

Sprekend is zilver ...

Een aantal aspecten van zilverconservering



a



b

Inleiding

Zilveren voorwerpen worden na verloop van tijd zwart. De zwarte aanslag is een gevolg van de chemische reactie tussen zilver en zwavelhoudende gassen uit de omgeving. Dit proces wordt 'aanlopen' genoemd. De belangrijkste gassen die het aanlopen van zilver veroorzaken zijn waterstofsulfide (H_2S) en carbonylsulfide (SCO). Bij de reactie wordt zilversulfide (Ag_2S) gevormd dat, afhankelijk van de dikte, verschillende kleuren kan hebben. In het begin van het proces wordt het zilver geel (het lijkt dan net verguld), waarna het oppervlak donkergeel wordt en uiteindelijk verkleurt van bruin naar blauw en zwart. De snelheid waarmee zilver aanloopt, wordt in belangrijke mate bepaald door de hoeveelheid schadelijk gas waarmee het voorwerp omringd wordt en de snelheid waarmee dit gas langs het zilver stroomt (bijvoorbeeld door tocht).

Omdat verkleurd zilver over het algemeen niet mooi wordt gevonden en er schade ontstaat bij het aanlopen, zijn er verschillende methoden ontwikkeld om aangelopen zilver te reinigen en te voorkomen dat het proces zich herhaalt.

In dit ICN-informatieblad worden mogelijkheden voor preventieve en actieve conservering van zilver uiteengezet. Eerst wordt kort ingegaan op het aanlopen van zilveren voorwerpen, vervolgens worden de bronnen van zwavelhoudende gassen genoemd en wordt een aantal maatregelen besproken ter voorkoming van aanslag op zilver, zowel bij tentoongestelde als opgeslagen voorwerpen. Tenslotte wordt uitgelegd hoe het aangeslagen zilver gereinigd kan worden.

Het voorwerp als sensor

De reactiesnelheid van waterstofsulfide met zilver is bijzonder groot. Zodra het gas het zilveroppervlak raakt, wordt Ag_2S gevormd. Door te kijken op welke plekken en op welke wijze het zilver aanloopt, wordt veel informatie over het aanloopproces verkregen. De antwoorden op de volgende vragen geven inzicht in de oorzaak van het aanlopen.

Is het zilver snel of langzaam aangelopen?

In een doorsnee museale omgeving duurt het ongeveer twee jaar voor de eerste aanloop zichtbaar wordt. Als er al binnen vier maanden een gele verkleuring zichtbaar is, wordt gesproken van een snelle aanloop. Dit duidt op een (lokale) hoge H_2S - of SCO-concentratie of op een hoge luchtstroomsnelheid (bijvoorbeeld tocht) van H_2S of SCO.

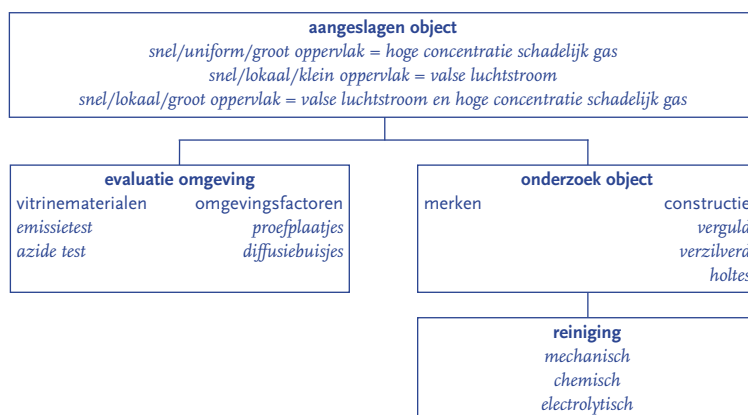
Als het voorwerp alleen in dieperliggende delen van het oppervlak aanloop vertoont, kan dit ook een gevolg zijn van poetsmiddelresten of chemicaliën die na reiniging zijn achtergebleven.

Is het voorwerp lokaal of uniform aangelopen?

De reactie tussen zilver en zwavelhoudende gassen verloopt bijzonder snel. Wanneer het gas het oppervlak raakt, ontstaat direct op die plek zilversulfide. Als het oppervlak lokaal aangeslagen is, dan betekent dit dat de lucht gericht langs het oppervlak is gestroomd of dat nog steeds doet. Als er in een korte periode lokale aanloop wordt geconstateerd, duidt dit op een hoge H_2S - of SCO-concentratie in een specifieke luchtstroom.

Is er één of zijn er meer voorwerpen aangelopen?

In een gesloten vitrine loopt een klein zilveroppervlak (bijvoorbeeld een muntje) veel sneller aan dan een groter oppervlak (bijvoorbeeld een schaal). Voor zilver in een zeer



Uniforme (a) en lokale (b) aantasting van zilver.
Foto's Instituut Collectie Nederland

open vitrine is er geen verschil tussen een klein en een groot reactief oppervlak. Als in een gesloten vitrine een groot oppervlak snel is aangelopen, duidt dit op een verhoogde H₂S- of SCO-concentratie. Omdat de aanloop op grote egale hooggepolijste oppervlakken sneller zichtbaar is dan op kleine onregelmatige oppervlakken, kan het soms lastig zijn de aanloopsnelheid te bepalen.

Preventieve maatregelen

Omdat iedere reinigingsmethode nadelen heeft, moet het aanlopen van zilver voorkomen worden. Dit kan door het treffen van preventieve conserveringsmaatregelen. Welke maatregelen geschikt zijn, hangt af van verschillende factoren. Het voorwerp is omgeven door verschillende barrières, zoals de vitrine (of depotkast), de tentoonstellingszaal (of het depot) en het gebouw, die alle per museum verschillen. Elke barrière heeft eigenschappen, die het transport van schadelijke gassen naar het voorwerp beïnvloeden. Om inzicht te krijgen in hoe de concentratie van de gassen buiten het gebouw zich verhouden tot de concentraties binnen, kan gebruik worden gemaakt van de regel '100, 10, 1'. Iedere barrière geeft een tienvoudige reductie. De concentratie buiten zal tien keer hoger zijn dan de concentratie op zaal, die weer tien keer hoger is dan de concentratie in de (dichte) vitrine. Dit gaat met name op voor zwaveldioxide (SO₂) en stikstofdioxide (NO₂). Echter als de barrières open zijn (bijvoorbeeld open ramen in gebouwen of grote openingen in de vitrine) worden de binnenconcentraties ongeveer gelijk aan de buitenconcentraties. Voor gassen die met name in het museum vrijkomen, zoals bijvoorbeeld de organische zuren, gaat deze regel niet op. Zo zal een museum met een klimaatsysteem dat is uitgerust met een filter om schadelijke gassen af te vangen, relatief schone lucht in de tentoonstellingszalen hebben. Maar wanneer het filter verzadigd is en de lucht niet meer wordt gezuiverd, dan zal juist meer verontreinigde lucht het gebouw binnenkomen dan bij een museum zonder klimaatsysteem. Dit heeft o.a. een versnelde aanloop van zilver tot gevolg.

