu môže mať rôzne podoby, materiál môže byť stenčený do ostrého hrotu (o pozri obr.č. 53) alebo rozklepaný do tenkého pliešku (pozri obr.č. 52).

Tříň je do hraný fixovaný zužujúcim sa telom, ktoré je vklepané do predom pripraveného otvoru v hrane dosky. Otvor v hrane dosky je vždy o niečo užší a kratší ako je šírka tříňu, ten sa prehĺbi počas opatrného vklepávania tela tříňu do dosky.



Obr. č. 53

Tříň z barokovej knižnej väzby s ostrým čepelkovým zakončením tela tříňu.

Sign. VI D alfa 9

²⁶ Popis časti tříňu podľa: SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011. str. 29



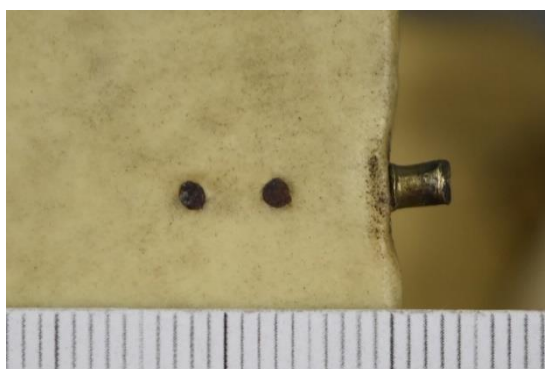
Obr.č. 54

Fixácia trňu pomocou nitku

Sign. X B gama 27

V niekoľkých prípadoch je trň spony fixovaný pomocou jedného až dvoch klinčekov. Fixácia je situovaná približne do strednej časti tela trňa. Klinček prechádza z vonkajšej strany dosky smerom na prídoštie, kde je koniec klinčeku zahnutý alebo roznitovaný.

Vyobrazenie fixácie trňa



V A 7



II D 12



VI C β 2

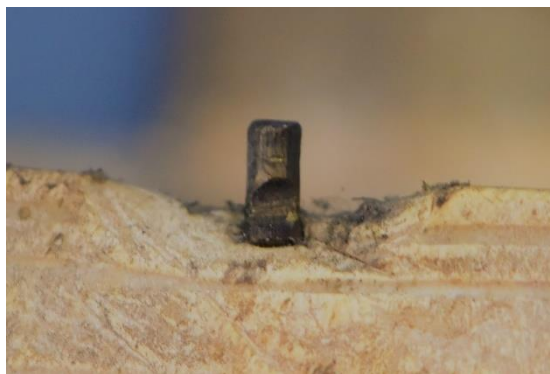


XX D β 29

Tvary trňových hlavíc



II E 2



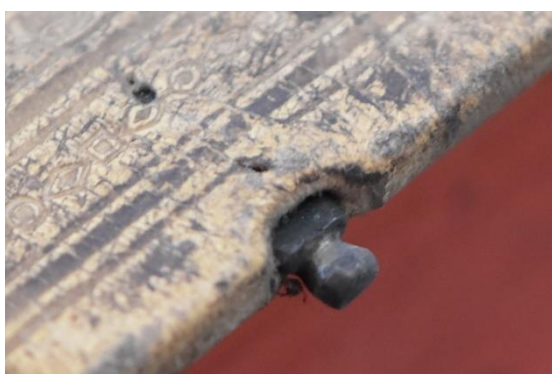
IX B 1



IX B 19



V G β 22



VI B 12



X A 7



26 A 2



32 A 27

7.3.3.2 Fixácia spony

Fixácia tela spony k remienku

K zadnej knižnej doske je fixovaný remienok využitím zdvojenia tela spony. K usňovému remienku je spona prichytená jedným až dvomi nitmi zo zliatiny medi alebo železa. Tie sú následne na vnútornej časti spony roznitované (pozri obr.č. 55).



Obr. č.55 Bočný pohľad – fixácia spony využitím zdvojenia tela spony.

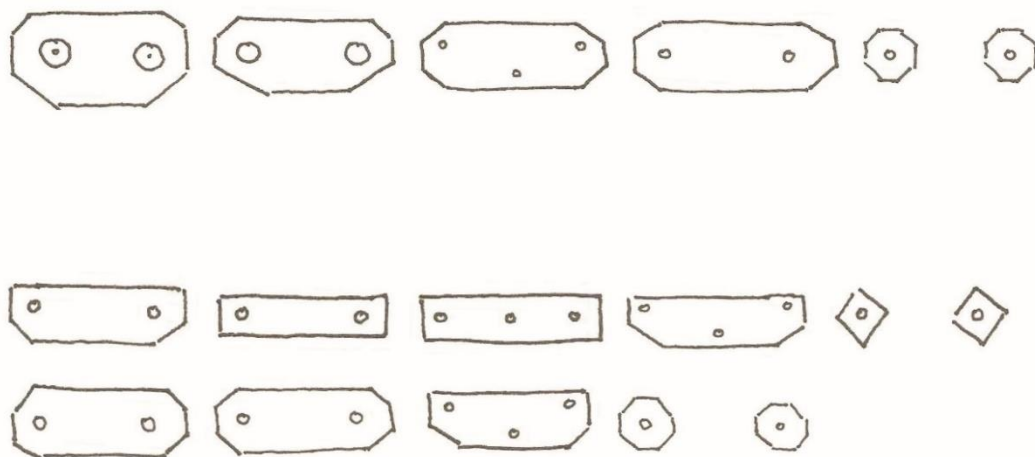
Fixácia remienka na knižnú dosku

Remienok je ku knižnej doske fixovaný pomocou fixačného štítu či pukličiek zo zliatiny medi, alebo železnými klinčekmi (pozri obr.č. 56).

Fixačný štítok má najčastejšie tvar obdĺžnika alebo obdĺžnika so zhranenými rohmi na jednej strane. Tento fixačný štítok je k doske a remienku fixovaný železnými alebo mosadznými klinčekmi.

Pukličky na fixáciu remienka majú gombíkový alebo vedierkový tvar. Z pravidla je remienok fixovaný dvomi až tromi pukličkami. Pukličky sú uchytené pomocou železných klincov.

Posledným spôsobom fixovania je fixácia dvomi až tromi železnými klinčekmi, ktorých konce sú na pridošti zahnuté do strany.



Obr. č. 56 Tvary najčastejšie vyskytujúcich sa fixačných štítkov remienka

Remienky spony

K zadnej knižnej doske je telo spony fixované pomocou remienka. Materiál na výrobu remienka sa odvíja od materiálu použitého na pokryv knižnej väzby.

U celousňových väzieb sú remienky tvorené obtočením usne okolo jadra. Pri čom jadro je tvorené pomerne často zo silnej bravčovej usne alebo lepenkou (nakaširované vrstvy papiera). Koniec (na strane spony) remienka je zošíkmený alebo prekrytý usňou. Na celousňových väzbách sú remienky zámerne zdobené slepotlačovou výzdobou.

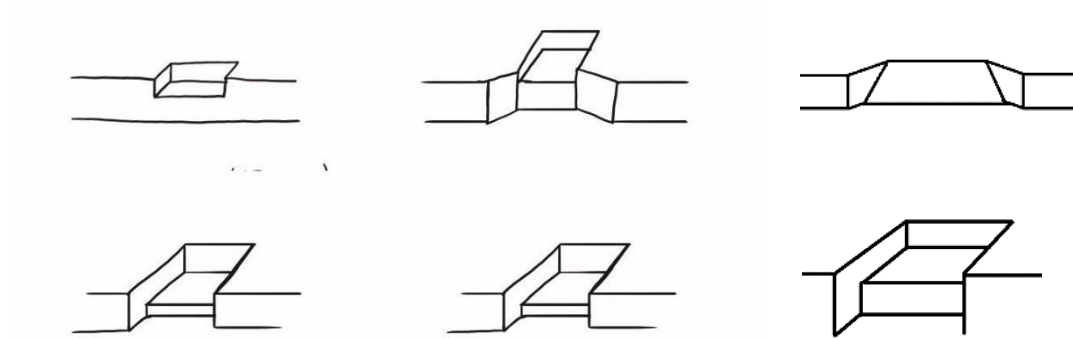
Na celopergamenových väzbách sú remienky vyhotovené navrstvením prúžkov pergamenu.



Obr. č. 57 Schéma remienkov používaných pre barokové spony

Žliabky a vybratie hrany na knižných doskách

Úprava drevených dosiek pre kovové prvky sa zhoduje s renesančným obdobím. Na zadnej knižnej doske sa nachádza žliabok obdĺžnikového alebo štvorcového tvaru pre usňový remienok. Na prednej knižnej doske sú v mieste fixácie štítu spony vybrané hrany pre kolíkovú záchytku (pozri. Renesančná knižná väzba).



Obr. č. 58 Typy žliabkov na prednej a zadnej doske, ich najčastejšie kombinácie. Vrchný rad žliabky predných dosiek, spodný rad žliabky vyskytujúce sa na spodných doskách.²⁷

²⁷ Zdroj: Zdroj: BÁRTOVÁ, Kateřina. *Renesanční knižní vazba. Její vývoj na příkladech z fondu benediktinské knihovny v Broumově*. Litomyšl, 2017. Diplomová práce. UPa . Fakulta restaurování Litomyšl

7.3.3.3 Nárožné kovanie

Aj napriek veľkému zastúpeniu barokových knižných väzieb v benediktínskej kláštornej knižnici sa vyskytuje len nepatrné množstvo knižných väzieb s nárožným kovaním. Čo potvrdzuje, že na väzbách z obdobia 17. až 18. storočia nárožné kovanie ustupuje.

Na knižnej väzbe z roku 1722 (datovanie podľa tlače) sú rohy opatrené nárožnými kovami deltového tvaru. Na prednej knižnej doske, v pravom hornom rohu sa však nachádza nárožné kovanie, ktoré nekorešponduje s výzdobou ostatných kovaní (pozri obr.č. 59). To znamená, že nárožné kovanie mohlo byť doplnené na pôvodné miesto strateného kovania. V oboch prípadoch je materiálom plech zo zliatiny medi, ktorý je zdobený profiláciou a perforáciou (profilovanie kopírujúce tvar nárožnice). Rozdiel je však vo výzdobe, ktorá je v jednom prípade tvorená razbou rastlinného motívu a v prípade druhom vykrajovanými okrajmi. Nárožné kovanie je opatrené puklou, ktorá je k nárožnici fixovaná mosadzným nitkom.

K rohom drevených knižných dosiek sú nárožné kovania fixované železnými klinčekmi, v ploche kovania a na jeho hranách.



Obr. č. 59 Nárožné kovanie deltového tvaru z barokovej knižnej väzby. Sign. I A ? (ROMANO MONASTICVM)

7.3.3.4 Puklice

Začiatkom 17. storočia sa puklice vyskytujú už len ako súčasť nárožného kovania. A to tiež len výnimočne na vzácnejších knižných väzbách.

Častým je však využitie pukličiek na fixáciu usňového remienku k zadnej knižnej doske. Používajú sa pukličky gombíkového tvaru s vydutým alebo plochým vrcholom alebo pukličky s vedierkovým či panvičkovým tvarom.



Obr. č. 60 Príklad pukličiek fixujúcich remienky spôn. I E 4, IX C α 17, IX C α 19, V C 1



Obr. č. 61 Príklad pukiel kulíkovitého tvaru s „podstavcom“ ako súčasť nárožného kovania

7.3.4 Kovanie od poloviny 19. do poloviny 20. storočia

Knižné väzby datované od polovice 19. do polovice 20. storočia sa v kláštornej knižnici vyskytujú veľmi výnimočne. Tento typ kovania sa objavuje len u liturgických kníh s lepenkovými doskami, ktoré sú pokryté materiálom imitujúcim useň.

Na knihách sa nachádzajú kovové prvky v podobe dierkových alebo háčkových kľbových spôn, nárožného kovania (s puklicami aj bez puklíc), alebo v podobe kovových líšt po obvode knižných dosiek. Ručnú výrobu knižného kovania nahrádza priemyselná výroba. Knižná väzba na prvý pohľad pôsobí honosne no na výrobu knižného kovania sa používali lacné zliatiny medi, ktoré sa následne postriebrovali alebo pozlacovali. Rovnako sa stretávame s knižným kovaním vyrobeným zo zliatiny medi a zinku, tzv. alpaky. Už pri prvom pohľade na knižnú väzbu je viditeľné, že sa jedná o knižné kovanie využívané s väčším zámerom estetickej funkcie ako ochrannej.

7.3.4.1 Spony

Len v troch prípadoch sa na knižných väzbách nachádzajú spony. No napriek nízkemu počtu sú zastúpené dva typy spôn a to spona dierková hranová a spona háčková s kolíčkovou záchytkou. V oboch prípadoch sa jedná o sponu kľbovú. Kedy je telo spony fixované ku kľbu na štítke zadnej dosky. Spona je uzatváraná pomocou tŕňu alebo záchytky na štítke prednej dosky.

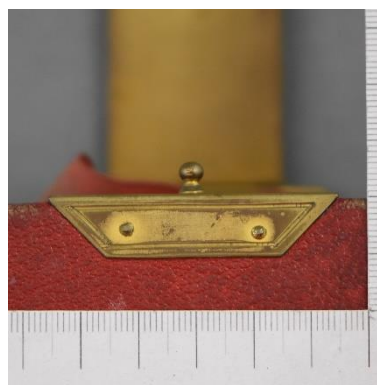


Obr. č. 62 Vyobrazenie kľbových spôn. Prvé dve spony dierkové hranové, následne spona háčková

Spony sú zdobené počas ich výroby perforovaním alebo razením, no častým býva aj ručné doozdobovanie plochy spony rastlinným motívom.



Obr.č. 63 Detail štítku s trňom a kľbu



Obr. č. 64 Predný a zadný štítok spony.

Na hrane prednej dosky je fixovaný štítok s trňom alebo s kolíčkovou záchytkou k lepenkovým doskám. Štítok na prednej doske sa tvarom, výrobou a výzdobou zhoduje so štítkom na zadnej doske.

7.3.4.2 Nárožné kovanie

V porovnaní s predošlými typmi knižných väzieb, kedy sa stretávame z pravidla zo sponou a bez nárožného alebo s nárožným kovaním. V období od polovice 19. storočia sa stretávame aj s väzbami, ktorých súčasťou sú nárožné kovania s absenciou spony. Rovnako ako aj v prípade spôn je nárožné kovanie vyrábané priemyselnou výrobou. Na rohoch knižných dosiek majú väzby nárožné kovania so štvorcovým alebo trojuholníkovým pôdorysom. Súčasťou nárožného kovania sú puklice gombíkového tvaru.



Obr. č. 65 Na ľavej strane nárožné kovanie s trojuholníkovým pôdorysom na pravej strane nárožné kovanie s pôdorysom v tvare štvorca.



Obr. č. 66 Fixácia nárožného kovania – zahnutím plechu na hranách dosiek smerom na vnútornú stranu dosiek.

7.3.5 Poškodenie kovových prvkov

Súčasťou prieskumu knižného kovania z fondu benediktínskej knižnice bolo skúmanie poškodení kovových prvkov na knižnej väzbe.

Podmienky uloženia v Broumvskej kláštornej knižnici nie sú ideálne. Priestor v ktorom sú knižné väzby dlhodobo uložené nie je technicky dobre vybavený a preto v ňom nie je možné regulovať klimatické podmienky. Pre upresnenie podmienok uloženia boli počas prieskumu uložené v miestnosti vlhkomery s teplomerom a namerané hodnoty sa zaznamenávali (pozri Tab. č. 1 a Tab. č. 2). V čase prieskumu, ktorý bol vykonávaný aj počas zimných mesiacov bola najnižšia nameraná teplota 0 °C s relatívnou vlhkosťou 58 %. Citeľná zvýšená vlhkosť sa často spolu s iným faktorom (rôznorodosť kovových častí, atmosférická korózia) v dlhodobom časovom horizonte podieľa na výraznejšom poškodení kovových prvkov.

Dátum	Teplota	Vlhkosť
14.1. 2017	2,7 °C	48,8 %
15.1. 2017	2,8 °C	49,0 %
16.1. 2017	3,1 °C	49,1 %
18.1. 2017	2,6 °C	48,6 %
19.1. 2017	2,1 °C	48,0 %

Tab. č. 1 Hodnoty teploty a vlhkosti – prízemie knižnice

Dátum	Teplota	Vlhkosť
14.1. 2017	1,2 °C	51,9 %
15.1. 2017	1,4 °C	52,2 %
16.1. 2017	1,6 °C	52,5 %
18.1. 2017	1,3 °C	51,6 %
19.1. 2017	0,9 °C	49,9 %

Tab. č. 2 Hodnoty teploty a vlhkosti – vrchné poschodie

Knižné väzby sú uložené v pôvodných drevených regáloch, ktoré sú povrchovo upravované farebným náterom. Jeden regál je rozdelený na sedem políc s označením od A po G. Prvá polica s označením A sa nachádza v spodnej časti regálu. Táto polica nie je nijako navýšená – začína skoro rovnobežne s podlahou, kde sa na kovových prvkoch často prejavuje väčšie poškodenie (vyššia vlhkosť, prach). Knihy v spodných policiach, ktoré majú väčšie rozmery sú vo väčšine prípadov v polici natlačené na seba. Je preto veľmi problematické knihu z police vybrať, či naopak navrátiť ju na pôvodné miesto. Väzby

s kovovými prvkami pri tomto úkone často trpia a stále tak môže dochádzať k tvorbe nového mechanického poškodenia kovového prvku či zvyšných častí väzby (pokryv, dosky). Kovové prvky sú zväčša poškriabané, odlomené, zdeformované a v niektorých prípadoch stratené (dochádza k uvoľneniu fixácie spony).

Prevažne vo vrchných častiach regálu sú police rozdelené na tri časti a to na alfu (predná časť police) betu (zadná vyvýšená časť police) a gamu (pod betami). V niekoľkých prípadoch sa stáva, že preplnené police v rade beta sú neprimeranou váhou prehnuté. A tak nosnou konštrukciou pre túto policu sa stávajú knižné väzby z radu gama.

Regály, v ktorých sú knihy uložené, sú rozmiestnené takmer po celom obvode miestnosti. Výnimkou sú miesta s oknami (v miestnosti sú 4 okná) a dverami (jedny dvere). Okná v miestnosti sú pôvodné a neprešli žiadnou rekonštrukciou – prienik vlhkosti, teploty a nečistôt.

7.3.5.1 Poškodenie zliatin medi

Mechanické poškodenie

Nevhodné uloženie knižných väzieb je jednou z hlavných príčin mechanického poškodenia knižného kovania. Knižné väzby s kovovými prvkami sú mnohokrát neprimerane uložené vzhľadom k rozsahu úložného miesta. Pri vyberaní väzby dochádza k oškieraniu, zaháknutiu vytŕčajúceho materiálu.

Škrabance

Väčšina kovových prvkov je dôsledkom manipulácie mechanicky poškodená, čo sa prejavuje menej či viac výrazným poškrábaním kovového povrchu. Tento typ poškodenia môže vzniknúť už pri samotnej výrobe knižného kovania.



