

ARCHEOLOGICKÝ ÚSTAV ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD
V BRNĚ

PŘEHLED VÝZKUMŮ 1975



BRNO 1977

STABILIZAČNÍ ÚPRAVA RZI ŽELEZNÝCH SOUČÁSTÍ SPOJENÝCH S DŘEVĚNÝMI ARCHEOLOGICKÝMI NÁLEZY

Ladislav Págo, AÚ Brno

I.

Při konzervaci mokrého dřeva resp. archeologického dřeva jde především o zabránění jeho rozpadu po vysušení. Toho se docílí např. metodou polyetylenglykolovou, za dostatečného zpevnění konzervovaného materiálu /Gaudel 1963 a Kopcke 1966/. K tomu účelu jsou vhodné především typy polyetylenglykolu /dále jen PEG/ o vyšší molekulové váze, které jsou pevné a tvrdé látky s minimální hygroskopicitou. Nejvhodnější frakcí je PEG typ 4000, prakticky nehygroskopický, jemuž přibližně odpovídá náš výrobek Apretar RV o průměrné molekulové váze 5000, u nás běžně používaný v konzervační praxi.

Předměty určené ke konzervaci se po opatrném očištění a desinfekci ukládají do vodného roztoku PEG o koncentraci 10 - 50% /podle velikosti předmětů/, při pozvolném zahřívání lázně na teplotu 30^o - 70^oC. Na těchto, ale i dalších faktorech bude závislá i doba konzervace, která se může pohybovat od několika dnů do několika týdnů i měsíců. Odpařená voda se doplňuje roztokem PEG výchozí koncentrace. Ke konci postupu, tj. po odpaření vody se konzervace dřeva uskutečňuje vlastně již v nasyceném roztoku PEG, při závěrečné teplotě 80^o - 90^oC. /Págo 1970 a 1971/. Difuzi PEG do dřeva a odpařování rozpouštědla /vody/ lze podstatně urychlit tím, že se PEG rozpouští ve směsi etylalkoholu a vody až do poměru 1 : 1, za splnění bezpečnostních podmínek /Morén - Centerwall 1961 a Kordač 1964/.

Při zpracování archeologických dřev na archeologické expedici v Mikulčicích, okr. Hodonín jsou již od roku 1967 touto metodou upravovány současně i předměty s neoddělitelnými železnými součástkami, např. železné sekery s dřevěnými topůrkami, dřevěná okovaná vědra a další. Dosavadní výsledky ukázaly, že tyto kovové součásti v použité PEG lázni nikterak neutrpěly, ale naopak byly při společné úpravě s archeologickým dřevem rovněž konzervovány, jak je tomu u záměrně uskutečňovaných záchranných úprav.

Pro úplnost lze ze získaných zkušeností uvést, že v některých případech je možné použít v konzervátorské praxi pro slabě i silněji zrezivělé předměty nebo jejich části, jsou-li spojeny s nekovovým materiálem např. i metody tanátování /Págo - v tisku/. Takové předměty se nedají vložit do odrezovací příp. stabilizační lázně bez nebezpečí jejich poškození. Obdobně je tomu i u předmětů větších rozměrů např. dřevěných vrat, dveří a dalších ve spojení s železným nesejmutelným kováními ozdobami, příp. mřížemi a kování zapuštěná do zdíva, kamene a pod.

Odrezování za použití kapalných nebo pastových odrezovačů založených na účinku kyseliny fosforečné /H₃PO₄/ tu není nejvhodnějším postupem, neboť se při něm nezabrání potřísnění okolního dřeva nebo zatekání použitého odrezovače pod kov, připevněný ke dřevěné části. Kyselina fosforečná při zasychání vede nejen k nežádoucí změně barvy dřeva, nejčastěji k šednutí, ale také k jeho hmotnému narušení.