Bronnen

Er wordt onderscheid gemaakt tussen externe en interne bronnen. Externe bronnen bevinden zich buiten het gebouw. Interne bronnen zijn materialen die voor de constructie van vitrines of het gebouw zijn gebruikt en die zwavelhoudende gassen uitstoten. Zwavel komt voor in geoxideerde (bijv. SO₂), gereduceerde (bijv. H₂S en SCO) en elementaire (bijv. S₈) toestand.

Voor zilver zijn de gassen met zwavel in gereduceerde toestand het grootste probleem. In het museale binnenklimaat zijn deze gassen vaak afkomstig uit materialen die gebruikt zijn voor de constructie of aankleding van het gebouw of de vitrine. Materialen als wol, vilt, sommige verven, gevulkaniseerd rubber kunnen zwavel in gereduceerde toestand afgeven. De uitstoot van SCO uit deze materialen neemt toe als gevolg van warmte, direct zonlicht, vocht en ultraviolet licht. De meest effectieve methode om het aanlopen van zilver tegen te gaan is het opsporen en verwijderen van de bron. Voor het opsporen zijn verschillende identificatiemethoden ontwikkeld.

Tentoongesteld zilver

Over het algemeen zal zilver dat niet in een vitrine wordt tentoongesteld veel sneller aanlopen dan zilver dat in een vitrine staat. Preventieve maatregelen voor zilveren voorwerpen buiten een vitrine zijn gering. Voorwerpen moeten niet in direct zonlicht (i.v.m. opwarming) en in een luchtstroom (tocht) worden geplaatst. Als het onmogelijk is de voorwerpen door een vitrine te beschermen, dan wordt vaak een oppervlakbescherming gekozen, zoals een lak- of waslaag. Deze moet altijd door een metaalrestaurator worden aangebracht.

Doet zich ondanks het gebruik van een vitrine een probleem voor, dan zal de vitrine moeten worden aangepast. Bij het aanschaffen van nieuwe vitrines kunnen de eisen waaraan ze moeten voldoen vooraf worden vastgesteld. Moeilijker is het om de oude vitrines aan te passen. Verderop worden mogelijkheden aangegeven om oude vitrines zo aan te passen dat het aanlopen van zilver afneemt.

Nieuwe vitrines

Bij het aanschaffen van nieuwe vitrines moet eerst goed worden gedefinieerd aan welke eisen ze moeten voldoen. Hierbij kunnen aspecten van veiligheid, vormgeving

Factoren die het aanslaan van zilver beïnvloeden

Sulfide concentratie Zilver dat vlak bij een sulfidebron geplaatst wordt, wordt blootgesteld aan veel schadelijke moleculen en zal relatief snel aanlopen. De concentratie van een gas wordt uitgedrukt in ppt (aantal deeltjes per triljoen luchtdeeltjes = 10⁻¹²). In vervuilde stedelijke buitenlucht kan de H₂S-concentratie oplopen van 700 tot 7000 ppt, terwijl die van SCO tussen de 500 en 1000 ppt schommelt. In museale binnenruimte wordt gewoonlijk 50 tot 750 ppt H₂S gevonden en zo'n 500 ppt SCO. Het aanlopen van zilver wordt ook versterkt door de aanwezigheid van andere schadelijke gassen (synergistisch effect), zoals azijnzuur, ozon, stikstofdioxide en zwaveldioxide. Hiervoor geldt: hoe meer schadelijke gassen, hoe sneller het aanlopen.

Tijd Hoe langer het voorwerp aan de lucht is blootgesteld, hoe meer zilver sulfide gevormd wordt. De zilver sulfidelaaag groeit door tot een maximum dikte en zal daarna afschilferen, waardoor het onderliggende zilveroppervlak opnieuw kan aanlopen.

Luchtstroom Als het zilveroppervlak in een luchtstroom staat, komt er relatief veel gas langs het oppervlak. Hierdoor zullen veel H₂S-moleculen het oppervlak raken en het zilver, eventueel lokaal, doen aanlopen. De lucht in een tentoonstellingszaal verplaatst zich sneller dan in een afgesloten vitrine. Als de vitrine echter open is en tevens onderhevig is aan opwarmen/afkoelen, bijvoorbeeld als gevolg van een interne lichtbron, dan kan de lucht in de vitrine ook snel stromen.

Temperatuur Als de temperatuur rond het voorwerp stijgt, bijvoorbeeld als gevolg van te sterke belichting, bewegen gasmoleculen sneller en raken ze vaker het zilveroppervlak. De reactie tussen H₂S (SCO) en zilver wordt ook versneld bij hogere temperatuur. Het is dan ook niet raadzaam zilveren voorwerpen in direct zonlicht of onder warme lampen te plaatsen.

Relatieve vochtigheid (RV) Hoe hoger de RV, hoe meer vocht aanwezig is om de reactie tussen H₂S en zilver te laten plaatsvinden. Indien condensatie optreedt, wordt het aanlopen sterk versneld. Een verandering van RV tussen 0 en 40% en 60 en 100% heeft enorme gevolgen, terwijl tussen 40 en 60% veranderingen nauwelijks invloed hebben op de aanloopsnelheid.

Hanteren Bij het hanteren van zilver moet worden voorkomen dat vingervetten en zuren op het zilveroppervlak achterblijven. Deze etsen het oppervlak, waardoor de vingerafdrukken na verloop van tijd duidelijk zichtbaar zijn. Geëtsde vingerafdrukken zijn zeer moeizaam te verwijderen. Gebruik daarom altijd polyvinylchloride of nitril handschoenen om een voorwerp te hanteren. Katoenen handschoenen kunnen transpiratievocht opnemen en op het zilveroppervlak achterlaten.