Obr. č.67 poškodenie štítu spony škrabancami. Sign. I F 20

Deformácia

Viditeľné deformácie vznikajú u gombíkovej puklice nárožného kovania, kedy je vydutý vrchol pôsobením tlaku zatlačený smerom do vnútra puklice.

Poškodené sú rovnako tak telá spôn. Poškodeniu často predchádza zmrštenie usňového remienka, alebo znemožnenie uzatvárania spony (poškodenie záchytky, tŕňu, háčiku a pod). Rozopnuté spony vyčnievajúce z formátu väzby sú tak náchylnejšie na poškodenie, najmä pri vyberaní a vkladaní vedľajšej knižnej väzby.



Obr. č. 68 Deformácia spony zapríčinená zmrštením usňového remienka a následným nevhodným uložením. Sign. I F 18



Obr. č. 69 Ďalšie ukážky deformácie. 31 A 14, II B 7

Praskliny

Poškodenie prejavujúce sa prasklinami nemusí byť len následkom nevhodného uloženia ale prasklina môže často pochádzať zo samotnej výroby.

Praskliny sú často dôsledkom deformácie knižného kovania, kedy pri dlhodobom, neprimeranom pnutí dochádza k únave materiálu. Vyskytujú sa často na kovových prvkoch zdobenými profilovaním, tepaním (napr. nárožné kovanie, puklice).



Obr. č. 70 Prasklina, ktorá bola zapríčinená predchádzajúcou deformáciou puklice. Sign. 1 F 1



Obr. č. 71 Ďalšie príklady prasklín. Sign. 31 A 16, 31 A 16

Odlomenie materiálu

V miestach častého namáhania dochádza k ulomeniu materiálu, čo je často podporené aj oslabením materiálu samotnou technikou výzdoby (hlboké linky, vybratia na stranách a pod.) knižného kovania alebo jeho deformáciou. Príkladom môže byť spona zdobená razbou s motívom jednoduchej linky. Pri namáhaní alebo deformácii tejto spony dochádza k odlomeniu časti materiálu v mieste zdobení.



Obr. č. 72 odlomenie časti materiálu v mieste výzdoby. Sign. XIX A 9



Obr. č. 73 ďalšie ukážky spôn s odlomenou časťou materiálu. Sign. II C 1,VII A 15

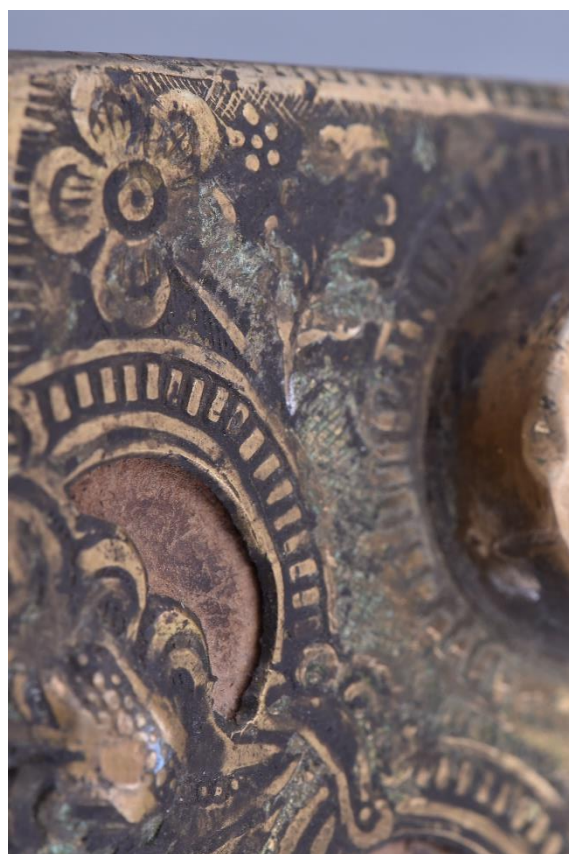
Chemické poškodenie

Prachové nečistoty

Prachové nečistoty sa usadzujú predovšetkým na kovovom povrchu zdobenom jemnou razbou. Najčastejšie sa jedná o nárožné kovania renesančnej knižnej väzby, alebo háčkové spony obdĺžnikového tvaru na gotických knižných väzbách.

Ďalším častým miestom pre usadzovanie prachových nečistôt sú vplyvom predchádzajúceho poškodenia otvorené puklice.

Usadzovanie prachových nečistôt na povrchu kovu môže mať fatálnejšie následky ako len zníženie čitateľnosti výzdoby. Prach v kombinácii s ďalším vonkajším faktorom (hlavne vlhkosťou) môžu viesť k tvorbe korózných produktov na povrchu kovu.



Obr. č. 74 Príklad znečistenia spony (vľavo) a nárožnice (vpravo) zdobenou razbou. Sign. I F 18, III A 8

Korózia

Galvanický článok

K vzniku tzv. galvanického článku dochádza v mieste spojenia dvoch kovov s rôznou ušľachtilosťou a vplyvom pôsobenia prostredia s vyššou relatívnou vlhkosťou.

Poškodenie sa najčastejšie objavuje na sponách barokových knižných väzieb, kde sú spony zo zliatiny medi fixované k usňovému remienku pomocou železných nitov.



Obr. č. 75 vznik galvanického článku Sign I E α 3



Obr. č. 76 Ďalšie príklady spon poškodených v mieste fixácie galvanickým článkom. Sign. I E 3, I E 9

Chloridové ióny

Počas prieskumu sa ukázalo, že najčastejšou príčinou vzniku korózie je prítomnosť chloridových iónov. Jedná sa o poškodenie najčastejšie barokových a zriedkavo renesančných knižných väzieb, pokrytých usňou činenou kamencom tzv. irchou. Tieto usne hlavne z obdobia baroka (nižšia kvalita irchy) sú hlavným zdrojom chloridových iónov. U iných typoch usní nebolo poškodenie tak výrazné.

Poškodenie koróziou sa tak nachádza najmä v miestach kde je knižné kovanie v blízkom kontakte s usňou, tzn. napr. v spodnej časti teľa spony v oblasti remienka.



Obr. č. 77 Poškodenie spony koróziou spôsobenou chloridovými iónmi. Sign. I F α 9



Obr. č. 78 Ďalšie príklady poškodenia koróziou spôsobenou chloridovými iónmi. Sign. XX B β 1, XIX A 5

7.3.5.2 Poškodenie zliatin železa

Mechanické poškodenie

Mechanické poškodenie u zliatin železa je menej časté v porovnaní so zliatinami medi. Na knižnom kovaní zo zliatin železa sú pozorovateľné škrabance, a nepatrné deformácie.

Korózia

Najčastejšou príčinou poškodenia u zliatin železa je korózia. Tá je rovnako ako u zliatin medi tvorená hlavne chloridovými iónmi, ktorých zdrojom sú irchované usne. Poškodenie koróziou môže následne viesť k oslabeniu materiálu a v horších prípadoch až k jeho strate.



Obr. č. 79 Príklad poškodenia spony koróziou. Sign. V B 11

8 Reštaurovanie kovových prvkov

8.1 Použité materiály, chemikálie a prístroje

Materiály:

Historický mosadzný plech – približne s 25 % Zn

Moderná nelegovaná oceľ triedy ČSN 11 373 (EN S235JRG1) bežných akostí s obsahom uhlíku do 0,2 %, fosforu do 0,05 % a síry do 0,05 %

Použité chemikálie:

Chelaton 3 pro anal. – Kyselina ethylendiaminotetraoctová disodná sol dihydrát

Ethylalkohol 96 % P.A – (C_2H_6O)

Benzin lekársky RN ČL 2009 a ČSN 65 6544

Toulen (čistý) – C_7H_8

20 % Kyselina sírová – (H_2SO_4)

Kyselina fosforečná – kyselina o-fosforečná 85 % č. (H_3PO_4)

Kyselina dekanová – ($C_{10}H_{19}NaO_2$), sodná soľ kyseliny kaprinovej (dekanovej)

Peroxid vodíku 30 % P.A. – (H_2O_2)

Tanin – (dubienková trieslovina)

1,2,3-Benztriazol pro foto – ($C_6H_5N_3$)

Včelí vosk

Mykrokryštalický vosk – TESCERO WACHS 30410

Akrylátový lak – Veropal D 709

Demineralizovaná voda

Použité prístroje:

Optický mikroskop Leica S6D

Všetky zmeny na kovových povrchoch boli zaznamenané pomocou optického mikroskopu Leica S6D. Sledoval sa stav pred čistením, po čistení, po stabilizácii a konzervovaní kovových prvkov. Jednotlivé fázy boli zaznamenané pomocou fotoaparátu Canon EOS 600D.

Spektrofotometer CM – 2600d

Po čistení, stabilizácii a konzervovaní bola meraná farebnosť pomocou spektrofotometru CM-2600d s ovládacím programom SpectraMagic NX. Namerané hodnoty slúžili na zachytenie možných farebných zmien povrchu.

Váha KERN PLJ 750-3N (VERKON)

Počas jednotlivých zásahov na modelových vzorkách bol vážený úbytok korózných produktov.

Mikrotryskacie zariadenie basic master 25-70 μ 220-240 V

Mikrotryskacie zariadenie bolo využívané pri metóde mechanického čistenia.

Laser Thunder Art

Laserové zariadenie bolo využívané na mechanické čistenie mosadzných a oceľových vzoriek.

Vlnová dĺžka: 1064 nm

Dĺžka impulzu: asi 8 ns

Energia pri: 1064 nm: 900 mJ, 532 nm: 400 mJ, 355 nm: 200 mJ

Frekvencia: až 20 Hz

Priemer paprsku: 10 mm

Prenos paprsku: kĺbové rameno

Pracovní teplota: 10 – 40 °C

Sieťové napätie: 220 v (stříd.), 16 A

Rozmery: laserová hlava 31 x 88 x 23 cm

8.2 Príprava modelových vzoriek

8.2.1 Príprava modelových vzoriek zo zliatiny medi

Modelové vzorky boli vyrobené z historického mosadzného plechu o rozmeroch 4,5 x 4,5 cm a sile 0,6 mm. Historický plech pochádza z 1. pol. 20. storočia. Jedná sa o zliatinu obsahujúcu 25 % Zn.

Korózne produkty boli dosiahnuté dlhodobým exponovaním povrchu plechu v prostredí vonkajšej atmosféry. Vystavením vonkajšej atmosfére prichádzal kov do častého kontaktu s kondenzujúcou vlhkosťou a ďalšími nečistotami (chloridové ióny, zlúčeniny síry, atď.). Pôsobením vonkajších faktorov došlo k pokrytiu oboch strán plechu súvislou vrstvou koróznych produktov medi na predpokladanej bázy oxidov, uhličitanov a chloridov.

8.2.2 Príprava modelových vzorkou z ocele

Na vzorky bola požitá moderná nelegovaná oceľ triedy ČSN 11 373 (ENS235JRG1) bežnej kvality s obsahom uhlíka do 0,2 %, fosforu do 0,05 % a síry do 0,05 %. Vzorky boli vystrihnuté z umelo skorodovaného plechu o rozmeroch 5 x 5 cm a sile 2 mm.

Korózne produkty na povrchu oceľového plechu boli dosiahnuté opakovaným pôsobením 3 % roztoku HCl, následne boli samovoľne vysušané v prostredí vonkajšej atmosféry.

8.3 Použité metódy čistenia u zliatin medi a ocele

Mechanické čistenie u zliatin medi

Sklenené vlákno

Na čistenie kovového povrchu bolo použité sklenené vlákno v tužke. Sklenené vlákno bolo testované na suchom povrchu kovu a na povrchu navlhčeného demineralizovanou vodou. Čistenie sa vykonávalo jemným kruhovým pohybom skleneného vlákna po povrchu kovu. Po vyčistení bol povrch kovu premytý vodou a vysušený.

Mechanické čistenie u železa

Oceľová vata

Skorodovaný železný povrch bol čistený pomocou oceľovej vaty. Čistenie bolo vykonávané kruhovým pohybom, počas ktorého boli vizuálne sledované zmeny na povrchu kovu spôsobené vplyvom tlaku.

Spoločné metódy mechanického čistenia

Tryskanie

Ďalšou testovanou metódou bolo mikroabrazívne čistenie. Na čistenie zliatiny medi boli vybrané dva druhy abrazíva a to plavená krieda a orechové škrupinky. V prípade železa boli použitými abrazívami balotina a orechové škrupinky. Čistenie bolo vykonávané pod 45 ° uhlom. Čistenie sa vykonávalo v mikrotryskacom zariadení basic master 25–70 μ 220–240V s tryskacou komorou. Na čistenie bola použitá tryska s priemerom 1,6 mm.

Použité abrazíva na čistenie:

Plavená krieda získava sa mletím a plavením kriedových hornín.

Balotina má formu sklenených mikrogulôčiek s priemerom 80–120 μ m (neostrohranné abrazívum). Pri čistení bol použitý tlak 1,5 baru. Mleté škrupiny vlašských orechov s časticami cca 400 μ m. (ostrohranné abrazívum). Sila tlaku pri čistení mosadzného plechu 2 bary, pri čistení ocele 3 bary.

Laserové čistenie

Laserovému čisteniu predchádzal výber vhodného typu laseru. Na čistenie bol zvolený laser s kratšou dĺžkou impulzu 8 ns, aby nedochádzalo k páleniu korózných produktov. Pri metóde čistenia laserom bola sledovaná vzdialenosť laseru od modelovej vzorky, vlnová dĺžka, energia pulzu, frekvencia (pozri tab. č.1 a 2).

Číslo vzorku	Vlnová dĺžka	Energia pulzu	Vzdialenosť
Z 11	355 nm	220	30 cm
Z 12	532 nm	220	25 cm
Z 13	1064 nm	220	30 cm
Z 14	1064 nm	180	30 cm

Tab. č. 1. využité parametre – oceľ

Číslo vzorku	Vlnová dĺžka	Energia pulzu	Vzdialenosť
M 7 A	266 nm	180	20 cm
M 7 B	355 nm	220	15–20 cm
M 8 A	532 nm	220	20 cm
M 8 B	532 nm	200	20 cm

Tab. č. 2. využité parametre – zliatina medi

Chemické čistenie u zliatin medi

Chemické čistenie kyslinou sírovou

Na čistenie bol použitý roztok kyseliny sírovej v koncentrácii 5 % a 8 %. Čistenie kyselinou sírovou bolo spolu testované na štyroch vzorkách s prídavkom a bez prídavku 3 % (30 %) peroxidu vodíka (pozri tab. č. 3). Roztok kyseliny sírovej bol na kovový povrch nanášaný pomocou nasiaknutej vatovej tyčinky. Aby bolo možné regulovať proces čistenia, vatová tyčinka s roztokom bola obtieraná o filtračný papier.

Číslo vzorku	Zloženie roztoku	Koncentrácia
M 9	H ₂ SO ₄	5 %
M 10	H ₂ SO ₄	8 %
M 11	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	5 %
M 12	H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	8 %

Tab. č. 3 koncentrácia a zloženie roztokov

Chemické čistenie Chelatonom III

Na čistenie boli použité roztoky Chelatonu III s koncentráciou 5 % a 8 % s prídavkom peroxidu vodíka. Čisteniu modelového vzorku predchádzalo odmastenie povrchu kovu 96 % etanolom. Roztok Chelatonu III sa nanášal na povrch pomocou vatovej tyčinky namočenej do roztoku. Čistenie bolo vykonávané dôkladne tak, aby dochádzalo k zjednoteniu povrchu.

Stabilizácia zliatin medi

Stabilizačné roztoky boli na povrch kovov aplikované formou náteru z dôvodu testovania metód vhodných na reštaurovanie kovových prvkov na knižnej väzbe.

Benztriazol

Stabilizovanie korózných produktov na povrchu modelového vzorku bolo vykonané 3 % roztokom benztriazolu v etanole. Roztok bol aplikovaný na vyčistený, alebo odmastený plech formou náteru. Po 24 hodinách bola aplikovaná ďalšia vrstva benztriazolu.

Stabilizácia ocele

Kyselina fosforečná

Jednou z možných metód stabilizácie je aplikácia 5 % roztoku kyseliny fosforečnej. Roztok je na povrch kovu nanášaný formou náteru v podobe jednej až dvoch vrstiev. Opakovaný náter bol prevedený po 24 hodinách.

Tanátovanie

Na tanátovanie bol použitý 20 % roztok taninu s 5 % liehu. Tanin bol aplikovaný na odmastený povrch kovu jednou až dvomi vrstvami náteru. Opakovanie náteru bolo prevedené až po 24 hodinách.

Kyselina dekanová

Korózna vrstva oceľového plechu bola stabilizovaná 5 % kyselinou dekanovou v etanole s pridaním hydroxidu sodného. Na povrch kovu bola aplikovaná formou náteru pomocou štetca. Po 24 hodinách bol náter opakovaný.

Konzervovanie zliatiny medi a ocele

Včelí vosk

Na zakonzervovanie povrchu kovu bol použitý včelí vosk rozpustený v benzíne. Riedky roztok včelieho vosku s benzínom bol na povrch aplikovaný formou náteru. Pre docielenie rovnomerného zakonzervovania povrchu bol po aplikácii kov zahriaty pomocou fenu. Vytvorila sa tak na povrchu kovu rovnomerná ochranná vrstvička.

Mikrokryštalický vosk

Mikrokryštalický vosk bol rozpustený v etanole. Na povrch kovu bol aplikovaný rovnako formou náteru v dvoch vrstvách.

Akrylátový lak

Poslednou metódou konzervovania je použitie 6 % roztoku akrylátového laku, Veropalu rozpusteného v toluéne. Na povrch bol aplikovaný formou dvoch náterov.

8.4 Výsledky a diskusia

8.4.1 Čistenie zliatiny medi

Mechanické čistenie

Sklenené vlákno

Použitím skleneného vlákna na suchý kovový povrch síce bolo docielené vyčistenie kovu od korózných produktov, ale už počas samotného čistenia bola vizuálne zaznamenaná tvorba mechanického poškodenia. Na povrchu kovu dochádzalo k vzniku škrabancov smere čistenia. Ďalšou nevýhodou tejto metódy bolo odlamovanie čiastočiek skleneného vlákna, ktoré sa dostávali aj napriek vymedzeniu na okolité materiáli.

Z dôvodu vzniku mechanického poškodenia bolo v prípade ďalšieho vzorku úmyslom znížiť tvorbu škrabancov na povrchu kovu. Aby sa docielilo zjemnenie tohto zásahu bol povrch navrstvený demineralizovanou vodou. Tým sa znížila sila trenia skleneného vlákna o povrch kovu. Touto metódou bolo docielené odstránenie korózných produktov z povrchu kovu bez akéhokoľvek mechanického poškodenia. Dochádzalo k rovnomernému vyčisteniu povrchu kovu so zachovaním prirodzenej patiny.