Podobnou skupinu kombinovaných materiálů mohou tvořit i např. některé etnografické soubory. Při použití taninového roztoku může sice dojít rovněž k potřísnění dřeva, což však u tmavého dřeva není na závadu, neboť dřevo se tímto roztokem spíše konzervuje. Světlé dřevo se jím však může zabarvit do nežádoucího vzhledu, takže ke konzervaci takových předmětů se musí přistupovat s náležitými pomůckami, podobně jako u předmětů, u nichž se železo stýká s kostí, rohovinou, kůží, textiliemi příp. i s jinými kovy. Uvedené nedostatky je možno odstranit polyetylenglykolovou metodou, za docílení postačující stabilizace rzi a za přijatelného vzhledu nosného dřeva.

II.

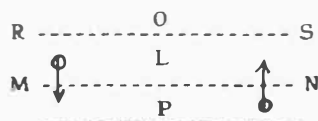
Pro uskutečnění stabilizace polyetylenglykoly je výhodná jejich rozpustnost ve vodě a také v organických rozpouštědlech, předně v alkoholech, např. v etylalkoholu, v acetonu, v benzenu a pod. Přitom se zpravidla rozpustnost PEG mírně zmenšuje s jejich molekulovou vahou. /Firem. lit. 1961/. Je vhodné připomenout, že PEG jsou nerozpustné v terpentínovém oleji a v benzínu, čímž se podstatně liší od přirozených vosků /Jančová 1972/.

K posouzení životnosti stabilizační úpravy rzi a korozních zplodin provedeným postupem PEG metody je vhodné uvést jejich některé vlastnosti. Jsou netečné proti běžným elektrolytům, kyselinám i zásadám, s výjimkou extrémních případů, jako je např. koncentrovaná kyselina sírová nebo koncentrované roztoky hydroxidů alkalických kovů. O polyglykolech lze dále říci, že za běžných atmosférických podmínek nežluknou ani neplesniví, snázejí se s minerálními i rostlinnými oleji a jsou nestálé ve srovnání s parafinem, ceresinem i včelím voskem.

III.

Ve hmotě upravovaného předmětu je nejen volná voda, podmiňující jeho vlhkost, nýbrž také voda uvolňovaná z hmoty po odstranění volné vody. V našem případě jde o vodu pocházející ze dřeva jeho chemickým odvodňováním, nebo u rzi resp. korozních zplodin pak o vodu hydrátovou.

Podstata uvažované úpravy je patrna z příloženého obrázku:



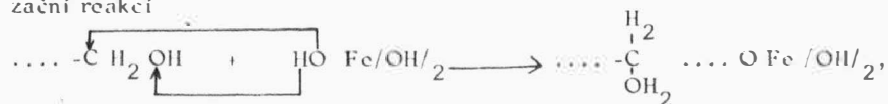
MN je průmět styčného rozhraní PEG lázně L a upravovaného předmětu P, ať již dřeva nebo rzi,

↓ směr difuze resp. prolínání PEG do hmoty upravovaného předmětu,

↑ směr vypuzování vody, příp. včetně solí, do vyhřívané lázně, z její hladiny RS /průmět/ je odpařována do ovzduší O.

Uvažovaný stabilizační účinek je možné spatřova tv tom, že PEG proniká rzi až k zachovalému železnému jádru. Tento impregnační účinek je úspěšně doplňován možností postačujícího spojení resp. adheze polyetylénglykolu s povrchem rzi, podobně jak tomu je u taninu. Trvanlivost takového stabilizačního útvaru zaručuje žádoucí nepropustnost vody k zachovalému kovovému jádru, které je takto chráněno před dalším korozním narušováním.

Přitom není vylučována možnost, že adheze PEG k povrchu rzi je aspoň z části podmiňována kondenzační reakcí



při níž se uplatňuje koncová hydroxilová skupina polyetylénglykolu, příp. za odštěpení molekuly vody. Fe/OH/₂ je symbolem pro rez, u ní je podstatně uplatnění jedné z hydroxilových /OH/ skupin.

Je již důležité poznamenat, že rez za účinku polyetylénglykolové lázně ztrácí svou vlhkost příp. část své vázané resp. hydrátové vody, což nemálo přispívá k její stabilizaci.

IV.