Geoxideerde, gereduceerde en elementaire zwavel

Zwaveldioxide (SO₂) is een voorbeeld van zwavel in geoxideerde toestand. Geoxideerd zwavel (SO₂) ontstaat door menselijke activiteit (het verbruiken van brandstoffen, olieverwerkende en papierindustrie, suikerbietenraffinaderij). SO₂ komt binnen minder voor dan buiten. Zwaveldioxide wordt niet beschouwd als primaire bron voor het aanslaan van zilver. SO₂ kan wel de reactie tussen zilver en gereduceerd zwavel versnellen. Interne bronnen voor SO₂ zijn verbrandingsprocessen en synthetische rubbers.

Waterstofsulfide (H₂S) en carbonylsulfide (SCO) zijn voorbeelden van zwavel in gereduceerde toestand. Primaire zwavelbronnen voor gereduceerd zwavel, met name carbonylsulfide zijn een gevolg van biologische activiteit (vulkanen, bosbranden en de algen in oceanen en moerassen).

S₈ is zwavel in elementaire toestand (gasfase). Elementaire zwavel kan vrijkomen uit mineralen die zwavel bevatten, zoals galena (PbS), cinnebar (HgS) en pyriet (FeS₂). Soms komen deze mineralen voor in archeologische voorwerpen, zodat zilver kan aanslaan in de nabijheid van dergelijke voorwerpen. Archeologische metalen voorwerpen, die afkomstig zijn uit een zuurstofvrije maritieme omgeving, bevatten hoogstwaarschijnlijk pyriet, covaleet (CuS) en of chalcopyriet (CuFeS₂).

en preventieve conservering worden betrokken. Uit conserveringsoogpunt wordt altijd gestreefd naar het gebruik van inerte materialen, zoals glas en metaal. Een zilvercollectie kan het best in een zo dicht mogelijke inerte vitrine worden tentoongesteld. Een dichte vitrine heeft het voordeel dat RV-fluctuaties worden gedempt en dat infiltratie van stof en schadelijke gassen tot een minimum wordt beperkt. Om opwarming van de lucht in de vitrine te voorkomen kan deze het beste van buitenaf verlicht worden. De inkomende lucht kan eventueel gezuiverd worden door gebruik te maken van adsorptiemiddelen (zie verderop).

Aanpassen oude vitrines

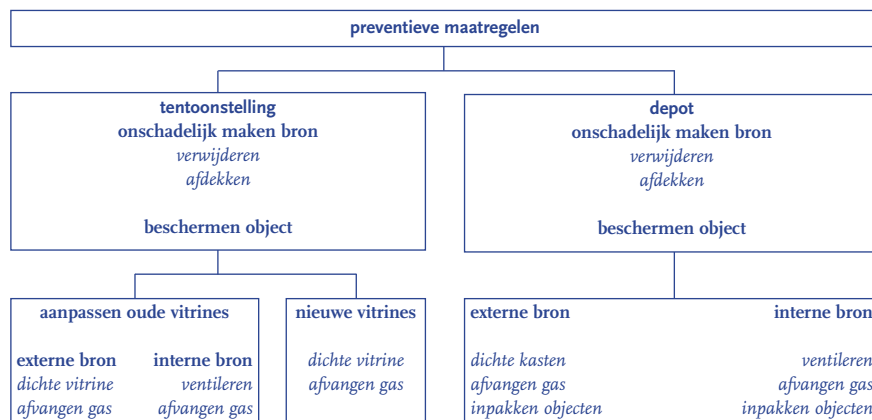
Interne bron De constructiematerialen die schadelijke gassen uitstoten moeten, indien mogelijk, worden verwijderd en vervangen worden door inerte materialen zoals glas en metaal. Vaak is dit echter niet mogelijk en moet getracht worden de concentratie schadelijke gassen in de vitrine te verlagen.

Als zeker is dat de lucht in de zaal schoner is dan de lucht in de vitrine, kan de vitrine worden geventileerd. Ventilatie kan actief, met behulp van een ventilator, maar ook passief, door openingen in de vitrine, plaatsvinden. De concentratie schadelijke gassen daalt en het zilver loopt minder snel aan. Hierbij moet worden opgemerkt dat bij het inlaten van lucht, microstofdeeltjes (0,1-1 µm groot) meegevoerd worden. Deze kleine deeltjes zijn bijzonder moeilijk uit de lucht te filteren. De deeltjes zullen poreuze oppervlakken opvullen, dit wordt 'soiling' genoemd.

Schadelijke gassen kunnen worden afgevangen met behulp van absorptiemiddelen. Deze zijn grofweg te verdelen in middelen die een chemische binding aangaan met één specifiek gas, ook wel chemisorptie genoemd, en middelen die als een spons gassen kunnen opnemen, ook wel adsorptie genoemd. Voorbeelden van chemisorptie zijn zilver en zinkoxide (ZnO). Actieve kool is een voorbeeld van een adsorptiemiddel. Deze middelen zijn alleen effectief als ze worden geplaatst tussen bron (hier de openingen in de vitrine) en voorwerp.

Actieve kool bestaat uit geprepareerde (verkoold) kokosvezel en is verkrijgbaar als korrels of verwerkt in filters en doeken. De vezels bevatten een groot intern oppervlak dat zich, als een spons, met allerlei gassen en dampen kan vullen. Verschillende gassen hebben een verschillende affiniteit. Zo worden grote moleculen met een hoog kookpunt (aldehyden, ketonen, alcoholen, zwavelverbindingen) makkelijk geadsorbeerd, terwijl kleine, laagkokende verbindingen (ammonia, zoutzuur en waterstofsulfide) slechts in geringe mate worden geadsorbeerd. De actievekooldoeken kunnen op de achter- en of zijwanden van een vitrine worden gespannen. In deze zogenoemde passieve filtering is de effectiviteit waarmee de gassen worden afgevangen laag. Zo is bekend dat de aanloopnelheid van schone zilverstrips in een 1 m³ vitrine, met 1 m² aan actievekooloppervlak, met slechts 7% afneemt. Beter is het de lucht actief over de actieve kool te pompen. Hoe lang een doek actief blijft, is niet zonder meer aan te geven, want dit hangt af van verschillende omgevingsfactoren. Regelmatige inspectie van de voorwerpen is het beste. Als een lichtgele aanslag wordt waargenomen is de doek niet meer werkzaam en moet hij worden vervangen. Objecten mogen nooit direct op de doek geplaatst worden, omdat de opgenomen schadelijke gassen in de koolstof aan het zilver worden afgegeven.