Pri čistení rovnako ako v predchádzajúcom prípade dochádzalo k odlamovaniu malých čiastočiek skleneného vlákna, ktoré sa však nedostávali do okolia, ale ostali nalepené na povrchu kovu. Tieto čiastočky skleneného vlákna boli odstránené premytím povrchu demineralizovanou vodou. Ďalším možným riešením môže byť odsatie čiastočiek vysávačom s regulovateľným odsávaním.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Mechanické čistenie skleneným vláknom môžeme považovať ako vhodnú metódu čistenia kovových prvkov na knižnej väzbe. Samotnému čisteniu však musí predchádzať odseparovanie kovového prvku od okolitých materiálov. Tak, aby sa jednotlivé čiastočky skleneného vlákna nedostali do okolitých materiálov.

Tryskanie

V úmysle docielenia šetrného čistenia bolo u prvého vzorku zvolené abrazívum v podobe plavenej kriedy. Z dôvodu dostávajúcej sa vlhkosti do abrazíva žiaľ nebolo možné túto metódu otestovať.

Metódu mikrotryskania bolo možné použiť u ďalšieho vzorku, kedy bolo ako abrazívum zvolené mleté orechové škrupinky. Na čistenie bol zvolený tlak o sile 2 barov.

Výška tlaku pri tryskaní orechovými škrupinkami bola vybraná s ubúdajúcimi koróznymi produktmi z povrchu kovu. Podľa rovnakého kritéria bola vybraná vzdialenosť a uhol trysky. Abrazívne čistenie odstránilo z povrchu kovu tenký nános zelených korózných produktov, ale silnejšie korózne vrstvy na povrchu zostali. Pomocou optického mikroskopu bolo zistené, že v niektorých prípadoch pri odstránení korózných produktov dochádzalo k odlúpnutiu nečistoty spolu s ďalšími vrstvami kovu.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Táto metóda abrazívneho čistenia sa nepreukázala ako vhodná metóda na modelových vzorkách, no napriek tomu by táto metóda stála za ďalšie preskúmanie (typ korózie, druh zliatiny a pod.). Je veľmi ťažké predpokladať výsledný efekt čistenia, ktorý závisí od typu koróznej vrstvy a použitého abrazíva. Preto by bolo možné túto metódu vykonať len v prípade, ak by zásahu mohla predchádzať rada skúšok.

Laserové čistenie

Samotnému čisteniu predchádzal výber vhodného typu laseru. Mimo modelové vzorky bol testovaný laser EOS 1000SFr a Thunder Art. V oboch prípadoch bola hľadaná viditeľná hranica čistenia. Tá však nebola nájdená u laseru typu EOS 1000SFr a preto nebolo možné tento typ zariadenia ďalej využívať. V prípade tohto laseru dochádzalo skôr k páleniu koróznej vrstvy ako jej odstráneniu, čo sa prejavilo na povrchu kovu výrazným sčernením. Pálenie koróznej vrstvy bolo spôsobené pravdepodobne dĺžkou impulzu, ktorú je možné nastaviť minimálne na 60 μ s. Zatiaľ čo u laseru Thunder Art je dĺžka impulzu 8 ns.

Čistenie laserom na modelových vzorkách bolo skúšané s rôznou vlnovou dĺžkou, energiou a vzdialenosťou od čisteného povrchu. Jednotlivé parametre sa navzájom ovplyvňovali a ich vzájomným pôsobením vznikala sila pulzu, ktorou bol povrch kovu čistený od korózných produktov.

Na každom modelovom vzorku bolo docielené odstránenie korózných produktov. No v niektorých prípadoch dochádzala až k prečisteniu na samotný povrch kovu. V prípade metódy čistenia laserom neboli dosiahnuté jednoznačné výsledky. K možnej hranici čistenia sme sa len priblížili. Táto metóda si vyžaduje väčšiu pozornosť skúmania, čo nebolo z časovej náročnosti možné doceliť.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Je veľmi odvážne tvrdiť, že sa jedná o vhodnú metódu čistenia knižného kovania, ale zároveň túto metódu nie je nutné úplne vylúčiť. Ako je vyššie v texte zmienené, je potrebné metódu čistenia laserom ešte hlbšie preskúmať, na rôznych typoch zliatiny medi.

Nevýhodou laserového čistenia so zariadením Thunder Art bola zložitá manipulácia s rozmerným kľbovým ramenom, pomocou ktorého bolo vykonávané samotné čistenie a jeho potrebná vzdialenosť od čisteného vzorku. Za celkovú nevýhodu laserového čistenia môžeme považovať finančnú nákladnosť laserového zariadenia.

Chemické čistenie

Chemické čistenie kyselinou sírovou

Na chemické čistenie boli použité roztoky v koncentrácii 5 % a 8 % a s rovnakou koncentráciou boli použité roztoky s pridaním peroxidu vodíka.

Roztoky kyseliny sírovej boli na povrchu kovu nanášané po malých častiach, tak aby bolo možné obmedziť proces čistenia a včas tak zastaviť prebiehajúcu reakciu na povrchu kovu. Roztoky kyseliny sírovej rýchlo odstránil čiernu koróznú vrstvu, no zelená korózná vrstva bola odstránená, len tam, kde sa nachádzala v tenkej vrstve. V prípade ďalšej snahy odstrániť zvyšné časti zelenej vrstvy roztokom kyseliny sírovej dochádzalo v okolitých miestach k prečisteniu povrchu, tzn. že okolité miesta boli čistené až do lesku.

Pre úplné odstránenie koróznej vrstvy by bolo možné povrch kovu lokálne dočistiť mechanickým spôsobom pod mikroskopom.

Nevýhodou zvýšenej koncentrácie roztoku je znížená kontrolovateľnosť čisteného kovového prvku. 8 % roztok veľmi rýchlo odstraňoval korózne produkty a v niektorých bodoch spôsoboval leptanie plechu. Preto bolo nutné roztok kyseliny sírovej aplikovať na vzorku rovnako po častiach, aby tak bolo možné včas zastaviť reakciu. V prípade dvoch modelových vzoriek bol do roztoku pridaný 30 % peroxid vodíka. Peroxid vodíka v roztoku by mal zamedziť zružovaniu povrchu kovového prvku, čo ani v jednom prípade nebolo preukázané.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Čistenie roztokom kyseliny sírovej sa všeobecne nepreukázala ako vhodná metóda na čistenie kovu.

Chemické čistenie Chelatonom III

Na čistenie boli použité roztoky Chelatonu III s koncentráciou 5 % a 8 % s prídavkom peroxidu vodíka. Pôsobením roztoku Chelatonu III na korózne produkty bolo docielené odstránenie tenkých nezelenaných vrstiev koróznych produktov, zatiaľ čo silnejšie vrstvy koróznych produktov ostávali na povrchu kovu. Pri snahe dočistiť tieto miesta len za použitia roztoku bolo spôsobené aj 5 % roztokom Chelatonu III naleptanie plechu.

Vhodnejším riešením by tak mohlo byť prevlhčenie koróznych produktov roztokom Chelatonu III, kedy by bolo docielené zmäkčenie koróznych produktov (aj organického pôvodu) a následne po opláchnutí dočistenie koróznych vrstiev mechanickým spôsobom. Počas čistenia modelových vzorkou bolo veľmi náročné odhadnúť správnu hranicu čistenia, tak aby nedochádzalo k poškodeniu materiálu. Rovnako tak bolo veľmi náročne predpokladať rýchlosť reakcie pred samotným začatím zásahu.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Túto metódu čistenia je vhodné využiť len v najnevyhnutnejšom prípade a jej použitie by sa malo obmedzovať len na lokálne chemické odstraňovanie koróznych produktov.

8.4.2 Čistenie ocele

Mechanické čistenie

Oceľová vata

Použitím oceľovej vaty bolo docielené čiastočné odstránenie koróznych produktov z povrchu oceľového plechu. Odstránené boli najmä drobivé čiastočky korózie, ktoré pri akejkoľvek manipulácii s modelovým vzorom odpadávali.

Veľkou nevýhodou tohto čistenia je uvoľňovanie malých častí oceľovej vaty, ktoré sa následne zachytávali na nerovnom kovovom povrchu alebo sa dostávali do okolitého prostredia.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Touto metódou boli dosiahnuté pozitívne výsledky. Ako je už vyššie uvedené za jedinú nevýhodu môžeme považovať uvoľňovanie malých čiastočiek oceľovej vaty

do okolia. V prípade čistenia knižného kovania priamo na väzbe je vhodnejšie k tejto metóde použiť vysávač s regulovateľným odsávaním a rovnako tak prekryť okolité materiáli (useň, drevo, textil a pod). Dôležitou súčasťou čistenia sú ochranné pomôcky v podobe rúška.

Tryskanie

Pre modelové vzorky oceli boli použité dva typy abrazíva a to balotina a mleté orechové škrupinky. Výška tlaku bola regulovaná podľa pôsobenia abrazíva na koróziu ocele, čo bolo v prípade tryskania orechových škrupiniek 3 bary a u balotiny 2 bary. Silu tryskania bolo možné regulovať aj podľa vzdialenosti alebo uhlu trysky.

Veľmi dobrého výsledku bolo docielené tryskaním pomocou orechových škrupiniek, kedy došlo k zjednoteniu kovového povrchu.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Metóda tryskania sa ukázala ako jedna z najlepších metód čistenia korózných produktov na oceľovom plechu. Táto metóda je vhodná na čistenie knižného kovania so zliatin železa. V prípade možnosti dôkladného vykrytia okolitých materiálov na knižnej väzbe, môžeme túto metódu využiť aj na nedemontované knižné kovanie. Nevýhodou použitého mikrotryskacieho zariadenia basic master je tryskacia komora malých rozmerov. V prípade využitia abrazívneho čistenia na nedemontované knižné kovanie s väzbou väčšieho formátu je nutné zvoliť iný typ mikrotryskacieho zariadenia alebo metódu použiť mimo tryskaciu komoru.

Laserové čistenie

Samotnému čisteniu predchádzal výber vhodného typu laseru (pozri kap. Zliatina medi).

U každého očisteného kovového prvku zostávali na povrchu miesta s koróznymi produktmi. Povrch pôsobil na dotyk príliš drsne. V prípade niektorých vzoriek dochádzalo k prečisteniu povrchu na samotný kov. U tejto metódy bol počet vzoriek nedostatočný a vyžaduje si ďalšie skúmanie.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Túto metódu nie je možné použiť na čistenie knižného kovania.

8.4.3 Stabilizácia zliatin medi

Benztriazol

Stabilizáciou 3 % roztokom Benztriazolu bola na povrchu kovu vytvorená tenká priehľadná vrstvička s jemným púdrovým efektom, ktorý sa zvýšil pri druhom nánose vrstvy benztriazolu. Na povrchu kovu sa vytvoril nerovnomerný priehľadný povlak nezreagovaného benztriazolu svetlo bielej farby. Tento povlak bolo možné jemne zotrieť pomocou bavlnenej handričky.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Stabilizácia benztriazolom je vhodná na knižné kovanie, ale vzhľadom k toxicite látky je nutné dbať na zvýšenú bezpečnosť pri práci s ňou.

8.4.4 Stabilizácia ocele

Kyselina fosforečná

Po aplikácii jednej vrstvy kyseliny fosforečnej sa na povrchu kovu vytvoril biely nerovnomerný povlak. Povlak sa tvoril v mieste s menšou vrstvou korózných produktov.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Podľa dosiahnutých výsledkov na modelových vzorkách, nie je vhodné túto metódu použiť na knižné kovanie.

Tanátovanie

Po aplikácii 20 % tanátovacieho roztoku bola na povrchu vzorku vytvorená rovnomerná stabilizačná vrstva. Voľným okom boli zaznamenané farebné zmeny povrchu, čo bolo následne potvrdené meraním farebnosti pomocou spektrofotometra (pozri Textová príloha). Stabilizovaná vrstva korózných produktov sa prejavuje hnedým až čiernym sfarbením.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Aj napriek farebným zmenám je táto metóda vhodná na stabilizáciu železných prvkov.

Kyselina dekanová

Roztok kyseliny dekanovej bol na povrch aplikovaný formou náteru v dvoch vrstvách. Na povrchu kovu neboli zaznamenané žiadne farebné zmeny, ktoré by bolo možné pozorovať voľným okom.

Vhodnosť zásahu na knižné kovanie:

Stabilizácia kyselinou dekanovou je vhodná metóda na knižné kovanie zo zliatiny železa, je ale nutné overiť ochranné účinky pri aplikácii na reálnych historických vzorkách.

8.4.5 Konzervovanie zliatiny medi a ocele

Včelí vosk

Povrch kovu bol zakonzervovaný včelím voskom rozpusteným v benzíne. Po nanesení plynulej vrstvy vosku sa na povrchu kovu vytvorila tenká ochranná vrstva.

Mikrokryštalický vosk

Na modelovom vzorku sa vytvorila nepatrná vrstva filmu, ktorá zjednotila a oživila povrch kovu.

Akrylátový lak

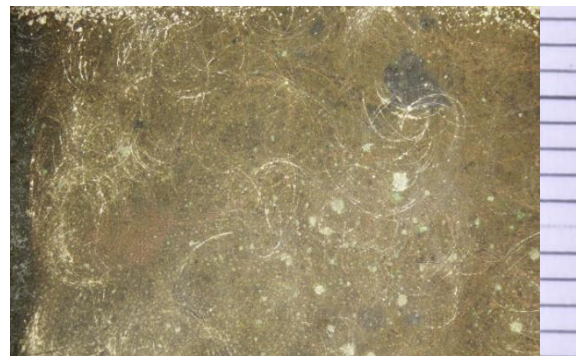
Akrylátový lak vytvára na povrchu kovu tenkú separačnú vrstvu. Farebne povrch kovu pôsobí živšie no jeho nevýhodou je zvýraznenie pozostatkov korózných produktov. Dochádza k výraznejšiemu farebnému kontrastu. V bočných pohľadoch je povrch kovu nepatrne lesklejší.

Vhodnosť zásahu konzervačných látok na knižné kovanie:

Po aplikácii jednotlivých konzervačných látok na modelové vzorky dochádzalo k nepatrnému farebnému posunu. V každom prípade bola na povrchu vytvorená rovnomerná ochranná vrstva.

Čistenie zliatiny medi - optický mikroskop Leica S6D (fotografie pred a po čistení)

Sklenené vlákno



Obr. č. 80 Vzorka 1/1: Čistenie skleneným vlákno za sucha



Obr. č. 81 Vzorka 2/3: Čistenie skleneným vláknom za mokra

Tryskanie – škrupinky

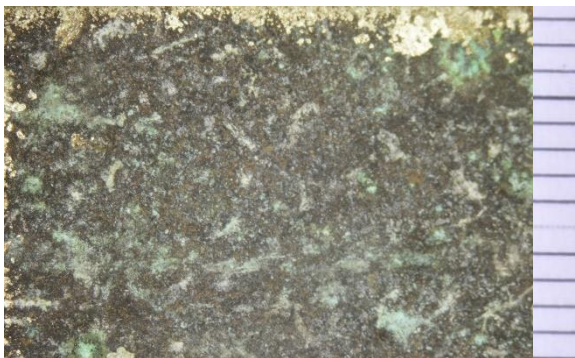


Obr. č. 82 Vzorka 3/1: Tryskanie orechovými škrupinkami

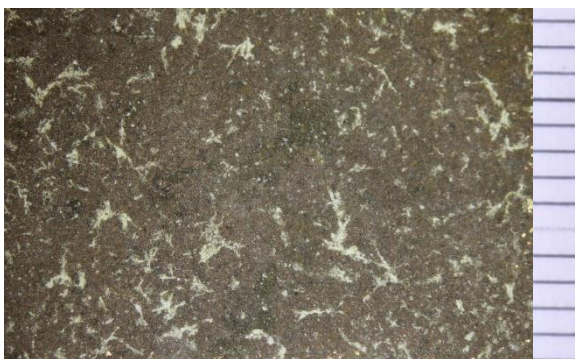
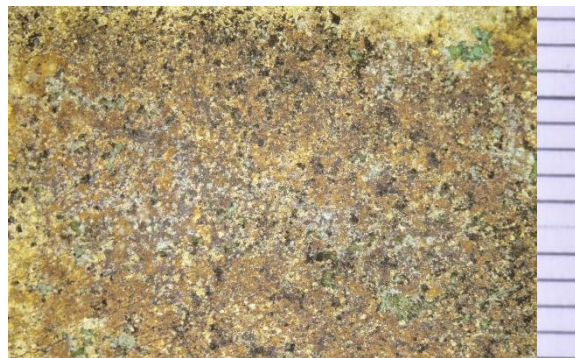


Obr. č. 83 Vzorka 4/3: Tryskanie orechovými škrupinkami

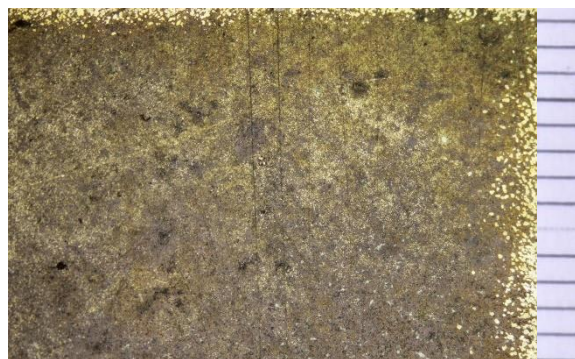
Laserové čistenie



Obr. č. 84 Vzorka 7/1: Čistenie laserom



Obr. č. 85 Vzorka 7/2: Čistenie laserom



Obr. č. 86 Vzorka 8/4: Čistenie laserom



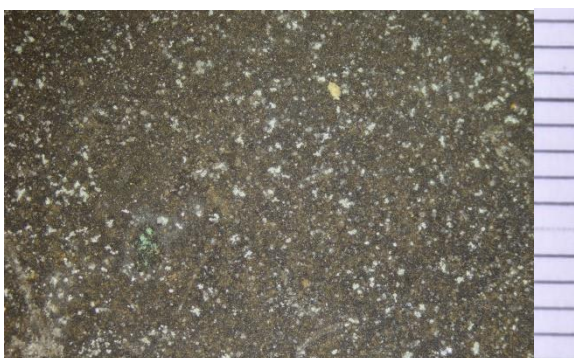
Obr. č. 87 Vzorka 8/2: Čistenie laserom



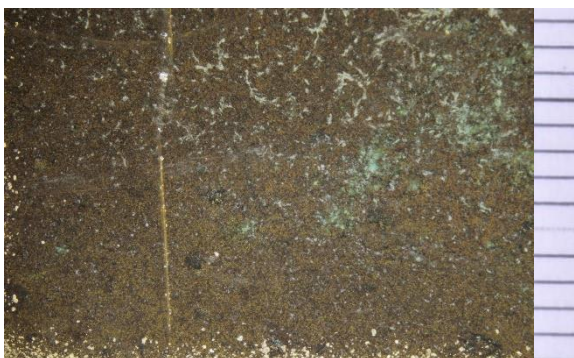
Kyselina sírová



Obr. č. 88 Vzorka 9/1: Čistenie 5 % kyselinou sírovou



Obr. č. 89 Vzorka 10/3: Čistenie 8 % kyselinou sírovou



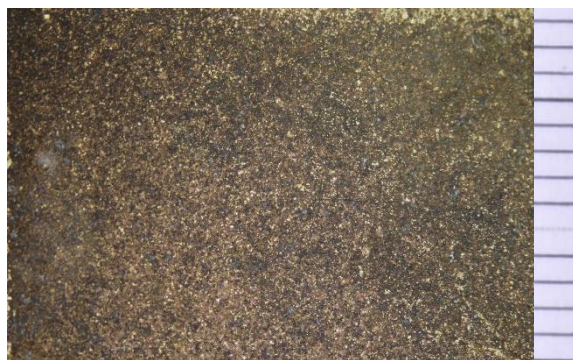
Obr. č. 90 Vzorka 11/1: 5 % kyselina sírová s 3 % (30 %) H_2O_2