De bron kan ook worden afgedekt met een ondoordringbare laag. Panelen in vitrines kunnen worden gelakt met een tweecomponenten polyurethaanlak op waterbasis of bespannen met Marvelseal (polyethyleen met een aluminium coating). Om te voorkomen dat gassen alsnog door de plastic folie dringen, mogen er geen gaatjes inkomen bij het vastzetten.



Bronnen buiten de vitrine In veel gevallen is het bijzonder lastig vast te stellen welke externe bron verantwoordelijk is voor het aanlopen van het zilver in de vitrine en nagenoeg onmogelijk externe bronnen te verwijderen. Er zijn twee maatregelen om te voorkomen dat het gas het voorwerp bereikt: 1 afdichten vitrine; 2 lucht zuiveren.

Afdichten vitrine Om te voorkomen dat schadelijke gassen het zilveroppervlak kunnen bereiken moet een ondoordringbare barrière worden aangelegd tussen bron en zilver. De vitrine fungeert als barrière, hoe dichter deze is, hoe minder snel het zilver aanloopt. De mate waarin lucht van binnen naar buiten en vice versa wordt getransporteerd, wordt verversingsgraad (of ventilatievoud) genoemd. Dit wordt uitgedrukt als het aantal keren per dag dat het gehele volume lucht van een vitrine wordt vervangen. Voor vitrines met gaten en kieren kan dit oplopen tot 100 per dag, terwijl de ventilatievoud voor een goed afgedichte vitrine ongeveer 0,1-0,5 per dag bedraagt. De ventilatievoud wordt sterk beïnvloed door factoren als het aantal openingen in de vitrinewand, temperatuurverschillen van de lucht in en buiten de vitrine en de hoogte van de vitrine.

Als een vitrine zowel onder als boven gaten heeft en de lucht in de vitrine opwarmt, kan deze als trekkende pijp werken. Om te voorkomen dat dit zeer effectieve luchttransport, ook wel infiltratie genoemd, kan plaatsvinden, verdient het aanbeveling om de boven- en zijkant van de vitrine volledig af te dichten. Net zoals onder water de lucht niet uit een omgekeerd glas kan ontsnappen, zo kan er ook geen uitwisseling van lucht plaatsvinden tussen een afgedichte vitrine en de expositiezaal. Temperatuurverschillen kunnen kleiner gemaakt worden door een interne lichtbron te verwijderen en te vervangen door een lichtbron buiten de vitrine.

Inkomende lucht zuiveren De lucht die het gebouw of de vitrine instroomt, kan gezuiverd worden door schadelijke gassen af te vangen. De lucht die door een klimaatsysteem het gebouw in gebracht wordt, kan gefilterd worden. Er zijn veel verschillende filters in de handel, die na verzadiging eenvoudig kunnen worden vervangen.

In veel situaties is geen filter (of klimaatsysteem) aanwezig. De lucht kan dan alleen gezuiverd worden op het moment dat die de vitrine in komt.

Zilver in het depot

Voor een goede opslag van een zilvercollectie in depot wordt gestreefd naar een aparte ruimte voor de opslag, dit wordt dan wel de zilverkluis genoemd. In deze ruimte kunnen de objecten in stalen, gemoffelde kasten worden geplaatst. De planken en laden van de kasten kunnen worden voorzien van een laagje inert Museum Art-foam. De kluis kan eventueel afzonderlijk worden geklimatiseerd (20 °C / 50% RH) met speciale kaliumpermanganaatfilters (KMnO₄). Omdat dit een grote financiële investering vraagt, kan ook tot opslag in een zak worden besloten. Hierbij wordt ieder zilveren voorwerp afzonderlijk in een transparante plastic zak verpakt. Er zijn grofweg drie soorten:

Minigrip® zakjes Deze polyethyleenzakjes worden geleverd met een sluit-strip.

Barrièrefolies Deze folies laten weinig tot geen zuurstof door en bestaan in het algemeen uit drie lagen: een laag om een seal te kunnen maken (vaak polyethyleen), een laag om de folie ondoorlaatbaar te maken (vaak ethyleenvinylalcolhol) en een laag om de folie sterkte te geven (vaak polyester). De folies die voor de verpakking van zilver in aanmerking komen zijn o.a. ArchiPress en Heliotherm. Indien folie op een rol wordt gebruikt, dan kunnen daar zakken op maat van worden gemaakt met behulp van een heat sealer.

Corrosion Intercept Deze niet transparante polyethyleen folie is geïmpregneerd met koperdeeltjes waardoor schadelijke componenten uit de lucht worden afgevangen voor ze het verpakte voorwerp kunnen bereiken.

De folies laten gassen door (barrièrefolies veel minder dan PE-folies) en bieden daardoor slechts voor een bepaalde tijd bescherming. Het is onmogelijk vooraf aan te geven hoe lang het duurt voor gassen door het plastic heendringen en met het zilver reageren. Daarom moet het tijdstip van inpakken gedocumenteerd worden, zodat bij evaluatie een inschatting gemaakt kan worden met welke regelmaat de verpakkingen vervangen moeten worden. Theoretisch zijn zilveren voorwerpen op deze wijze mini-

Identificatiemethoden

Plaatsen van proefplaatjes Om een globale indicatie van de corrosiviteit van het binnenklimaat te verkrijgen. Hoog gepolijste fijnzilveren (99,9% Ag) plaatjes van 1 x 1 cm worden op verschillende plekken in en rond de vitrine geplaatst. Regelmatig worden de plaatjes bekeken op de vorming van zilver sulfide. Als de eerste lichte vergeling zichtbaar is, kan een theoretische inschatting gemaakt worden van de lokale concentratie H₂S. Deze waarde is slechts een indicatie, lokale luchtstromen (= flow) beïnvloeden het aanslaan van de proefplaatjes. Als de plaatjes binnen een jaar aanlopen wordt dat in het algemeen als snel ervaren.

Emissietest Om de totale emissie van corrosieve componenten uit materialen te bepalen. Drie grote reageerbuisen worden gevuld met: 1) ongeveer 10 mL water, 2) watten, 3) het te bestuderen materiaal 4) een lood-, koper- of zilverstripje. De buizen worden afgesloten en in een oven geplaatst (22 dagen bij 50 °C). De vorming van corrosie op de oppervlakken van de drie verschillende strips is met het oog vast te stellen. Met een loodstrip wordt azijn- en/of mierenzuur aangetoond. Een zilverstrip loopt aan in aanwezigheid van zwavel en/of chlorides. Een koperstrip reageert met zwavel-, zuren- en chloridebevattende verbindingen en kan verschillende kleuren krijgen.

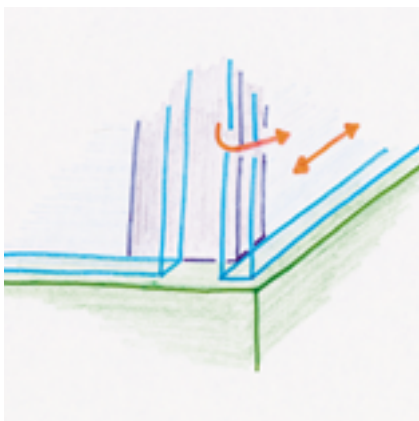
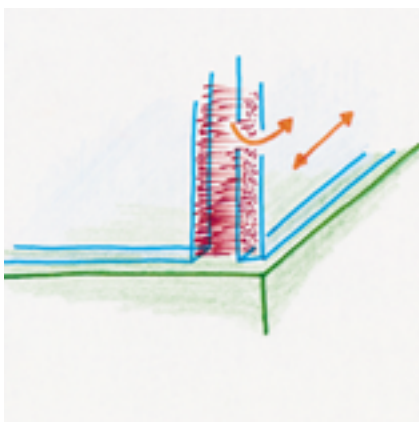
Azidetest Om sulfides in textilia aan te tonen. Een monster wordt onder een microscoopglasje in contact gebracht met een oplossing van natriumazide (giftig, brandbaar en onder bepaalde omstandigheden explosief) en jodide. Indien sulfides in het monster aanwezig zijn worden belletjes gevormd.

Beilsteintest Om organochloorverbindingen aan te tonen. Een schone koperdraad wordt samen met het te testen monster in een vlam gehouden. In de aanwezigheid van organochloorverbindingen wordt een groene vlam waargenomen.

Diffusiebuisjes Om de exacte concentratie van specifieke gassen te meten. Buisjes worden, gedurende 2 tot 4 weken, in een vitrine of tentoonstellingszaal geplaatst. De analyse van de buisjes kan alleen door een gespecialiseerd laboratorium worden uitgevoerd. Het ICN bepaalt met deze methode de concentraties formaldehyde, azijn- en mierenzuur.

Reduceren van ventilatie in een bestaande vitrine

Het aantal openingen in de vitrine kan worden gereduceerd door spleten en gaten dicht te kitten met buthyleen- of een zuurvrije acrylaatkit. Omdat vitrine-deuren in het algemeen niet goed op de vitrine aansluiten, is dat de plek waar de meeste lucht de vitrine in lekt. Een eenvoudige wijze om lekkage langs deurspleten te verminderen is het aanbrengen van een zelfklevend haarborsteltje of een hoekprofiel aan de binnenzijde van de vitrine (weergegeven in onderstaande figuur). Er zijn verschillende profielen verkrijgbaar om een spleet tussen deur en raam te dichten. Het verdient aanbeveling de emissie van schadelijke componenten te testen vóór een profiel in een vitrine wordt geplaatst.



Twee mogelijkheden om een deurspleet te verkleinen, boven het haarborsteltje en onder een transparant hoekprofiel.

Een zilveren lepel vóór (links) en na (rechts) mechanische reiniging. Foto Groninger Museum

maal 25 jaar tegen aanlopen beschermd. Midden jaren negentig zijn enkele zilvercollecties in Nederland verpakt in plastic folies. Deze collecties zien er nu, anno 2003, nog steeds schoon uit. Eventueel kan het verpakte voorwerp in een extra zak worden geplaatst, met daarin een zilverstripje. Als het stripje aanloopt, kan de buitenste zak worden vervangen en het stripje gepoetst, waarna het geheel opnieuw in een zak wordt geplaatst. Een bijkomend voordeel van verpakken van een collectie in een transparante folie is dat de verpakte voorwerpen zonder handschoenen aangepakt kunnen worden. Een nadeel is dat het verpakken van een hele collectie veel tijd kost. Voorwerpen kunnen ook worden ingepakt als ze al zijn aangelopen; dit zal in ieder geval de aanloopsnelheid reduceren. Een nadeel hierbij is dat naderhand moeilijk te constateren is in hoeverre en in welke tijd de aanloop is gevormd.

De beste manier om een zakje af te sluiten is sealen (dichtlassen). Hierdoor ontstaat een volledig dichte naad. Het is noodzakelijk voor de soort plastic die gebruikt wordt, goed te bepalen bij welke temperatuur (of indien deze constant is, in hoeveel tijd) een goede lasnaad wordt verkregen. Dit kan worden getest door een proefzakje met water te vullen, het dicht te sealen en er vervolgens hard in te knijpen.

Voorwerpen die behalve uit zilver uit meer materialen bestaan, kunnen niet altijd zonder risico verpakt worden. Indien één van de materialen een mogelijke bron voor schadelijke componenten is, mag het voorwerp niet in een afgesloten zakje worden geplaatst. Als er namelijk geen uitwisseling met schone lucht is, kan de schade aanzienlijk zijn. Het verdient dan aanbeveling het voorwerp te demonteren en de afzonderlijke onderdelen apart te verpakken. Sluit ook geen zuurvrij papier, textilia of andere niet-inerte materialen bij het zilver in.