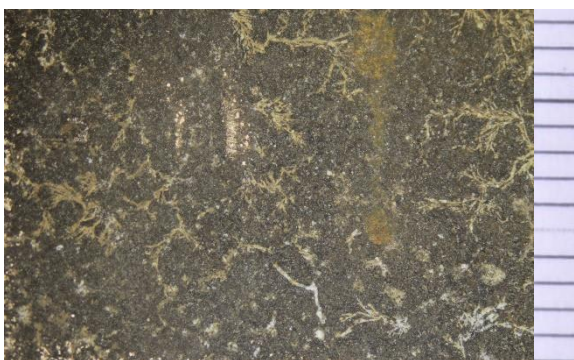
Obr. č. 91 Vzorka 12/2: 8% kyselina sírová 3 % (30 %) s H_2O_2



Chelaton III



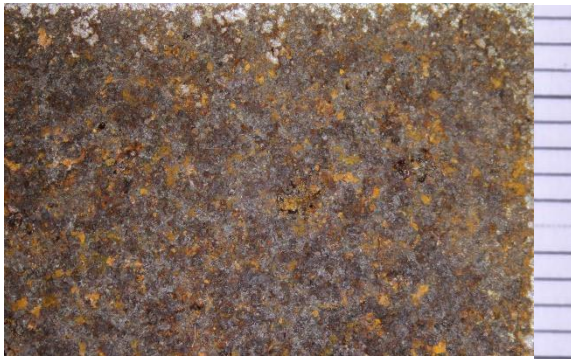
Obr. č. 92 Vzorka 13/1: Čistenie 5 % Chelatonom III



Obr. č. 93 Vzorka 14/3: Čistenie 8 % Chelatonom III

Čistenie ocele - optický mikroskop Leica S6D (fotografie pred a po čistení)

Oceľová vata



Obr. č. 100 Vzorka 2/2: Čistenie oceľovou vatou

Tryskanie – balotina



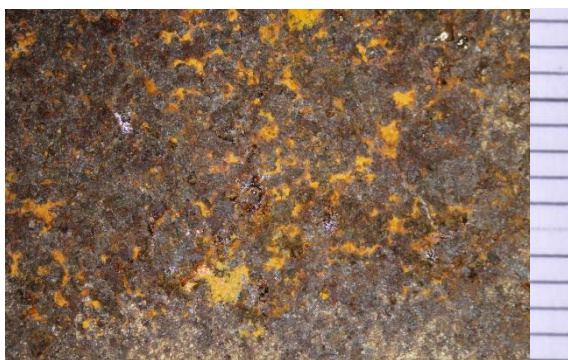
Obr. č. 101 Vzorka 6/1: Tryskanie balotinou

Tryskanie – orechové škrupinky

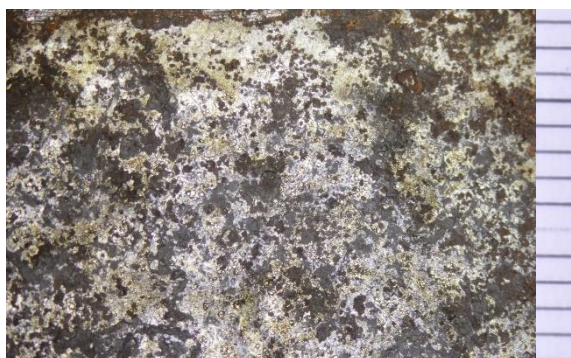


Obr. č. 102 Vzorka 10/4: Tryskanie orechovými škrupinkami

Laserové čistenie



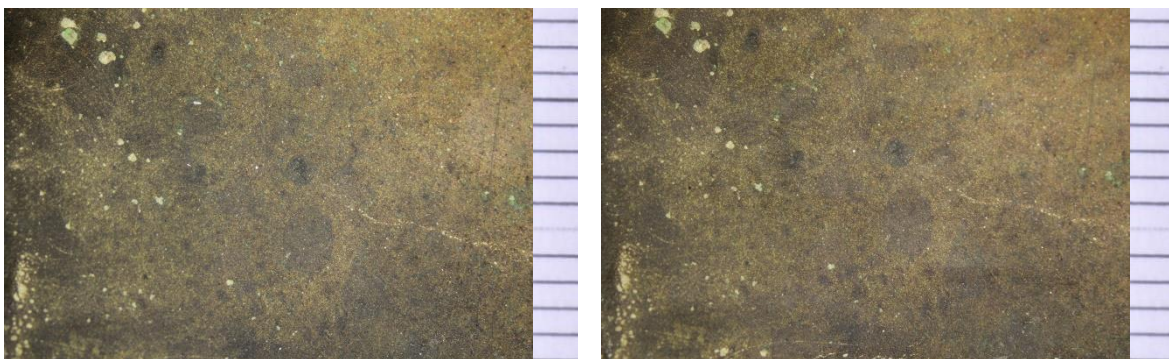
Obr. č. 103 Vzorka 1/4: Čistenie laserom



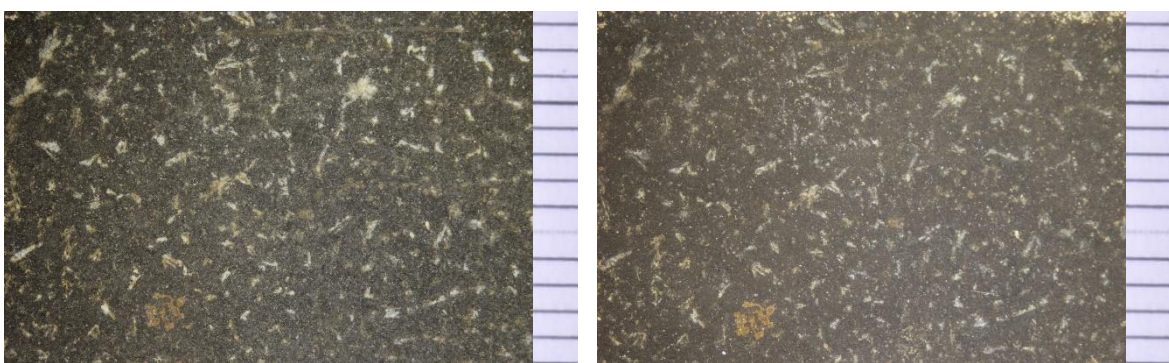
Obr. č. 104 Vzorka: 14/1: Čistenie laserom

Stabilizácia mosadze - optický mikroskop Leica S6D (fotografie pred a po čistení)

Benztriazol



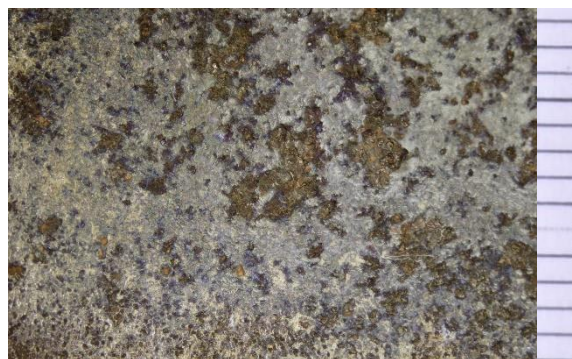
Obr. č. 105 Vzorka 1/3: Stabilizácia 3 % Benztriazolom



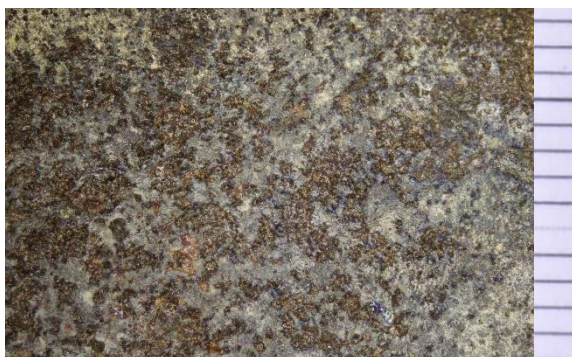
Obr. č. 106 Vzorka 15/1: Stabilizácia 3 % Benztriazolom

Stabilizácia ocele - optický mikroskop Leica S6D (fotografie pred a po čistení)

Kyselina fosforečná



Obr. č. 107 Vzorka 2/2: Stabilizácia 5 % kyselinou fosforečnou

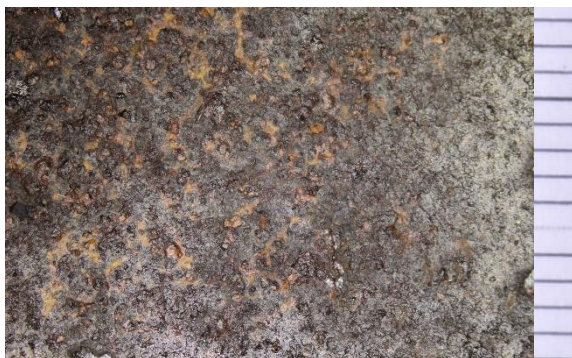


Obr. č. 108 Vzorka 6/2: Stabilizácia 5 % kyselinou fosforečnou

Tanin



Obr. č. 109 Vzorka 3/1: Stabilizácia 20 % taninom s 5 % liehu (2 vrstvy)



Obr. č. 110 Vzorka 16/4: Stabilizácia 20 % taninom s 5 % liehu (1 vrstva)

Kyselina dekanová



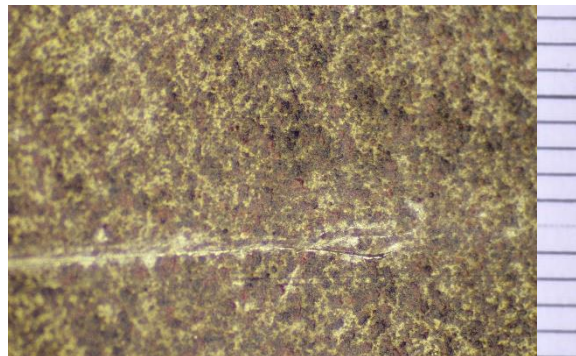
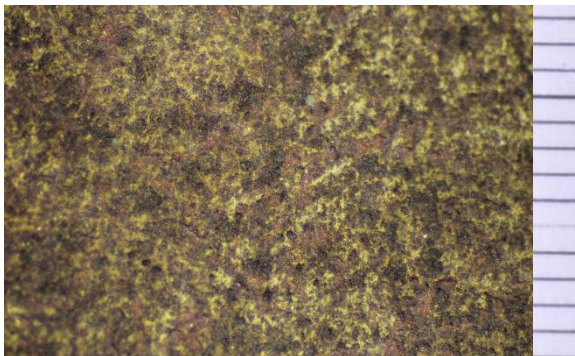
Obr. č. 111 Vzorka 4/3: Stabilizácia 3 % kyselinou dekanovou



Obr. č. 112 Vzorka 1/3: Stabilizácia 3 % kyselinou dekanovou

Konzervovanie mosadze - optický mikroskop Leica S6D (fotografie pred a po čistení)

Včelí vosk

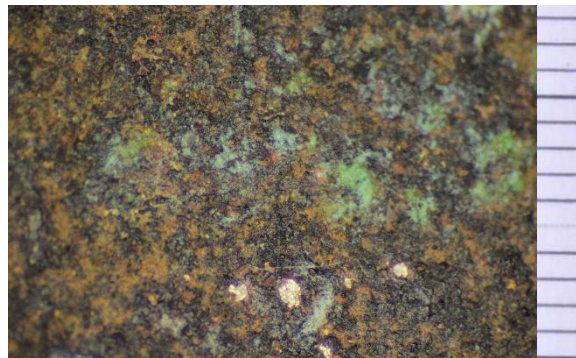
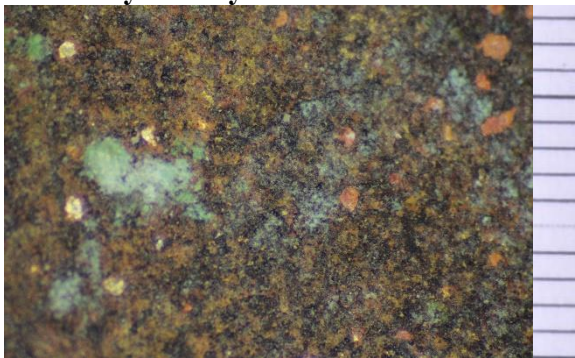


Obr. č. 113 Vzorka 2/1: Konzervovanie včelím voskom

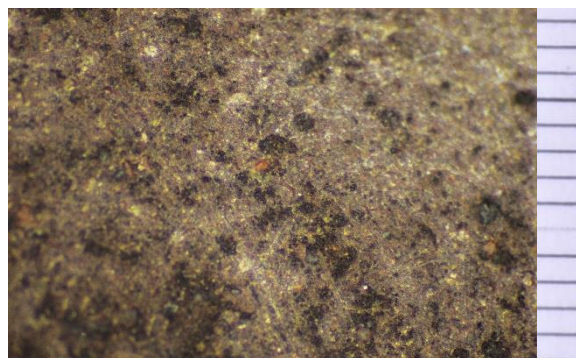
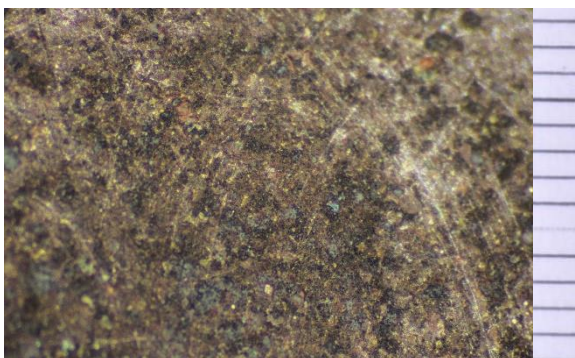


Obr. č. 114 Vzorka 14/1: Konzervovanie včelím voskom

Mikrokryštalický vosk

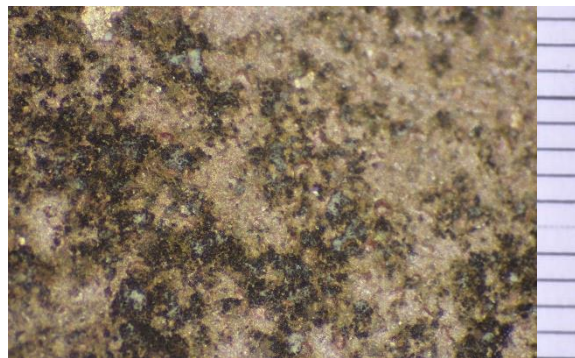
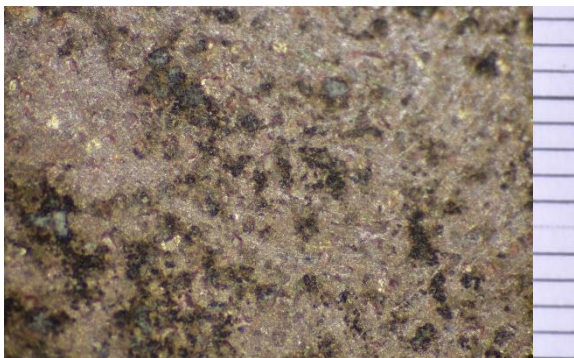


Obr. č. 115 Vzorka 4/2: Konzervovanie mikrokryštalickým voskom

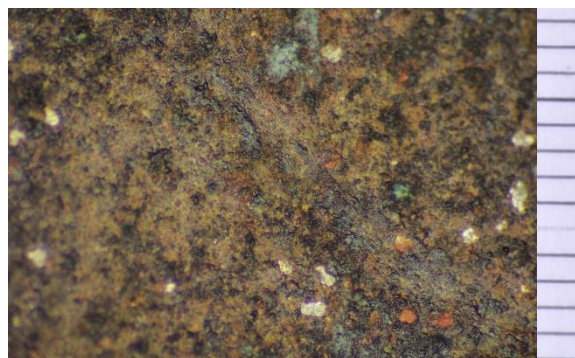
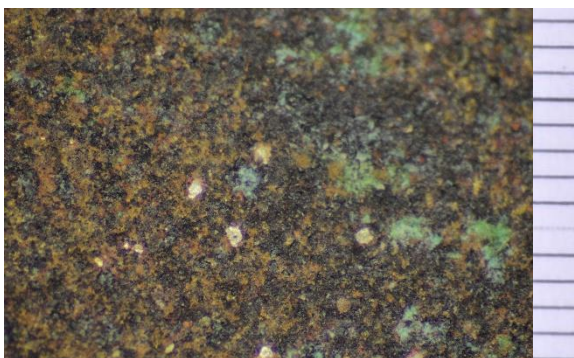


Obr. č. 116 Vzorka 10/2: Konzervovanie mikrokryštalickým voskom

Akrylátový lak



Obr. č. 117 Vzorka 2/3: Konzervovanie akrylovým lakom



Obr. č. 118 Vzorka 4/3: Konzervovanie akrylovým lakom

Konzervovanie ocele - optický mikroskop Leica S6D (fotografie pred a po čistení)

Včelí vosk

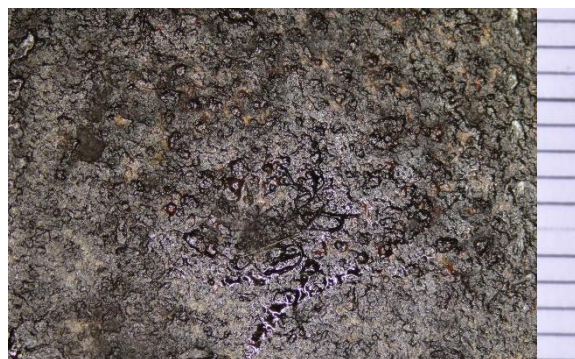


Obr. č. 119 Vzorka 5/1: Konzervovanie včelím voskom

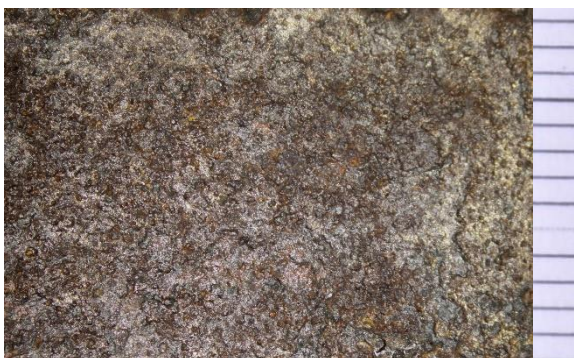


Obr. č. 120 Vzorka 10/1: Konzervovanie včelím voskom

Mikrokryštalický vosk

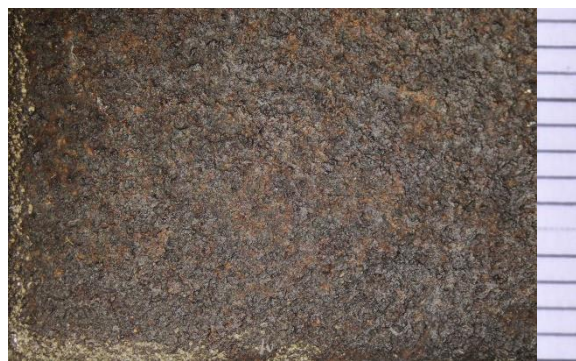


Obr. č. 121 Vzorka 16/2: Konzervovanie mikrokryštalickým voskom

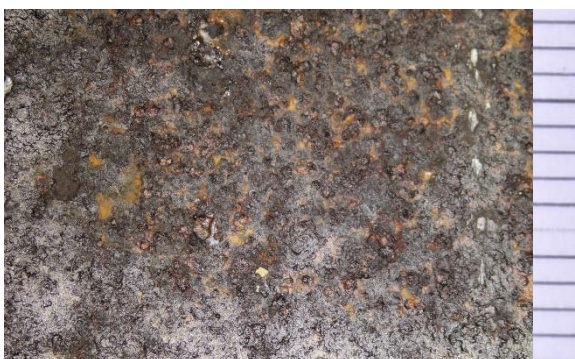


Obr. č. 122 Vzorka 8/2: Konzervovanie mikrokryštalickým voskom

Akrylátový lak



Obr. č. 123 Vzorka 10/3: Konzervovanie akrylátovým lakom



Obr. č. 124 Vzorka 16/3: Konzervovanie akrylátovým lakom

Záver

V diplomovej práci som sa zaoberala typológiou a poškodením knižného kovania na väzbách benediktínskej knižnici v Broumove a problematikou konzervovania a reštaurovania knižného kovania.

Samotnému vzniku diplomovej práce predchádzal podrobný prieskum knižného kovania z fondu benediktínskej knižnici. Kovové prvky boli skúmané ako zo strán typológie, tak zo strán poškodenia. Počas prieskumu boli skúmané väzby s dochovaným knižným kovaním, ktorých bolo preskúmaných 1214 ks.

Na základe vyhotoveného prieskumu vznikla kapitola *Knižné kovanie na väzbách z fondu benediktínskej knižnici v Broumove*. V tejto kapitole som sa snažila rozdeliť knižné kovanie podľa období na gotické, renesančné, barokové a kovanie od pol. 19. do pol. 20. stor. V podkapitolách sú bližšie popisované jednotlivé časti knižného kovania charakteristické pre dané obdobie. Najstaršie väzby s knižným kovaním sú datované koncom 15. storočia. Väzby môžeme zaradiť do tzv. obdobia neskej gotiky, ktorá pretrváva až

do 1. polovice 16. stor. Do neskej gotického obdobia bolo zaradených 122 väzieb s knižným kovaním. Na väzbách sa nachádzajú najčastejšie spony s prierezovou záchytkou obdĺžnikového tvaru a spony v tvare písmena „T“. Rohy knižných dosiek zdobí a chráni nárožné kovanie deltového tvaru. Na väzbách sa rovnako nachádzajú prevažne panvičkové, gombíčkové, vedierkové puklice, ktoré sa vyskytujú ako súčasť nárožného kovania alebo ako samostatne chrániaci prvok na rohoch knižných dosiek.

Od polovice 16. stor. do začiatku 17. stor. bolo preskúmaných 328 renesančných knižných väzieb s pretrvávajúcou háčkovou sponou s prierezovou záchytkou a s háčkovou sponou s kolíčkovou záchytkou. Na renesančných väzbách sa objavuje nárožné kovanie prevažne vykrajovaného typu s pôdorysom v tvare trojuholníka. Puklice sa vyskytujú len ako súčasť nárožného kovania.

Začiatkom 17. až do konca 19. stor. pretrvávajú na barokových knižných väzbách spony háčkové s kolíčkovou záchytkou, ktorých bolo preskúmaných 145 ks. Súbežne od začiatku 17. stor. sa vyskytujú spony hranové dierkové uzatvárané pomocou trňu v prednej hrane dosky, preskúmaných 606 ks väzieb. Na väzbách sa nárožne kovanie vyskytuje len výnimočne. Pukličky sa využívajú na fixáciu usňového remienka do žliabku na zadnej knižnej doske.

Väzby z polovice 19. stor. do polovice 20. stor. sa objavujú výnimočne (13ks preskúmaných). Ručnú výrobu kovových prvkov nahrádza priemyselná výroba.

Na knihách sa nachádzajú kovové prvky v podobe dierkových alebo háčkových klbových spôn, nárožného kovania alebo v podobe kovových líšt po obvode knižných dosiek.

K popisovaniu jednotlivých častí knižného kovania bola využívaná terminológia, z práce *Kovové prvky v knižní vazbě jejich vývoj, výroba, restaurování a konzervace* študentky Kariny Sojkovej.

Nasledujúcou kapitolou je *Poškodenie kovových prvkov v benediktínskej knižnici* tá sa stručne venuje najčastejším typom poškodenia knižného kovania mechanického či chemického pôvodu. Jednotlivé typy poškodenia sú doplnené fotografiami.

Za kapitolou o poškodení ďalej nadväzuje kapitola o problematike konzervovania a reštaurovania knižného kovania zo zliatin medi a železa. Jednotlivé metódy boli skúmane na modelových vzorkách s umelo vytvorenými koróznymi produktmi, ktoré simulovali korózne poškodenie v benediktínskej knižnici. Pozornosť je venovaná metódam čistenia, stabilizácie a následnej konzervácie.

Na čistenie modelových vzoriek boli použité mechanické a chemické metódy čistenia. V prípade zliatin medi sa ukázala, ako vhodná metóda čistenie skleneným vláknom s navlhčením povrchu kovu demineralizovanou vodou. Naopak medzi najnevhodnejšie metódy čistenia môžeme považovať chemické čistenie kyselinou sírovou. V prípade Chelatonu III by sa malo jeho použitie obmedzovať len na lokálne odstraňovanie korózných produktov. Nevhodným použitím roztoku Chelatonu III môže dôjsť k naleptaniu kovu.

Na oceľové vzorky bolo využívané len mechanické čistenie u týchto vzoriek sa za najvhodnejšie metódy preukázali čistenie oceľovou vatou a abrazívne čistenie pomocou mletých orechových škrupiniek .

Na stabilizáciu zliatiny medi bol použitý len roztok Benztriazolu, ktorý sa po vizuálnom zhodnotení ukázal ako vhodná metóda stabilizácie. Na oceľových vzorkách boli testované tri metódy stabilizácie. Za nevhodnú metódu, kvôli tvoreniu bieleho povlaku na povrchu kovu môžeme považovať kyselinu fosforečnú. Za vhodné metódy môžeme považovať stabilizáciu roztokom taninu a kyselinou dekanovou.

Metódy konzervovania sa v oboch typoch modelových vzoriek zhodovali. V prípade konzervovania akrylátovým lakom, včelím alebo mikrokryštalickým voskom dochádzalo k nepatrnému stmavnutiu povrchu. Na povrchu boli docielené rovnomerné ochranné vrstvy. Z vizuálneho hodnotenia môžeme považovať všetky metódy konzervovania za vhodné.

Jednotlivé metódy boli vyhodnocované aj z hľadiska ich využitia pri nedemontovaní knižného kovania z knižnej väzby.

Na záver je dôležité poznačiť, že jednotlivé metódy čistenia boli skúmané vždy len v prípade jedného typu mosadzného alebo oceľového plechu. Preto by bolo vhodné ich účinnosť potvrdiť na viacerých druhov kovov a korózných produktov, čo môže byť predmetom ďalšieho skúmania.

9 Zoznam použitej literatúry

ADLER, G, *Handbuch Buchverschluss und Buchbeschlagn*. Reichert Verlag Wiesbaden 2010.

BOHATCOVÁ, Miriam a kolektív. *Česká kniha v proměnách staletí*. Praha 1990.

ĎOUBAL, Jakub. *Technologie laserového čištění pískovcových památek*. Praha, 2013. Dizertační práce. ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Experimentální centrum. Školitel: prof. Ing. Petr Konvalinka, CSc.

ĎUROVIČ, Michal a kolektív. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*. Praha 2002

GOLDFRAIND, Sophie a kolektív. *Practical building conservation metals*. Burlington, VT: Ashagate, 2009

HAMANOVÁ, Pavlína. *Z dějin knižní vazby od nejstarších dob do konce XIX. Stol*. Praha 1959.

KOLEKTIV AUTORU. *Konzervování a restaurování kovů*. Brno: Technické muzeum v Brně, 2011

NOVÁK, Pavel. *Konzervování a restaurování kovů: ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin*. Vyd. 1. Brno: Technické muzeum v Brně - Metodické centrum konzervace. 2011

NUSKA, B. *Typologie českých renesančních vazeb*. Sborník příspěvků k historické knižní vazbě, Liberec 1964

SCOTT, D.A. *Iron and steel in art: corrosion, colorants, conservation*. London Archetype Publications, 2009.

Scott, D. A.: *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. Getty Publications 2002

SELWYN, L., *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Canadian Conservation Institute 2004

SEMERÁK, Gustav a Karel BOHMANN. *Umělecké kovářství a zámečnictví*. Praha: SNTL, 1977

SOJKOVÁ, Karin. *Kovové prvky v knižní vazbě: terminologie, vývoj, výroba, restaurování a konzervace*. Pardubice 2011.

STEHLÍKOVÁ, Dana. *Emcyklopedie českého zlatnictví, stříbrnictví a klenotnictví*. Praha 2003.

STUART, Barbara. *Analytical techniques in materials conservation*. Chichester: John Wiley 2007

The history of Metals: Copper. <https://www.metaltek.com/sites/default/files/tekbulletin-october-2013.pdf> [online: 7.6.2017, 10:30]

VLČKOVÁ, Ludmila. *Benediktinská klášterní knihovna v Broumově*. Hradec Králové 1969

VOJTĚCH, Dalibor. *Materiály a jejich mezní stavy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická 2010

9 Textová príloha:

Výsledky merania spektrofotometrom

vzorka	L*	a*	b*	Vzorka po čistení	L*	a*	b*
1/1	40,85	0,79	11,51	1/1	43,17	3,72	15,52
2/2	38,25	1,15	7,52	2/2	34,38	3,58	8,02
3/1	42,68	-4,31	4,68	3/1	46,02	-3,90	3,93
4/3	44,47	-0,79	7,64	4/3	37,79	2,44	5,53
7/1	44,16	-0,97	3,98	7/1	46,37	2,77	9,10
8/4	38,16	3,53	8,15	8/4	50,87	2,90	11,99
9/1	40,56	-1,30	7,11	9/1	36,69	3,49	6,72
10/3	34,37	0,84	4,32	10/3	37,95	5,06	7,58
11/3	59,43	-7,31	2,24	11/3	43,98	4,51	13,88
12/2	36,66	1,30	4,96	12/2	43,76	5,96	9,60
13/1	40,79	0,57	3,45	13/1	47,04	-0,93	-1,18
14/3	35,48	1,99	5,81	14/3	51,02	-1,19	-1,34

Tab. č 1 Mosadz pred a po čistení

vzorka	L*	a*	b*	Vzorka po čistení	L*	a*	b*
2/2	28,20	6,30	5,41	2/2	36,60	1,66	1,28
6/1	29,32	6,10	6,77	6/1	36,01	3,73	2,71
10/4	30,40	6,83	8,94	10/4	36,15	2,81	1,75
11/4	32,24	10,64	11,77	11/4	26,53	2,03	-0,06

Tab. č. 2 Železo pred a po čistení

vzorka	L*	a*	b*	Vzorka po stabilizácii	L*	a*	b*
1/3	43,17	3,72	15,52	1/3	34,93	3,82	9,43
15/1	34/79	0,96	3,76	15/1	27,99	1,03	2,20

Tab. č. 3 Mosadz pred a po stabilizácia

vzorka	L*	a*	b*	Vzorka po stabilizácii	L*	a*	b*
3/1	34,62	2,84	2,14	3/1	30,75	1,46	-0,28
16/4	30,76	9,90	10,19	16/4	30,11	2,22	0,46
4/3	36,22	2,29	2,87	4/3	36,35	2,47	2,62
1/3	29,58	7,28	7,80	1/3	30,84	7,34	8,13
2/2	36,60	1,66	1,28	2/2	30,11	2,04	0,54
6/2	35,19	3,53	2,86	6/2	36,38	2,91	3,70

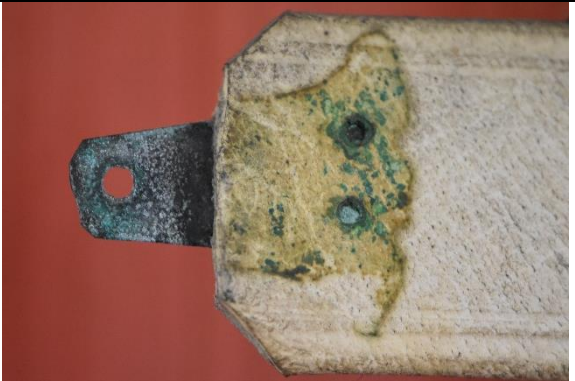
Tab. č. 4 Železo pred a po stabilizácii

Vzorka	L*	a*	b*	Vzorka po konzervovaní	L*	a*	b*
2/1	34,10	4,42	7,78	2/1	32,94	5,58	10,48
4/2	35,36	1,78	3,77	4/2	33,72	2,58	4,91
2/3	35,95	3,56	7,59	2/3	33,70	4,37	9,35

Tab. č. 5 Mosadz pred a po konzervovaní

Mechanické poškodenie

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčanie
		Sign.: I F 1 Rok: ?	Deformácia puklice. Prasklina na puklici.	-	-	Mechanické očistenie Neopravovať deformáciu Konzervácia včelím voskom
			Deformácia puklice spôsobená tlakom. Pravdepodobne pri deformácii materiálu došlo k prasknutiu kovového prvku.	-	-	Mechanické očistenie Neopravovať deformáciu Konzervácia včelím voskom

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporučenie
		Sign.: I F 18 Rok: 1 514	Poškodený štítok so záchytkou = nie je umožnené zatváranie spony. Nevhodným uložením = deformácia.			A depozit (ponechať) B doplnenie záchytky ... v prípade uloženia v aktuálnych podmienkach
		Sign.: I F 9 Rok: renesancia	Strata tela spony, dochovaný len fixačný štítok. Viditeľné stopy na remienku po tvare spony. (degradácia nitkov... doplnit fixáciu)			Doplnenie kovového prvku spolu s fixačnými nitkami. Očistenie od korózných produktov. Doplnenie zliatinou meďi.

Väzby s triesločinenými usňami – znečistenie prachom

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporučenie
		Vzorka: B001 Sign.: I F 18 Rok: 1 514	Celoplošné začernenie kovového prvku (oxidácie povrchu). Prachové nečistoty. Lokálna korózia prejavujúca sa v bodoch zeleným sfarbením.	77,5 % Cu 21,3 % Zn 0,9 % Pb 0,3 % Fe	-	Odstránenie mastnoty a prachových nečistôt z kovového povrchu Zelené korózne produkty nie je nutné odstraňovať Bez konzervácie Bez demontáže
		Vzorka: B009 Sign.: III A 4 Rok: 1504	Celoplošné začernenie kovového prvku (oxidácie povrchu). Prachové nečistoty. Veľké množstvo prachových nečistôt (menšia čitateľnosť reliéfu).	80,9 % Cu 17,5 % Zn 0,9 % Pb 0,6 % Fe	Čierne korózne produkty obsahujúce prvky S, Cl, Ca	Odstránenie prachových nečistôt a sedimentov Zachovanie oxidačných vrstiev. Bez konzervácie bez demontáže

Väzby s triesločinenými usňami – korózia kovových prvkov

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporučenie
		Vzorka: B002 Sign.: I F 20 Rok: 1524 Horný štítok	Poškodenie koróziou po obvode štítku. Mechanické poškodenie (škrabance).	80,6 % Cu 16,7 % Zn 1,9 % Pb 0,4 % Sn 0,4 % Fe	-	Bez demontáže. Odmastenie. Očistenie od koróznych produktov skleneným vláknom. Lokálna konzervácia železných klinčekov – akrylátovým lakom.
		Vzorka: B003 Sign.: I F 19 Rok: 1512	Plošná nerovnomerná korózia na štítku s prierezovou záchytkou. (podľa výsledkov viac info)	72,2 % Cu 18,7 % Zn 1,7 % Pb 0,5 % Fe	Cl, Ca	Očistenie kovového prvku od mastnoty a prachových nečistôt. Odstránenie koróznej vrstvy. Roztokom Chelatonu III, v mieste korózií. Bez demontáže

Väzby s triesločinenými usňami – korózia kovových prvkov

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčenie
		Vzorka: B018 Sign.: VII A 15 Rok: 1 530	Korózne prvky, prejavujúce sa bielym povlakom. Obsah soli. (krystalizácia bielych soli).	Fixácia železnými klinčekmi 3,1 % Fe 80,6 % Cu 15,6 % Zn 0,7 % Pb	-	Odmastnenie kovového povrchu. Očistenie povrchu skleným vláknom (s vodou). Konzervácia/ odseparovanie od železných nitov akrylátovým lakom.
			Zčernenie povrchu na vnútornej strane spony. (Spona fixovaná k usňovému remienku: rub-ircha, líc – trieslo)	0,7 % Fe 85,8 % Cu 12,1 % Zn 1,5 % Pb	-	

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčanie
		Vzorka: B033 Sign.: II A 10 Rok: 1475	Dochádza k prekryvaniu knižného kovania. Kondenzácia vlhkosti, následná kryštalizácia soli.	Štítok: 88,5 % Cu 17,1 % Zn 0,9 % Pb 0,5 % Fe	Korózne produkty obsahujúce prvky: S, Cl, Ca	Mechanické očistenie skleneným vláknom (s vodou) Dôkladne vysušenie.

Väzby s irchovým pokryvom

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčenie
		Vzorka: B026 Sign.: XV Dα25 Rok: 1 678	Plošná nerovnomerná korózia. Tŕň na Z.D je poškodený koróznymi prvkami. Spustenie korózie pravdepodobne zapríčinila kombinácia s irchou.	75,7 % Cu 22,2 % Zn 1, 7 % Pb 0,5 % Fe	Sulfidy (sírany)	Očistenie povrchu Skleneným vláknom. . Separácia kovového prvku od irchy.
	 	Vzorka: B005 Sign.: I F 13 Rok: 1 621	Korózia kovu sa prejavuje v mieste, kde je prvok v kontakte s usňou (usňou čínenou kamencom).	77, 3 % Cu 20, 7 % Zn 1,4 % Pb 0,6 % Fe	síra, vápnik	Demontovanie. Očistenie spony skleneným vláknom (s vodou) Separácia spony od usne akrylátovým lakom.