Verwijderen van zilveraanslag

Aangelopen zilver kan op veel verschillende manieren en met veel verschillende producten behandeld worden. Voor tot behandeling wordt overgegaan, moet het object goed onderzocht worden. Er moet worden gekeken naar cultuurhistorische aspecten (authenticiteit, functie en belang voor de totale collectie) en materiaaltechnische aspecten (oppervlaktelagen, demonteerbaarheid en legering). Om te voorkomen dat er bij behandeling schade aan decoraties, oppervlaktelagen of onderdelen ontstaat, verdient het aanbeveling vooraf advies te vragen aan een metaalrestaurator. Deze kan per voorwerp aangeven welke behandeling wenselijk is, zodat het zilver op een verantwoorde wijze wordt gereinigd.

De drie meest gangbare reinigingsmethoden zijn mechanisch, chemisch en elektrochemisch. Mechanische, m.a.w. handmatige, verwijdering van zilversulfide vindt plaats met een zeer fijn polijstmiddel in een oplosmiddel. Voor chemische reiniging wordt gebruik gemaakt van een reagens dat het zilversulfide oplost, waardoor dit kan worden afgespoeld. Bij elektrochemische reiniging wordt het zilversulfide, door middel van elektronenoverdracht, gereduceerd tot metallisch zilver.

Omdat ieder voorwerp een eigen benadering vraagt, moet voor ieder geval afzonderlijk worden bepaald wat de meest geschikte methode is. Daarbij dient altijd begonnen te worden met de minst ingrijpende methode. In de meeste gevallen is dat de mechanische. Blijkt die niet effectief genoeg te zijn, dan komen chemische en tenslotte elektrochemische reiniging in aanmerking.

Mechanisch reinigen Poetsen is de oudste methode om zilveraanslag te verwijderen.

Willem van Laer schrijft in 1730 al: *Het gepolijste werk dat nieuw zeer fraay staat, dat moet niet anders als met de alderzagtste en meeste glans toebrengeende stoffen geschuurt,*





Een voorwerp (links) voor en een vergelijkbaar exemplaar na (rechts) chemische reiniging. Bij het rechter voorwerp is de decoratie van niëlo – waarbij graveerwerk opzettelijk met zwavel is ingebrand – volledig verdwenen. Foto's Linden-Museum, Stuttgart

gevreven, of geborsteld werden. Deze zyn pottei (K_2CO_3), trippel (mengsel van SiO_2 , Al_2O_3 en Fe_2O_3), en ook wel gemaalen kryt ($CaCO_3$). In plaats van een doek werd hier een zachte leeren lap gebruykt, op welke van deze poeijers droog werd opgestrooyt, en voorts daar mede gevreven.'

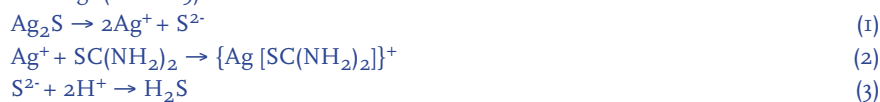
Tegenwoordig wordt gebruik gemaakt van waterige oplossingen eventueel met een beetje zeep. Met behulp van een polijstdoek of wattenstokje (of -schijfje) wordt het zilver zeer zachtjes opgewreven tot het onderliggende glanzende zilver zichtbaar wordt. De keuze voor een poetsmiddel wordt gebaseerd op deeltjesgrootte, vorm en hardheid van het schuurmiddel. Uit vergelijkend onderzoek is gebleken dat geprecipiteerd krijt ($CaCO_3$) aanslag het beste verwijdert en de minste krassen op het oppervlak achterlaat.

Omdat poetsen met de hand wordt uitgevoerd, is eventuele schade mede afhankelijk van de poetsers. Per persoon varieert de druk die op het zilver wordt uitgeoefend en de snelheid waarmee gepoetst wordt. Het verdient aanbeveling het poetsen eerst te testen op een stukje plexiglas. De hoeveelheid en diepte van de krassen op het plexiglas zijn een indicatie voor de schade die het zilver zal oplopen.

Commercieel verkrijgbare poetsmiddelen – zoals Haggerty, Goddards en Silvo (zowel schuim als vloeistof) – worden afgeraden voor de reiniging van historisch zilver. De samenstelling is vaak niet bekend en kan veranderen.

Een nadeel is dat verwijdering van het poetsmiddel na behandeling soms erg lastig is. Bij verkeerd gebruik ontstaan er kleine krassjes op het zilveroppervlak.

Chemisch reinigen Chemische reiniging van zilver kan plaatsvinden door een voorwerp onder te dompelen in een oplossing van thiourem met water. Hierdoor wordt alle zilversulfide verwijderd en zal het voorwerp als nieuw ogen. Er kan ook lokaal gewerkt worden, met behulp van wattenstaafjes. Dit laatste heeft het voordeel dat dieperliggende delen niet worden gereinigd, zodat het oppervlak meer contrast behoudt. Bij een waterige behandeling van een aangelopen voorwerp zal een minieme hoeveelheid van het zilversulfide in oplossing gaan, onder de vorming van zilverionen en zwavelionen (reactie 1). Door aan het water thiourem toe te voegen, worden de zilverionen afgevangen en blijven deze in oplossing (reactie 2). De vrije zwavelionen worden met behulp van een zuur omgezet in waterstofsulfide (H_2S), dat vervolgens vervliegt (reactie 3).



Omdat H_2S naar rotte eieren ruikt, wordt aan commerciële reinigingsmiddelen een geurstof toegevoegd, die de stank maskeert. Om reiniging met een chemische oplossing te verbeteren, worden vaak ethanol en zeep toegevoegd, die het oppervlak ontvetten en een beter contact tussen zilveroppervlak en oplosmiddel bewerkstelligen..

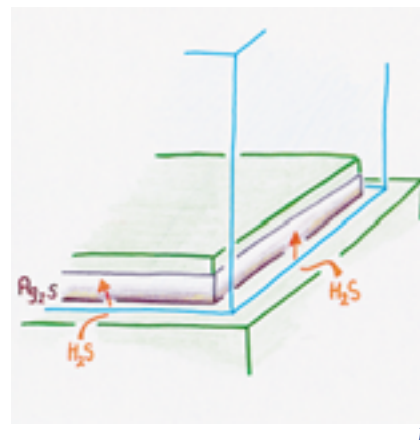
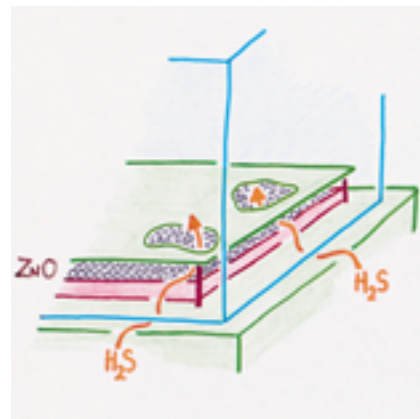
Nadeel is dat voorwerpen die andere materialen dan zilver bevatten, niet in een chemisch bad gedompeld kunnen worden. De oplossing waarmee gewerkt wordt, kan inwerken op bijvoorbeeld koper of staal. Verzilverde voorwerpen kunnen de dunne zilverlaag verliezen. Niet demonteerbare holle voorwerpen, al dan niet met andere materialen zoals hout, ivoor of been, kunnen niet chemisch behandeld worden.

Thiourem is vermoedelijk kankerwekkend, zodat goede beschermingsmaatregelen moeten worden getroffen bij het werken ermee. Werk in een zuurkast, zorg voor goede afvoer van chemisch afval en draag handschoenen. Laat het voorwerp niet langer dan 60 seconden in de oplossing liggen, anders kunnen putjes in het zilveroppervlak ontstaan. Na behande-

Absorptiemiddelen in een vitrine

Over het algemeen wordt onzichtbare plaatsing van de adsorptiemiddelen nagestreefd. Het is het eenvoudigste onder het voorwerp ruimte te creëren waarin de middelen geplaatst kunnen worden. Het is essentieel de binnenkomende lucht over het adsorptiemiddel heen te leiden. Zinkoxide- of actievekoolkorrels kunnen in een lade onder het voetstuk geplaatst worden (figuur a). Openingen in het voetstuk zorgen er voor dat de schone lucht de vitrine in kan stromen.

Een alternatief is aan de buitenkant van het voetstuk in de vitrine, een zilveren strip te plaatsen. Deze zal alle schadelijke gassen uit de binnenkomende lucht opnemen en daardoor aanlopen (figuur b). De strip kan regelmatig beoordeeld worden en eenvoudig worden gereactiveerd. Als het aanlooppatroon op de zilverstrip de bovenrand bereikt, komen de schadelijke gassen de vitrine in en wordt het tijd de zilverstrip te activeren. Met een schuurpapiertje kan de aanloop eenvoudig worden verwijderd.



Recepten

Poetsen In een mortier wordt een hoeveelheid geprecipiteerd krijt gemengd met gedemineraliseerd water. Met de stamper wordt het papje fijn gemalen. Het papje wordt zachtjes met een wattenstokje over het zilver gewreven totdat een glanzend oppervlak is verkregen. Het aangebrachte krijt wordt vervolgens met watjes of zachte borstel/kwast verwijderd.

Chemisch Omdat de concentratie thiourem de reactiviteit van de oplossing bepaalt, kan deze afgestemd worden op de wens van de gebruiker. Hier wordt een recept gegeven voor een milde variant. Aan 1 liter gedestilleerd water wordt 50 gram thiourem toegevoegd. Aan deze oplossing wordt mierenzuur toegedruppeld tot een pH tussen de 2 en 3 is verkregen. Door meer thiourem op te lossen (tot 100 gram) of andere zuren (H₂SO₄, HCl, zodat een lagere pH kan worden bereikt) kan een reactievere oplossing worden gemaakt.

Elektrochemisch 50 gram Na₂CO₃ (soda) of 50 gram NaHCO₃ (zout) wordt opgelost in 1 liter gedestilleerd water. De oplossing wordt uitgegoten in een plastic wasbak. Het voorwerp wordt omwikkeld met aluminiumfolie en in de oplossing geplaatst. Tijdens de reactie wordt het aluminiumfolie verbruikt, het aluminium zal uiteindelijk als onoplosbaar Al(OH)₃ op de bodem van de wasbak neerslaan.

Naspoelen Krijtresten kunnen ook worden verwijderd door het voorwerp met een tandenborstel met non-ionogene zeep te reinigen. Het is nog beter het voorwerp gedurende 10 seconden in een trildbad te plaatsen, waardoor het oppervlak tot in de kleinste poriën gereinigd wordt. Daarna het zilveroppervlak gedurende 5 minuten met gedestilleerd water spoelen, daarna met ethanol en dan met behulp van perslucht droog blazen. Na chemische reiniging moet nog veel langer (tot 3 uur) gespoeld worden in gedemineraliseerd (demi) water. Eventueel kan met een geleidbaarheidsmeter gekeken worden of het water de geleiding van het demi-water benadert. Als het water nog geleidt, komen er chemische bestanddelen van het zilveroppervlak af en moet het spoelen worden voortgezet.

ling spoelen is dan ook van het grootste belang! Een ander nadeel is dat alle zilver sulfide in oplossing gebracht wordt, dus ook een authentiek niëllio inlegwerk (zie figuur linksboven).

Elektrochemisch reinigen Bij deze methode wordt het zilver sulfide door middel van elektronenoverdracht gereduceerd tot zilver en waterstofsulfide. De elektronenoverdracht wordt gegenereerd door het zilveroppervlak aan een spanningsverschil bloot te stellen. Dit kan door gebruik te maken van een metaal dat onedeler is dan zilver, bijvoorbeeld aluminium of door een batterij.

Een externe spanningsbron om zilver sulfide te reduceren kan alleen verantwoord gebruikt worden door een metaalrestaurator. Wel kan zilveraanslag door een leek gereduceerd worden door het voorwerp met aluminiumfolie te omwikkelen en onder te dompelen in een zoutoplossing. Deze geleidende vloeistof dient enerzijds om elektronen over te dragen en anderzijds om actief deel te nemen aan de reactie (reactie 4). Het aluminium wordt als het ware geactiveerd door het reactieproduct van het electrolyt (reactie 5). De daarbij gevormde waterstof is bijzonder reactief, deze kan of als belletjes ontsnappen of met het zilver sulfide reageren. Bij de laatste reactie wordt waterstofsulfide en gereduceerd zilver gevormd (reactie 6). Het gereduceerde zilver zal een redelijk mat oppervlak geven, het verdient dan ook aanbeveling het oppervlak na reiniging zachtjes op te wrijven.