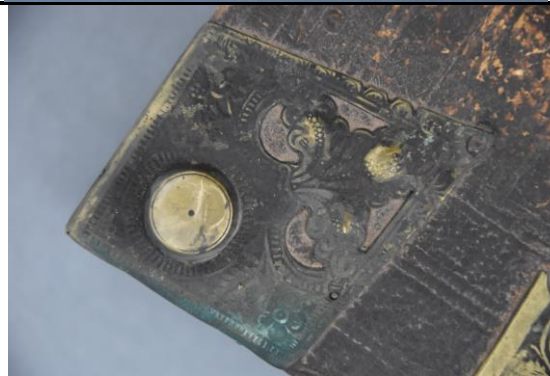
Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčanie
		Vzorka: B016 Sign.: VI A 15 Rok : polovica 19. stor.	Korózia tela spony len v okolí usňového remienka (useň činená kamencom). Kryštalizácia soli. Nerovnomerná plošná korózia.	0,7 % Fe 82,8 % Cu 15,8 % Zn 0,7 % Pb 0,1 % Mn	S, Cl	Demontáž spony od remienka. Separácia kovu od usne akrylátovým lakom.
		Vzorka: B027 Sign.: V A 15 Rok: 1 740	Korózia kovového prvku zapríčinená kontaktom s usňou (useň činená kamencom). Kryštalizácia soli. Kondenzácia vlhkosti.	0,5 % Fe 70,3 % Cu 28,6 % Zn 0,6 % Pb	-	

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčanie
		Vzorka: B010 Sign.: I E 3 Rok: 1 722	Mosadzná spona fixovaná železnými nitmi. Galvanický článok. Medzi mosadzným a železným materiálom Kontakt s irchou. Kryštalizácia soli.	Železné nitky – mosadz 77,8 % Cu 21,0 % Zn 0,7 % Fe 0,5 % Pb	Cl, S	Demontáž spony. Odstránenie koróznych produktov a železa (kompletne) ¹ A Použit' železne nity + separácia B mosadzne nity
						

¹ Oslabená fixácia, v prípade nedemontovania a opätovnému fixovaniu by mohlo dôjsť k strate spony.

		Vzorka: B011 Sign.: I E 9 Rok: 1 731	Mosadzná spona fixovaná železnými nitmi. Medzi mosadzným a železným materiálom Kontakt s irchou. Kryštalizácia soli Galvanický článok.	77,8 % Cu 21,1 % Zn 0,6 % Fe 0,4 % Pb	Cl	Demontovanie spony od remienku. Očistenie od koróznych produktov² A Použit' železne nity + separácia B mosadzne nity
		Vzorka: B004 Sign.: I G α 17 Rok: 1 724	Puklička zo zliatiny medi fixovaná k doske pomocou železného klinca (bimetalické spojenie).	Železné klinčeky 0,7 % Fe 78,5 % Cu 19,9 % Zn 0,9 % Pb	S, Ca	Demontovanie. Veľmi náročný zásah (kontakt korózie kovového prvku s usňou). Odstránenie koróznych vrstiev.

² Oslabená fixácia, v prípade nedemontovania a opätovnému fixovaniu by mohlo dôjsť k strate spony.

		Vzorka: B021 Sign.: III A 8 Rok: 1 627	Poškodenie kovového prvku koróziou zeleného a čierneho sfarbenia.	0,4 % Fe 76,9 % Cu 17,0 % Zn 5,7 % Pb	S	Odmastenie knižného kovania. Čistenie skleneným vláknom (s vodou) Konzervácia včelím voskom.
			-			

Vyhodnotenie väzby (iná kombinácia ako ircha, trislo)

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Materialove zloženie	Korózne produkty	Odporúčanie
		Vzorka: B008 Sign.: III A 2 Rok: 1 5??	Poškodenie hlbokou plošnou koróziou. S vyskytom lokálnej bodovej korózie Korózia zasahuje do reliéfu (znižuje čitateľnosť). Galvanický článok. Po obvode železných klinčekov viditeľné korózne produkty železa.	Mosadz Železo 1,4 % Fe 81,4 % Cu 15,5 % Zn 1,6 % Pb	Ca, Cl, S	Demontáž, mikrotryskanie ořechovými škrupinami, konsolidácia akrylátovým lakeom
				1,0 % Fe 82, 3 % Cu 16,3 % Zn 1, 3 % Pb	Korózne produkty zelené Ca, Cl, S	

Železné kovové prvky

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčanie
		Vzorka: B012 Sign.: I G α 30 Rok: 1 549	Plošná nerovnomerná korózia (atmosferická) Lokálne oxidacna vrstva z vyrovy – povrchova uprava. + korozia v mieste kontaktu s ircho. Najvýraznejšie korózne poškodenie spony sa nachádza v oblasti usní (v mieste fixovania a zapínania).	Fe	Cl, S, Ca	Demontáž. Čistenie koróznych produktov oceľovou vatou. Stabilizácia roztokom taninu alebo kys. dekanovou. Spevňovanie Konzervácia akrylátovým lakom. ³
		Vzorka: B013 Sign.: I G α 14 Rok: ?	Celoplošná korózia. V mieste usne je korózia výraznejšia.	99,0 % Fe 0,1 % Cu 0,9 % Pb ⁴	S, Ca	Demontáž. Čistenie koróznych produktov oceľovou vatou. Stabilizácia roztokom taninu alebo kys. dekanovou. Spevňovanie Konzervácia akrylátovým lakom.

³ V Prípade ponechania kovového prvku na väzbe bez konzervovania mohlo by dôjsť k strate spony.

⁴ Prítomnosť Cu a Pb je pravdepodobne spôsobená druhotnou kontamináciou železného povrchu.

Fotografia	Detail	Identifikácia	Popis poškodenia	Zloženie zliatiny	Korózne produkty	Odporúčanie
		Vzorka: B014 Sign.: I E 10 Rok: 1 672	Výrazne korózne poškodenie, opäť v okolí usní.	99,9 % Fe 0,1 % Pb	Ca, Cl	Demontáž. Čistenie koróznych produktov oceľovou vatou. Stabilizácia roztokom taninu alebo kys. dekanovou. Spevňovanie Konzervácia akrylátovým lakom.
			Tříň v prednej doske. Korózia sa nachádza ako na trní, tak v jeho okolí. Korózia poškodzujúca useň kopíruje tvar spony.		-	Čiastočná stabilizácia a separácia akrylátovým lakom. ⁵

⁵ Pri demontovaní by mohlo dôjsť k mechanickému poškodeniu.

MATERIÁLOVÝ PRŮZKUM KOVÁNÍ KNIŽNÍCH VAZEB

- ANALÝZY PRVKOVÉHO SLOŽENÍ A IDENTIFIKACE KOROZNÍCH PRODUKTŮ

Zadavatel průzkumu:

BcA. Marianna Gluščíková
Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů,
Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice
Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl

Specifikace, lokalizace objektů:

Předmětem průzkumu prvkového složení je 89 kovových prvků z celkem 34 knih různého stáří se signaturami I F 18, I F 20, I F 19, I G α 17, I F 13, II A 3, III A 4, I E 3, I E 9, I G α 30, I G α 14, I E 10, VII D α 19, VI A 15, VIII C α 5, VII A 15, VII F β 23, IV C 1, III A 8, I A 4, XII (polica C), XV (polica A), V D β 35, XV D α 25, V A 15, IX A 8, XVIII B 14, Římský pontif., Pražský misál, XVIII A 14, II A 10, Německá bible a XII F β 18 a pocházející z klášterní knihovny benediktinského kláštera v Broumově. Předmětem průzkumu korozních produktů je 9 vzorků z celkem 8 knižních kování různého stáří a složení se signaturami II A 3, III A 4, I E 3, I E 9, VI A 15, 2x III A 8, XV D α 25 a V A 15 a pocházející z klášterní knihovny benediktinského kláštera v Broumově.

Zadání průzkumu:

Nedestruktivně určit prvkové složení kování knižních vazeb metodou rentgenové fluorescenční analýzy. Ve spolupráci s restaurátorem odebrat reprezentativní vzorky korozních produktů z kování knižních vazeb a provést identifikaci jejich fázového složení metodou RTG-difrakční analýzy.

Zpráva z materiálového průzkumu:

Autor: Ing. Jiří Kmošek
Ateliér restaurování papíru, knižní vazby a dokumentů,
Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice
Jiráskova 3, 570 01 Litomyšl

Počet stran: 12

Datum: 19. 8. 2017

METODIKA PRŮZKUMU

Průzkum metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (pXRF)

Metodou mobilní rentgenfluorescenční analýzou byl nedestruktivně analyzován povrch kovových prvků bez nutnosti odběru vzorku. Analýzy byly provedeny na mobilním rentgenfluorescenčním spektrometru XRF TRACER III SD (Bruker, USA). Parametry rentgenfluorescenční analýzy byly: 40 kV a 15 μA; doba měření 120 s; použitý detektor: 10 mm² XFlash[®] SDD; peltier cooled; rozlišení 145 eV při 100,000 cps; X-ray tube: Rh target; max voltage 40 kV; měření bez filtrů a vakua. Získaná spektra byla vyhodnocena v softwarech S1PXRF a Artax Spectra 7. Kvantifikace prvkového složení byla provedena metodou Direct comparison of count rates za použití vlastních standardů.

Průzkum metodou RTG-difrakční analýzy (XRD)

Vzorky byly rozetřeny v achátové misce a fixovány pomocí isopropylalkoholu na bezreflexní křemíkové destičky (tzv. wafery). Práškové rtg – difrakční (PXRD) analýzy byly provedeny na aparatuře Panalytical Empyrean s Cu-anodou ($\lambda K\alpha = 0,15418\text{nm}$), 2-D pozičně citlivým detektorem použitým v 1-D modu a fixními divergenčními clonami při konvenční Bragg-Brentano parafokusační

$\Theta - \Theta$ reflexní geometrii. Krok: 0,013 °2 θ , čas na krok: 298 s, měřená úhlová oblast: 5 – 80 °2 θ , celková doba jednoho skenu: 6472 s. Difraktogramy byly vyhodnoceny pomocí software Panalytical HiScore 4 plus. U vzorků, kde to bylo možné, byla Rietveldovou metodou provedena semikvantitativní fázová analýza byla. Analýzy byly provedeny a vyhodnoceny Mgr. Daliborem Všianským, Ph.D. (Ústav geologických věd – Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita).

VÝSLEDKY MATERIÁLOVÉHO PRŮZKUMU

Výsledky průzkumu metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (pXRF)

Výsledky kvantitativních analýz prvkového složení kování knižních vazeb metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie jsou uvedeny v tabulce 1. Výsledky semikvantitativních analýz prvkového složení jirchových, usňových a pergamenových pokryvů knižních vazeb metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie jsou uvedeny v tabulce 2.

Z výsledků analýz prvkového složení vyplývá, že kování vyrobené ze slitin mědi jsou tvořeny výhradně slitinou mědi a zinku – mosazí. Tato mosazná kování obsahují zinek v koncentracích 12,1 – 23,4 %, dále olovo v koncentracích do 5,9 % a příměsová množství železa a manganu. Kování vyrobené ze slitin železa jsou tvořeny převážně železem a případně příměsemi dalších prvků do koncentrace 0,1 %. Železné konstrukční prvky některých z analyzovaných kování (hřeby) B010_6 (I E 3), I E 3 (I E 9) a B015_1 (VII D α 19) jsou opatřeny povrchovou úpravou žárového cínování slitinou cínu a olova. Středové mosazné kování vzorku B023_2 u knihy XII (police C) 2. pol. 19. st. bylo opatřeno vrstvou stříbra, aplikovanou pravděpodobně galvanicky. Nárožnice B024_1 a B024_2 knihy XV (police A) z roku 1900 byly vyrobeny ze slitiny stříbra a mědi o přibližné ryzosti 750/1000. V případě mosazné spodní spony a mosazného spodního fixačního štítu přední desky knihy XII F β 18 z roku 1494 (vzorek B035_1 a B035_2) byly v XRF spektru identifikovány i nevýrazné pásy rtuti. Rtuť ve formě HgO (oranžový pigment rutilka) mohla být použita ke barevným úpravám kování nebo se jedná o nečistoty vzniklé při výrobě kování. Povrch některých zkorodovaných kovových prvků je pokryt korozními sloučeninami obsahujícími síru, chloridové ionty a vápník.

Z výsledků semikvantitativních analýz prvkového složení jirchových, usňových a pergamenových pokryvů knižních vazeb vyplývá, že některé jirchové pokryvy se vyznačují vyššími koncentracemi Cl⁻ iontů (Tabulka 2), které mohou způsobovat korozní poškození kovových prvků, umístěných v kontaktu s pokryvem. Jirchové, usňové a pergamenové pokryvy dále obsahují vysoké množství vápníku a železa a kolísavé koncentrace síry, mědi, niklu, manganu, zinku, olova, křemíku, titanu a fosforu.

Tabulka 1 Výsledky pXRF analýz prvkového složení kovových prvků knižní vazby, hmotnostní procenta

Vzorek	Lokalizace	Signatura	Analýza	Datace	Fe	Cu	Zn	Sn	Ag	Pb	Mn	Suma	Lehké prvky
B001_1	horní štítek PD	I F 18	kov + černé kp	Gotika	0,2	77,8	20,4			1,6		100,0	
B001_2	tělo spony horní	I F 18	kov	Gotika	0,3	77,5	21,3			0,9		100,0	
B001_3	fixační štítek horní	I F 18	kov + černé kp	Gotika	0,2	78,2	20,0			1,7		100,0	
B002_1	horní štítek PD	I F 20	kov	Gotika	0,4	80,6	16,7	0,4		1,9		100,0	
B002_2	spodní štítek PD	I F 20	kov	Gotika	1,4	78,9	18,2	0,1		1,3		100,0	
B003_1	horní štítek PD	I F 19	kov + Cl, Na kp	Gotika	0,5	79,2	18,7			1,7		100,0	Cl, Ca
B003_2	spodní štítek PD	I F 19	kov + černé kp	Gotika	0,4	82,7	15,9			1,0		100,0	Cl, Ca
B003_3	fixační štítek horní ZD	I F 19	kov + černé kp	Gotika	0,6	81,9	15,9			1,6		100,0	Cl, Ca
B003_5	horní štítek PD	I F 19	kov + Cl, Na kp	Gotika	0,5	78,4	18,8			2,2		100,0	Cl, Ca
B004_1	tělo spony horní	I G α 17	kov	1724	0,2	79,4	20,1			0,3		100,0	S, Ca
B004_2	fixační puklička spodní ZD	I G α 17	kov	1724	0,4	75,2	23,1			1,3		100,0	
B004_3	fixační puklička spodní ZD	I G α 17	kov + kp / S	1724	0,7	78,5	19,9			0,9		100,0	S, Ca
B005_1	tělo spony horní - vnější povrch	I F 13	kov	1621	0,6	72,6	25,1			1,8		100,0	
B005_2	tělo spony horní - vnitřní povrch	I F 13	kov + kp silne / S+Ca	1621	0,6	77,3	20,7			1,4		100,0	S, Ca
B006_1	tělo spony horní - vnější povrch	II A 3	kov	1698	100,0							100,0	S
B006_2	tělo spony horní - vnější povrch	II A 3	korozní produkty	1698	100,0							100,0	S, Cl
B007_1	tělo spony spodní- vnější povrch	II A 3	kov	1698	100,0							100,0	S, Cl
B007_2	tělo spony horní - vnější povrch	II A 3	korozní produkty	1698	100,0							100,0	S, Cl
B008_1	horní štítek PD	III A 2	kp zelené	gotika	1,4	81,4	15,5			1,6		100,0	Ca, Cl, S
B008_2	tělo spony horní - vnitřní povrch	III A 2	cisty povrch	gotika	0,6	82,4	16,6			1,1		100,0	Ca
B008_3	tělo spony spodní- vnější povrch	III A 2	kp zelené	gotika	1,0	82,3	16,3			1,3		100,0	Ca, Cl, S
B008_4	horní štítek PD	III A 2	kp zelené	gotika	0,6	79,6	17,6			2,2		100,0	Cl, Ca
B009_1	horní štítek PD	III A 4	kov + černé kp	gotika	0,5	76,6	21,7			1,2		100,0	Cl, Ca
B009_2	tělo spony horní - vnější povrch	III A 4	kov + černé kp	gotika	0,6	80,9	17,5			0,9		100,0	S, Cl, Ca
B009_3	fixační štítek horní ZD	III A 4	kov + černé kp	gotika	0,5	81,0	17,3			1,2		100,0	Cl, Ca
B009_4	tělo spony spodní - vnitřní povrch	III A 4	kov + prachové sedimenty	gotika	0,8	78,0	19,9			1,3		100,0	S, Cl, Ca
B010_1	tělo spony horní - vnější povrch	I E 3	kov	1731	0,6	78,4	20,5			0,4		100,0	
B010_2	tělo spony horní - vnější povrch	I E 3	kp Fe+ mosaz	1731	23,7	58,5	16,8			0,9		100,0	Cl
B010_3	tělo spony horní - vnější povrch	I E 3	kp mosaz	1731	0,7	77,8	21,0			0,5		100,0	Cl, S

Tabulka 1 Výsledky pXRF analýz prvkového složení kovových prvků knižní vazby, hmotnostní procenta (pokračování)

Vzorek	Lokalizace	Signatura	Analýza	Datace	Fe	Cu	Zn	Sn	Ag	Pb	Mn	Suma	Lehké prvky
B010_4	tělo spony spodní - vnější povrch	I E 3	kov	1731	0,6	78,8	20,1			0,5		100,0	
B010_5	tělo spony spodní - vnější povrch	I E 3	kp Fe+ mosaz	1731	66,5	23,8	8,8			0,9		100,0	Cl
B010_6	hřeb řemínek horní - výše	I E 3	kov	1731	18,3	2,9	0,1	25,5		53,1	0,1	100,0	
B010_7	hřeb řemínek horní - níže	I E 3	kp+ kov	1731	97,5	0,1	0,0	0,7		1,6		100,0	Cl
B011_1	tělo spony horní - vnější povrch	I E 9	kov		0,6	77,8	21,1			0,4		100,0	
B011_2	tělo spony horní - vnější povrch	I E 9	kp Fe+ mosaz		57,0	30,3	12,0			0,7		100,0	Cl
B011_3	hřeb řemínek horní - výše	I E 9	kov + kp+ sůl bílá		88,0	0,9	0,1	9,0		2,0		100,0	
B011_4	tělo spony horní - vnitřní povrch	I E 9	kp Fe+ mosaz		10,1	69,1	20,4	0,0		0,4		100,0	Cl
B012_1	tělo spony horní - vnitřní povrch	I G α 30	kp Fe	1549	100,0							100,0	Cl, S, Ca
B012_2	tělo spony horní - vnější povrch	I G α 30	kov + kp	1549	100,0							100,0	Cl, S, Ca
B013_1	tělo spony horní - vnitřní povrch	I G α 14	kp Fe		99,0	0,1				0,9		100,0	S, Ca
B014_1	tělo spony horní - vnější povrch	I E 10	kov + kp	1672	99,9	0,0	0,0			0,1		100,0	Ca, S
B014_2	tělo spony horní - vnější povrch	I E 10	kov + kp	1672	99,9	0,0	0,0			0,1		100,0	Ca, Cl
B015_1	puklice horní ZD	VII D α 19	kov	1702	28,9	0,6		4,7		65,7	0,1	100,0	S
B015_2	tělo spony horní - vnitřní povrch	VII D α 19	kov	1702	0,4	72,3	26,6			0,7	0,1	100,0	
B015_4	puklice spodní ZD	VII D α 19	kov+kp	1702	97,8	0,1	0,0	0,2		1,8	0,1	100,0	
B016_2	tělo spony horní - vnější povrch	VI A 15	kov		0,6	83,1	15,6			0,6		100,0	S, Cl
B016_3	tělo spony horní - vnější povrch	VI A 15	kov+kp		0,7	82,8	15,8			0,7	0,1	100,0	S, Cl
B016_4	horní štítek PD	VI A 15	kov+kp		1,0	77,3	18,5			3,1	0,1	100,0	S, Cl
B016_5	tělo spony horní - vnitřní povrch	VI A 15	kov+kp		0,6	73,0	23,3			3,0	0,1	100,0	S, Cl
B017_1	tělo spony horní - vnější povrch	VIII C α 5	kov		0,5	76,9	21,9			0,7		100,0	Cl, Ca
B018_1	horní štítek PD	VII A 15	kov+kp		3,1	80,6	15,6			0,7		100,0	
B018_2	tělo spony horní - vnitřní povrch	VII A 15	kov+kp		0,7	85,8	12,1			1,5		100,0	
B019_1	tělo spony horní - vnější povrch	VII F β 23	kov		0,5	76,1	22,9			0,4		100,0	
B020_1	tělo spony horní - vnější povrch	IV C 1	kov		0,5	78,0	20,6			0,9		100,0	Cl
B021_1	nárožnice pukla, PD, pravá horní	III A 8	kov	1627	1,8	79,6	12,7			5,9		100,0	
B021_2	nárožnice pukla, PD, pravá horní	III A 8	kov	1627	1,0	77,8	18,3			3,0		100,0	
B021_3	horní štítek PD	III A 8	kov	1627	0,9	77,5	18,8			2,7		100,0	
B021_4	přezka horní	III A 8	kov	1627	0,4	75,4	22,6			1,6		100,0	
B021_5	fixační štítek horní ZD	III A 8	kov	1627	2,5	67,6	27,2			2,7		100,0	S
B021_6	nárožní kování ZD levé dolní	III A 8	kp (a-zelené, b-černé)	1627	0,4	76,9	17,0			5,7		100,0	S

Tabulka 1 Výsledky pXRF analýz prvkového složení kovových prvků knižní vazby, hmotnostní procenta (pokračování)

Vzorek	Lokalizace	Signatura	Analýza	Datace	Fe	Cu	Zn	Sn	Ag	Pb	Mn	Suma	Lehké prvky
B022_1	horní štítek PD	I A 4	kov	1732	0,4	75,9	23,2			0,6		100,0	
B023_1	středové kování	XII (police C)	kov	2. pol. 19. st.	0,3	75,8	23,2			0,8		100,0	
B023_2	středové kování	XII (police C)	kov	2. pol. 19. st.	0,2	62,9	19,2		16,4	1,3		100,0	
B024_1	nárožnice spodní levá horní	XV (police A)	kov	1900		26,7			73,3			100,0	
B024_2	nárožnice spodní levá dolní	XV (police A)	kov	1900		22,8			77,2			100,0	
B025	spona, spodní štítek horní deska	V D β 35	kov	1695	0,7	82,0	16,7			0,5		100,0	
B026_1	štítek spony horní	XV D α 25	kov	1678	0,4	75,0	24,2			0,5		100,0	
B026_2	trn vrchní	XV D α 25	kov+kp	1678	0,5	75,7	22,2			1,7		100,0	S
B027	tělo spony spodní	V A 15	kov+kp	1740	0,5	70,3	28,6			0,6		100,0	
B028	tělo spony spodní	IX A 8	kov	1666	0,5	77,9	21,2			0,3		100,0	
B029_1	nárožnice horní deska, dolní levá	XVIII B 14	kov	1559	0,5	83,2	15,5			0,9		100,0	
B029_2	tělo spony spodní	XVIII B 14	kov	1559	1,2	70,9	25,5			2,4		100,0	
B029_3	spodní štítek PD	XVIII B 14	kov	1559	0,6	73,1	24,5			1,8		100,0	
B030	spodní štítek PD	Římský pontif.	kov	1545	0,7	79,7	18,6			0,9		100,0	
B030_2	horní štítek PD	Římský pontif.	kov	1545	0,7	80,0	18,3			1,0		100,0	
B031_1	horní štítek PD	Pražský misál	kov	1498	0,9	75,6	22,3			1,1		100,0	
B031_2	pukla PD levá horní	Pražský misál	kov	1498	0,9	75,8	21,8			1,5		100,0	
B032_1	tělo spony horní	XVIII A 14	kov	1723	0,4	76,9	21,7			1,0		100,0	
B032_2	tělo spony horní	XVIII A 14	kov	1723	0,3	75,5	23,2			1,0		100,0	
B033_1	ZD, levý horní roh, tepaný reliéf	II A 10	kov	1475	0,6	82,1	16,4			0,9		100,0	S, Cl, Ca
B033_2	ZD, levý horní roh, nárožnice	II A 10	kov	1475	0,3	76,0	22,8			0,9		100,0	Cl, Ca
B033_3	ZD, levý horní roh, pukla	II A 10	kov	1475	0,3	76,6	22,5			0,5		100,0	
B033_4	horní fixační štítek	II A 10	kov	1475	0,5	81,5	17,1			0,9		100,0	S, Cl, Ca
B033_5	horní spona	II A 10	kov	1475	0,9	81,8	16,9			0,5		100,0	S, Cl, Ca
034_1	spodní spona	Německá bible	kov	1483	0,7	82,0	16,9			0,5		100,0	Ca, Cl
034_2	PD spodní fixační štítek	Německá bible	kov	1483	7,2	77,1	15,3			0,5		100,0	
034_3	nárožnice	Německá bible	kov	1483	0,5	82,0	16,6			0,9		100,0	
B035_1	spodní spona	XII F β 18	kov	1494	0,5	82,6	16,2			0,7		100,0	Hg
B035_2	PD spodní fixační štítek	XII F β 18	kov	1494	0,5	82,9	15,8			0,8		100,0	Hg

Tabulka 2 Semikvantitativní výsledky prvkového složení jirchových, usňových a pergamenových pokryvů knižních vazeb určených metodou pXRF

Vzorek	Signatura	Materiál	S	Cl	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	P	Ni	Si	Ti
B005_3	I F 13	jircha (pokryv)	**	**	***	*	**	**	*	*				
B005_4	I F 13	jircha (řemínek)	**	**	***	*	***	**	*	**				
B006_3	II A 3	jircha (řemínek)	**	**	***		**				*	**		
B009_5	III A 4	useň tříšlo (pokryv)	**	**	***	*	**	**	*	*	*	**	*	
B010_8	I E 3	jircha (pokryv)	**		***		**	*	*		*	**	*	
B014_3	I E 10	jircha (řemínek)	*	*	**		**	*	*	**				
B018_3	VII A 15	useň tříšlo (pokryv)	**			**	**	**	*	*	*	**	**	
B017_2	VIII C α 5	useň tříšlo mramorování (pokryv)	*		**	**	***	**	*		*			
B019_2	VII F β 23	pergamen (pokryv)	**			*	**	**	*	*		**	*	*
B031_3	Pražský misál	jircha (PD pokryv)	**		***	*	**	**	*	*	*	**	**	
B032_3	XVIII A 14	jircha (PD pokryv)	**		**	*	**	*	*			**	*	*
B033_6	II A 10	useň tříšlo (pokryv)	**		***	**	**	**	*	*		**	*	*
B_034_4	Německá bible	useň tříšlo (pokryv)	*		**	*	***	**	*	*	*	**	*	*
B035_3	XII F β 18	jircha (pokryv)			***	*	**	**	*	*	*	**	*	*

Vysvětlivky: *** > 20 hm. %, ** 5 – 20 hm. %, * < 5 hm. %

Výsledky průzkumu metodou RTG-difrakční analýzy (XRD)

Výsledky kvalitativního stanovení krystalických fází metodou RTG-difrakční analýzy jsou uvedeny v tabulce 3 a výsledky kvantitativního stanovení krystalických fází metodou RTG-difrakční analýzy v tabulce 4. Difraktogramy analyzovaných vzorků jsou vyobrazeny na obrázcích 1 – 9.

Z hlediska korozního poškození kovových artefaktů mají význam zejména minerály: akaganeit, goethit, melanterit, atakamit, malachit a chalkonatronit. Akaganeit je oxo-hydroxi-chlorid železa, který se vyskytuje jako neušlechtilý korozní produkt na povrchu železných předmětů, exponovaných v atmosféře obsahujících chloridové ionty a zvýšené hodnoty relativní vlhkosti. Goethit je hydroxid-oxid železa, který se vyskytuje jako běžný korozní produkt na povrchu železných předmětů ve vnější i vnitřní atmosféře obsahujících zvýšeného hodnoty relativní vlhkosti. Melanterit (označovaný též jako zelená skalice) je hydratovaný síran železnatý, který může vzniknout na povrchu železných předmětů při jejich expozici v atmosféře obsahující vysoké koncentrace síry a vlhkosti. Atakamit je hydroxi-chlorid mědi, který se vyskytuje jako neušlechtilý korozní produkt na povrchu předmětů ze slitin mědi, exponovaných v atmosféře obsahujících chloridové ionty a zvýšené hodnoty relativní vlhkosti. Přítomnost atakamitu jako korozního produktu na povrchu předmětů ze slitin mědi indikuje vážné korozní poškození nazývané jako „nemoc bronzů“. Malachit je hydroxi-uhličitan mědi, který se vyskytuje jako ušlechtilý korozní produkt na povrchu předmětů ze slitin mědi, exponovaných zejména ve vnější atmosféře. Chalkonatronit je hydratovaná uhličitanová sůl mědi a sodíku, která se vyznačuje zelenomodrou barvou. Na historických slitinách mědi se vyskytuje jako korozní produkt spíše výjimečně a jeho vznik pravděpodobně souvisí se zvýšenou relativní vlhkostí prostředí a přítomností sloučenin sodíku, jejichž zdrojem mohou být různé organické materiály (např. usňový pokryv vazby knih). Další přítomné minerály jako mirabilit, sylvin, trona nebo křemen jsou nečistotami, které se dostaly do kontaktu s kovovými prvky knižních vazeb.

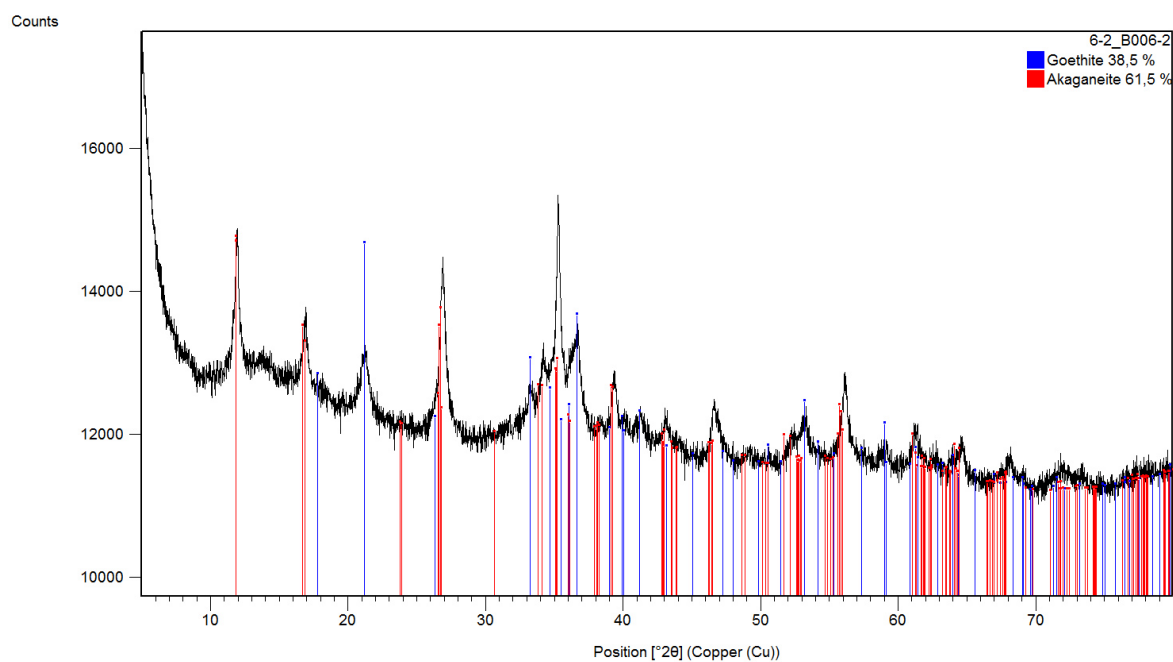
Tabulka 3 Výsledky kvalitativního stanovení krystalických fází metodou XRD

Vzorek	Signatura	Výsledek analýzy
B006_2	II A 3	Ve vzorku byl identifikován akaganeit a goethit.
B009_4	III A 4	Difuzní pozadí dokládá přítomnost amorfni (rentgenoamorfni) fáze, která ve vzorku pravděpodobně převažuje. Difrakční maxima krystalických fází dosahují nízkých intenzit. S jistotou zde byl identifikován pouze křemen a atakamit. Na základě difrakčního záznamu je pravděpodobné, že je ve vzorku přítomen i langit, CuO_2 a $\text{ZnSO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Přítomnost těchto fází by bylo vhodné potvrdit jinou metodou nebo na základě znalostí souvislostí týkajících se analyzovaného vzorku. Jejich obsahy jsou relativně nízké.
B010_2	I E 3	Vzorek je tvořen akaganeitem, mirabilitem a sideritem.
B011_3	I E 9	Jedinou identifikovanou fází je zde trona.
B016_5	VI A 15	Výrazně dominantní fází vzorku je atakamit, v obsahu nepřesahující 2 % byl identifikován křemen a nelze vyloučit přítomnost fáze $\text{ZnSO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, také ve velmi malém množství. Nepodařilo se identifikovat difrakční maximum na úhlu $22,93^\circ 2\theta$, což odpovídá $d = 3,876 \text{ \AA}$. Stejná difrakční linie je přítomna i v záznamu vzorku B027.
B021_6 a	III A 8	Nejvíce zastoupenou fází vzorku je chalkonatronit (cca 94 %), v malých množstvích je přítomen malachit a sylvín.
B021_6 b	III A 8	Vzorek je převážně tvořen amorfni (rentgenoamorfni) fází. Z krystalických minerálů zde byly identifikovány pouze fáze tvořící pravděpodobně nečistoty. Jednalo se o křemen, kalcit, plagioklas a slídu/illit.
B026_2	XV D α 25	Fázové složení vzorku je značně komplikované. Nejvíce zastoupenými minerály jsou chalkonatronit a melantherit. Dále zde byl identifikován thenardit, arcanit, chalkantit, slída/illit. Nelze vyloučit přítomnost a hohmanitu. Stejně jako u vzorku B009_4 by bylo vhodné ověřit přítomnost této, ne zcela spolehlivě identifikované, fáze jinou metodou.
B027	V A 15	Ve vzorku je téměř shodné zastoupení dvou dominantních minerálů – atakamitu a malachitu. V malém množství je pravděpodobná přítomnost $\text{ZnSO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Stejně jako v difraktogramu vzorku B016_5 se nepodařilo se identifikovat difrakční maximum na úhlu $22,93^\circ 2\theta$ ($d = 3,876 \text{ \AA}$).