Nadeel is dat het oppervlak niet plaatselijk kan worden gereinigd omdat het hele voorwerp wordt omwikkeld met aluminiumfolie. Alle zilver sulfide wordt verwijderd, waardoor het voorwerp als nieuw zal ogen. Aanwezigheid van andere materialen dan zilver kunnen tot grote schade leiden. Samengestelde objecten moeten gedemonteerd worden.

Tenslotte

In dit informatieblad is getracht een antwoord te geven op de meest gestelde vragen over de conservering van zilver. Het moge duidelijk zijn dat niet alle aspecten hierin aan bod zijn gekomen. Problemen staan vaak op zich en vergen een specifieke aanpak. Hierna staan tien tips die een eerste aanzet kunnen zijn voor een verantwoord beheer en behoud van ons zilveren erfgoed.

Voor vragen kunt u contact opnemen met: Bart Ankersmit, afdeling Onderzoek van het Instituut Collectie Nederland, Gabriël Metsustraat 8, 1071 EA Amsterdam, T 020 305 47 37, E bart.ankersmit@icn.nl

Tien zilveren tips

- 1
Vraag een metaalrestaurator een plan van aanpak te maken om het zilver te reinigen.
- 2
Kijk regelmatig naar de conditie van de voorwerpen.
- 3
Laat liever veel zilveren voorwerpen in één vitrine zien, dan veel vitrines met slechts één zilveren voorwerp er in.
- 4
Maak de vitrine zo dicht mogelijk, met name de bovenkant.
- 5
Vermijd lichtarmaturen in de vitrine.
- 6
Plaats absorptiemiddelen tussen bron en voorwerp.
- 7
Liever een lage dan een hoge vitrine.
- 8
Bewaar zilver in een aparte ruimte, het liefst in gemoffelde afsluitbare kasten.
- 9
Gebruik Museum Art-foam om de voorwerpen in te doen of op te plaatsen.
- 10
Verpak zilver in plastic zakken.

Polyvinylchloride handschoenen

Antonides-Interchema, Kruisweg 405-411, 1437 CJ Rozenburg NH, T 020 653 45 67

Nitril handschoenen Zijn in twee diktes verkrijgbaar: Touch N Tuff (0,1 mm) en N-Dex no. 7005 (12 mm), Fischer Scientific B.V., Postbus 3095, 5203 DB 's-Hertogenbosch, T 073 690 36 00

Geprecipiteerd krijt Antonides - Interchema, Kruisweg 405-411, 1437 CJ Rozenburg NH, T 020 653 45 67

Thioureum Aldrich, T 0800 022 90 88 of 078 620 54 11

Heliiothen Amcor Flexibles, Oudeweg 28, 2031 CC Haarlem. T 0235 18 05 18

ArchiPress Multipak bv, Industrieweg 14, 3881 LB Putten, T 0341 35 74 74
Multipak verkoopt ook polyethyleen zakjes met een minigrip sluiting.

Corrosion Intercept, Filmpak,

Marvelseal 300 & Marvelseal 470
Preservation Equipment Shelfanger Diss., Norfolk, England, T 00 44 1379 651 527, F 00 44 1379 650 582

Sealer Audion Elektro, Hogeweyselaan 235, 1382 JL Weesp, T 0294 49 17 17

Museum Art-foam en andere schuimen zijn verkrijgbaar bij Innosell BV, Hanzestraat 20, PB 34, 7622 AX Borne, T 074 266 44 66

Actievekooldoeken Labshop, Breede Goorstraat 2, 7391 ZX Twello, T 0571 27 63 40

Buthyleen- of een zuurvrije acrylaatkit is verkrijgbaar bij de groothandel.

Willem van Laer, *Weg-wyzer voor aankomende goud en zilver-smeden, verhandelende vele wetenschappen, die konsten rakende, zeer nut voor alle jonge goud en zilver-smeden* (1730)

CCI Notes 9/2: 'Storage of metals'
CCI Notes 9/4: 'Basic care of coins and medals'

CCI Notes 9/7: 'Silver-Care and tarnish removal'

L.S. Selwyn, Historical silver: 'Storage, display and tarnish removal', *Journal of the International Institute for Conservation-Canadian Group*, 15 (1990), 12-22

G. Wharton; S. Lansing Maish; W.S. Ginell, 'A comparative study of silver cleaning abrasives', *Journal of the American Institute for Conservation*, 29 (1990), 13-31

L.S. Selwyn; C.G. Costain, 'Evaluation of silver-cleaning products', *Journal of the International Institute for Conservation-Canadian Group*, 16(1992), 3-16

U. Jahr, 'Zur Problematik der Sulfidabnahme von kunsthandwerklichen Silberobjekten', *Arbeitsblätter*, 1 (1988), 93-98

E.L. Richter; K. Schmidt-Ott, *Zur Oberflächenbehandlung von Silber, Metallrestaurierung: Beiträge zur Analyse Konzeption und Technologie* (1994), 182-195

V. Krehon, 'Zur Pflege von Silberobjekten', *Restauratorenblätter*, Band 11 (zum thema: Konservierung von Metallobjekten und Metallfassungen, Wien) (1990), 64-69

V. Krehon, 'Die Reinigung von Silberoberflächen', *Restaurator*, 4 (1991), 237-245

V. Daniels, S. Ward, 'A rapid test for the detection of substances which will tarnish silver', *Studies in Conservation*, 27 (1982), 58-60

V. Costa, 'The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation', *Reviews in Conservation* 2 (2001), 18-34

I N S T I T U U T
I N S T I T U U T
C O L L E C T I E
C O L L E C T I E
N E D E R L A N D
N E D E R L A N D

ICN-Informatie

Nummer 10, mei 2003

Verschijnt onregelmatig

Redactie

Joosje van Bennekom, Agnes Brokerhof, Ineke Joosten, Robert van Langh, Michiel Langeveld en Peter Hallebeek

Redactiesecretariaat

Afdeling Onderzoek

Postbus 76709, 1070 KA Amsterdam

T 020 305 47 71

F 020 305 47 00

E nel.oversteegen@icn.nl

© 2003 Instituut Collectie Nederland (ICN). Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande toestemming van het ICN. Het ICN kan niet verantwoordelijk worden gesteld voor schade veroorzaakt door het toepassen van de beschreven methoden en/of materialen.

Druk drukkerij Mart.Spruijt bv, Amsterdam

Issn 1566-760x