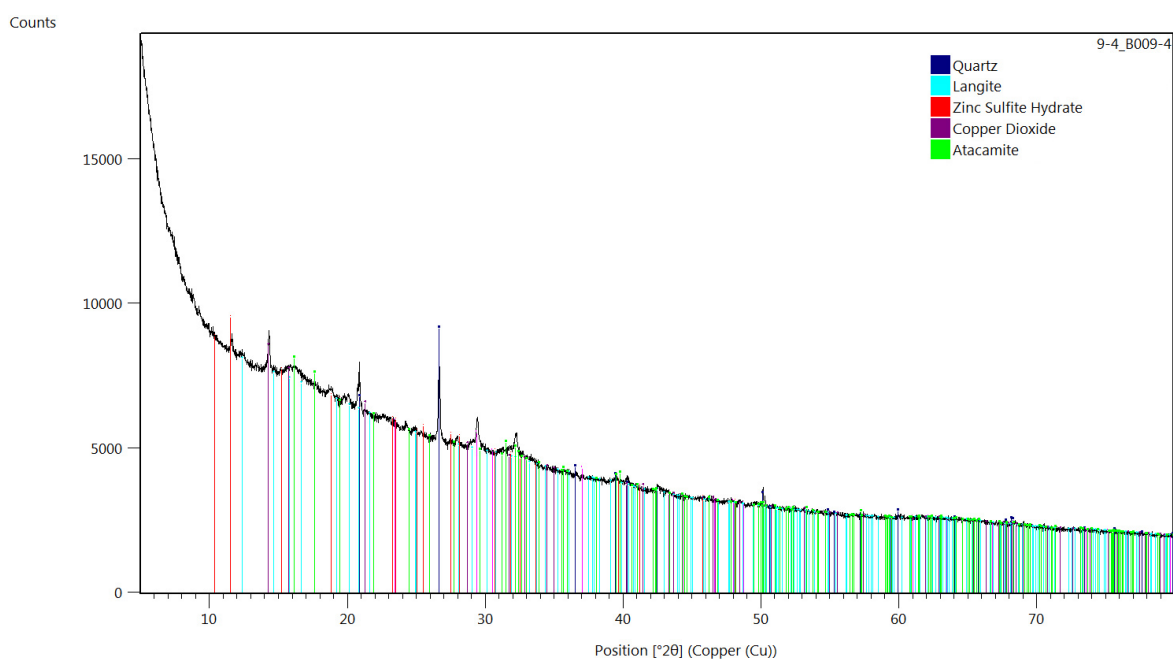
Tabulka 4 Výsledky kvantitativního stanovení krystalických fází metodou XRD; číselné hodnoty jsou uvedeny v hmotnostních procentech, zaokrouhloeno na jedno desetinné místo

Mineralogický název	Chemický vzorec (idealizovaný)	B006_2	B009_4	B010_2	B011_3	B016_5	B021_6a	B021_6b	B026_2	B027
Akaganeit	$\text{Fe}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})$	61,5		81,7						
Goethit	$\text{FeO}(\text{OH})$	38,5								
Melantherit	$\text{FeSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$								*	
Siderit	FeCO_3			1,6						
Hohmanit	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$								?	
Atakamit	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$		*			98,5				50,4
Malachit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$						2,7			49,6
Chalkonatronit	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$						93,9		*	
Chalkanit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$								*	
Langit	$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$		?							
	CuO_2		?							
	$\text{ZnSO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$		?			?				?
Mirabilit	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$			16,7						
Thenardit	Na_2SO_4								*	

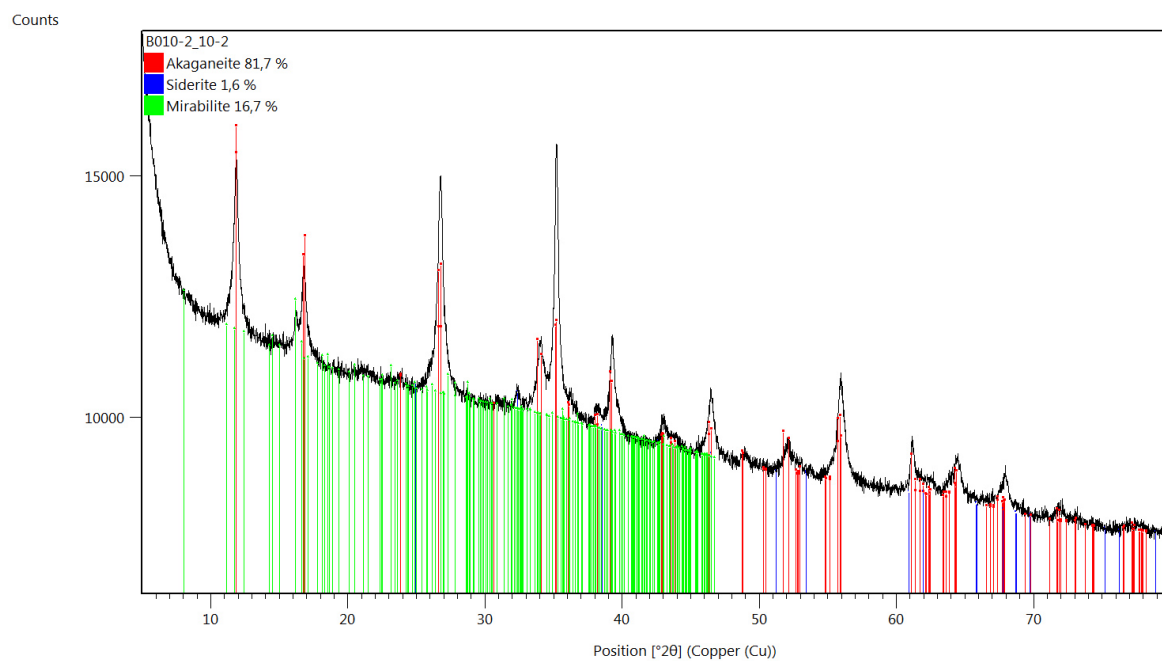
Sylvín	KCl	3,4		
Arkanit	K ₂ SO ₄		*	
Trona	Na ₃ (CO ₃)(HCO ₃)·2(H ₂ O)	100		
Křemen	SiO ₂	*	1,5	*
Kalcit	CaCO ₃			*
Plagioklas	(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈			*
Illit	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ , (H ₂ O)]		*	*



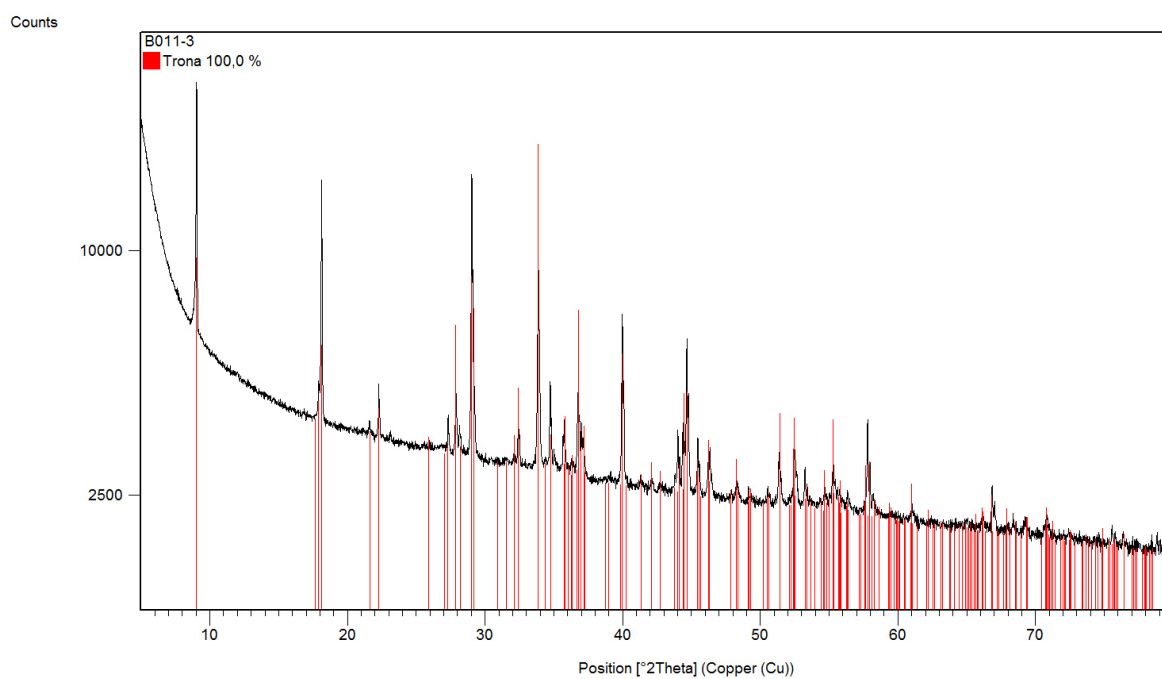
Obrázek 1 Difraktogram vzorku B006_2



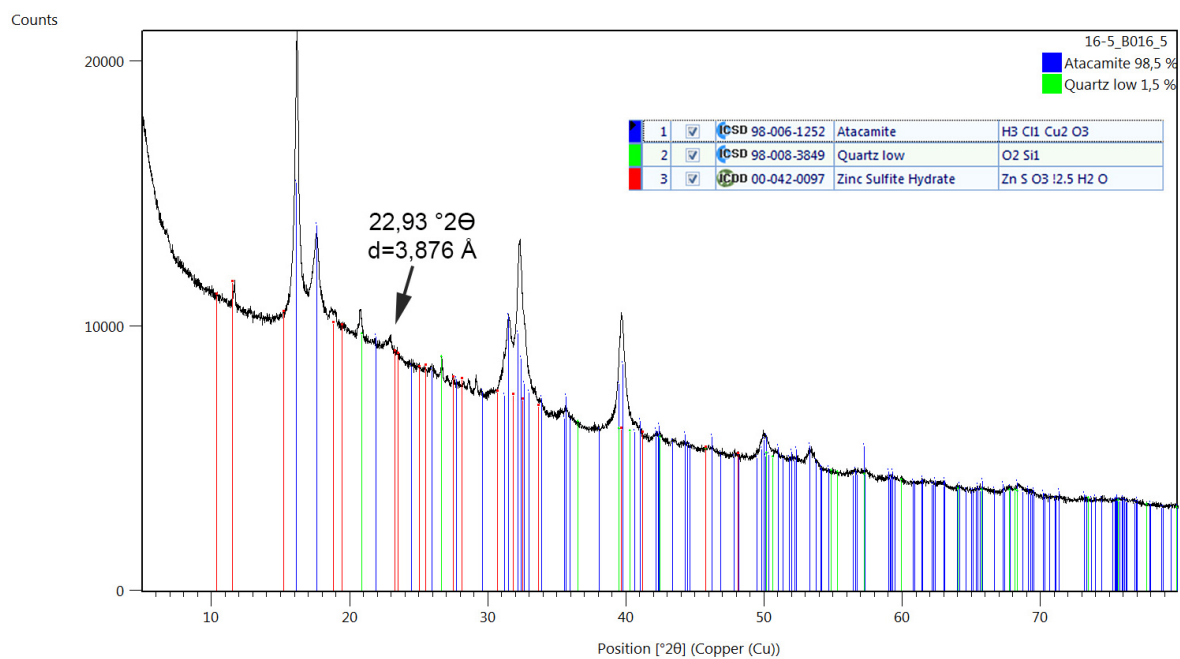
Obrázek 2 Difraktogram vzorku B009_4



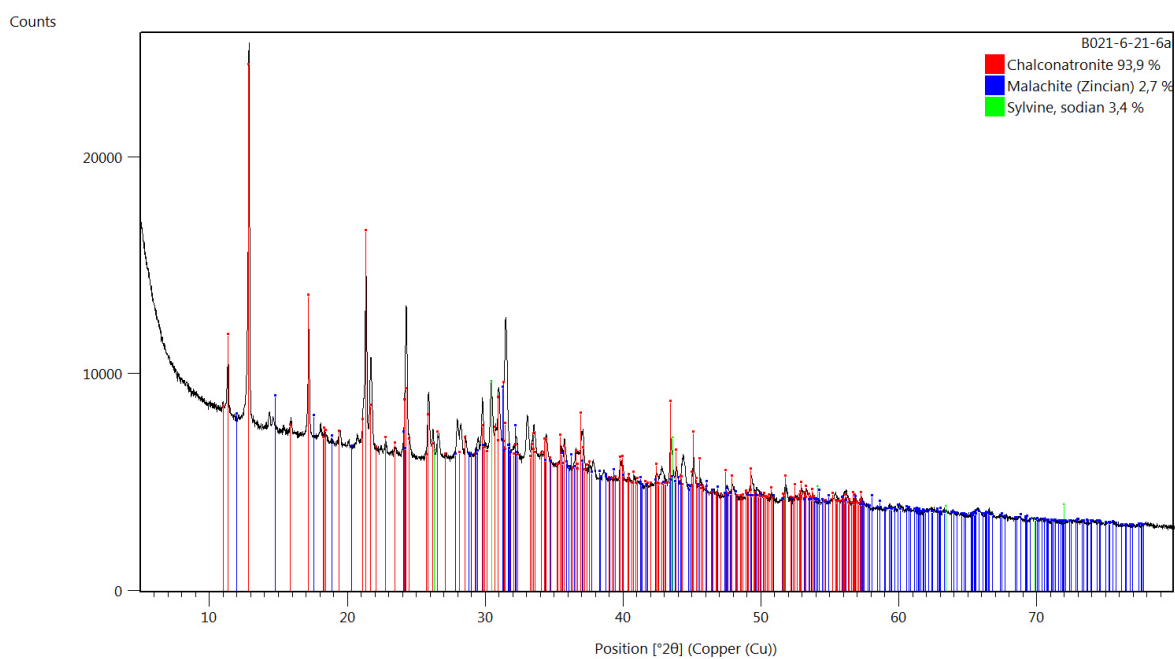
Obrázek 3 Difraktogram vzorku B010_2



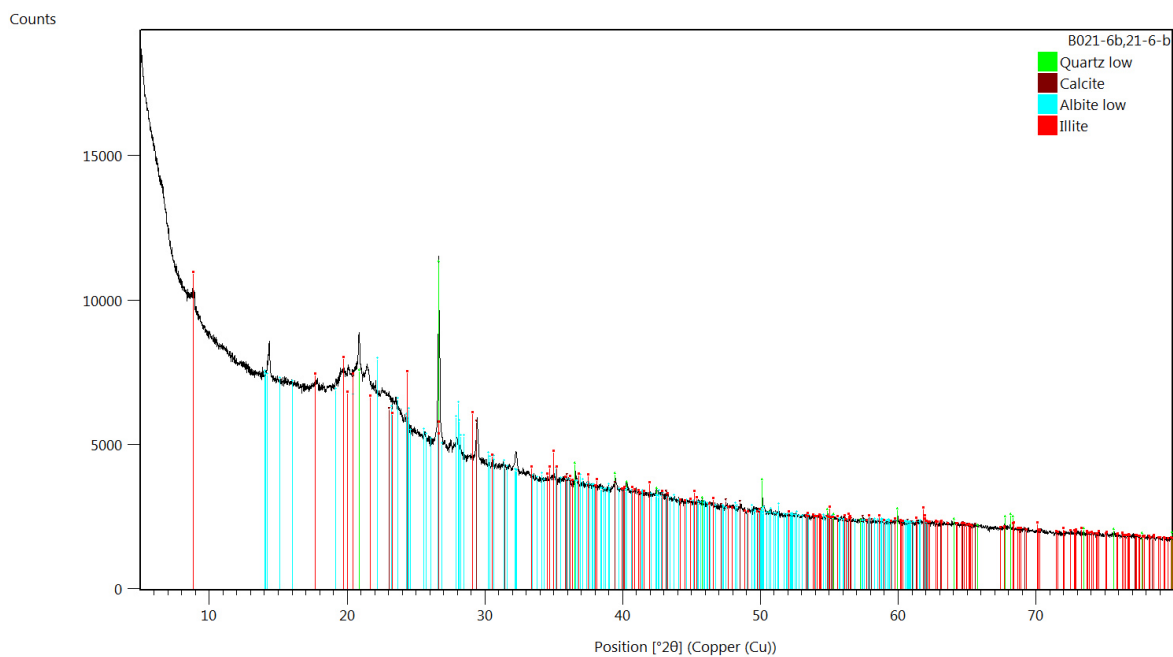
Obrázek 4 Difraktogram vzorku B011_3



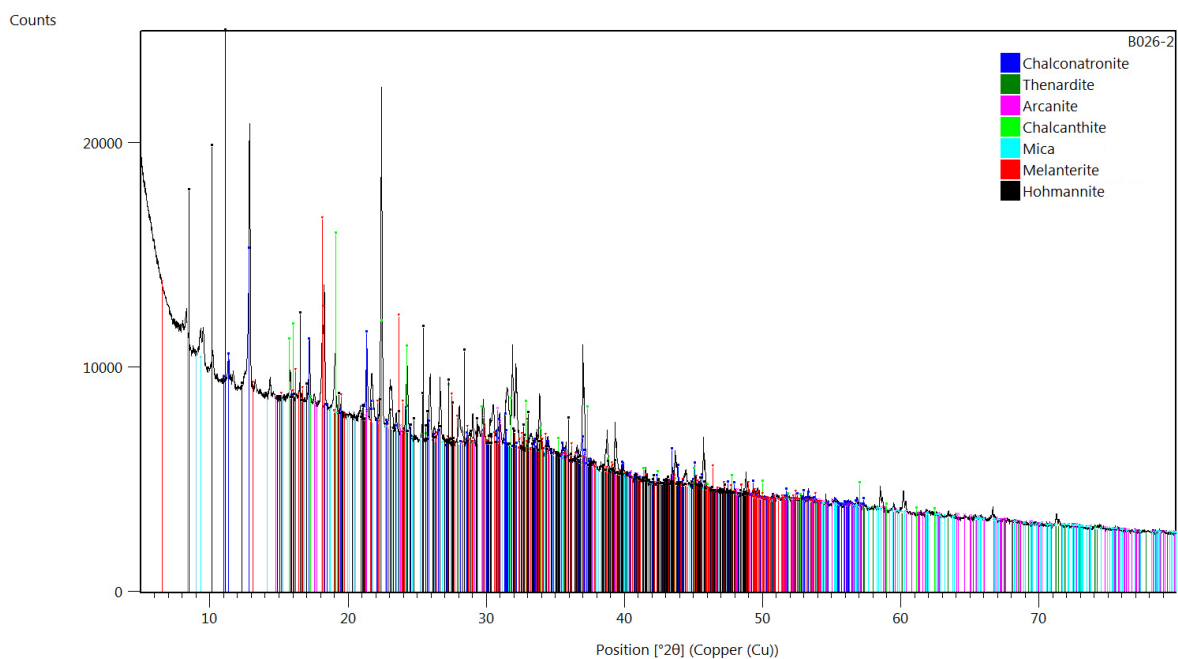
Obrázek 5 Difraktogram vzorku B016_5



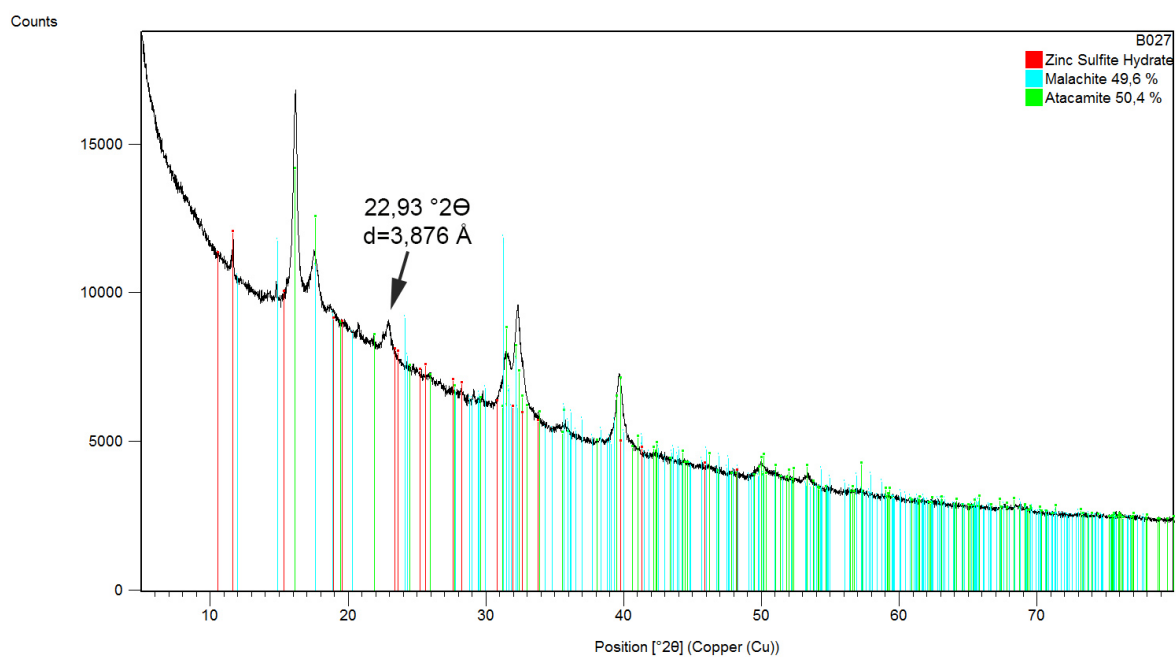
Obrázek 6 Difraktogram vzorku B021_6a



Obrázek 7 Difraktogram vzorku B021_6b



Obrázek 8 Difraktogram vzorku B026_2



Obrázek 9 Difraktogram vzorku B027