K závěru těchto úvah o PEG nelze ponechat stranou otázku, zda by se konzervační postup osvědčený pro mokré dřevo i dřevo se železnými součástmi nehodil také k úpravě samotných železných nálezů, po vhodném mechanickém odstranění nečistot a volně ulpívající rzi s jejich povrchů. V některých případech by se mohlo přitom vystačit s ponorem upravovaného předmětu, resp. s jeho vložení do přiměřeně koncentrovaného roztoku PEG nebo jeho opakovaným nátěrem a s následujícím vysoušením, z počátku při laboratorní, na závěr pak při zvýšené teplotě. Takovým postupem by se docílilo zpevnění zbylé rzi za přijatelného vzhledu předmětu.

Jak ukazují dlouholeté praktické výsledky této stabilizační úpravy rzi u železných součástí ve spojení s archeologickým dřevem, lze uvedenou PEG metodu s výhodou použít. Této problematice bude věnována pozornost i v dalším výzkumném období.

L i t e r a t u r a :

- Gaudel P. 1963 : Das Polyglykol-Verfahren, Der Präparator, Zeitschrift für Museumstechnik 9, 202-210.
- Firem. lit. 1961 : Polyglykole Hoechst, Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Polyäthylenglykole, prospekt fy Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt /M.
- Jančová I. 1972 : Přehled vosků distribuovaných n.p. Chema, Chema Zpravedaj 2, 1 - 3.
- Kopcke G. 1966 : Archeologischer Anzeiger, Heft 2, 165.
- Kordač F. J. 1964 : Polyethylenglykoly a jejich použití v konzervační praxi, Metodický list 23 - 36, Muzeologický kabinet NM v Praze.
- Morén R. - Certenwall B. 1961 : Meddelanden fran Lunds Universitets Historiska Museum 1960, 176-196.
- Págo L. 1970 : Chemická konzervace mokrého dřeva z velkomoravského hradiště v Mikulčicích, okres Hodonín, Sborník Josefu Poulíkovi, AÚ ČSAV Brno, 136 - 142.
- 1971 : Použití polyethylenglykolové metody při konzervaci vodou prosycených dřev z velkomoravského hradiště v Mikulčicích /okr. Hodonín/, Přehled výzkumů 1970, Brno, 51 - 52.
- v tisku : Příspěvek k úpravě archeologických želez, Sborník symposia v Mikulčicích.
- v tisku : Význam tanátových úprav v ošetřování železných archeologických nálezů, Přehled výzkumů 1975, AÚ Brno

Stabilisierungsherrichtung des Rostes eiserner Bestandteile, die mit archäologischen Holzfinden verbunden sind. In der vorliegenden Mitteilung wird auf die Möglichkeit der Benützung einer Polyethylenglykolherrichtung des Holzes zur Stabilisierung des Rostes auf eisernen Metallen, entweder auf selbständigen Gegenständen oder auf Teilen, die mit dem zu herrichtenden Holz verbunden sind, aufmerksam gemacht. Dazu werden die nötigen Erwägungen und Weisungen mit Rücksicht auf die Geltendmachung des Polyethylenglykols /weiter nur PEG/ und auf dessen Eigenschaften angeführt.

Die bisherigen praktischen Ergebnisse zeigen, dass sich die PEG-Konservierungsmethode nicht nur für die Herrichtung feuchten Holzes eignet, sondern sich auch bei der Konservierung von Holzgegenständen bewährte, die mit eisernen Teilen verbunden sind, z. B. eiserne Axte mit Griff, Holzleimer mit Beschlag, eventuell auch weitere Materialkombinationen. Die angeführte Methode ist verhältnismässig leicht und verlässlich und man kann sie auch für die alleinigen Eisengegenstände nach der erforderlichen

Oberflächenherrichtungen verwenden.

Die diesbezügliche Stabilisierung des Rostes beruht vor allem in ihrer Imprägnation mit PEG. Die Imprägnierungswirkung wird durch die Möglichkeit der Adhesion des PEG zur Oberfläche des Rostes ergänzt und es ist wahrscheinlich, dass diese Adhesion mindestens teilweise durch die Kondensationsreaktionen zwischen dem PEG und dem Rost bedingt ist. Abschliessend ist zu erwähnen, dass der Rost unter der Einwirkung eines PEG Bades seine Feuchtigkeit, resp. einen Teil seines gebundenen oder Hydratwassers verliert, was zu seiner Stabilisierung beiträgt.

VÝZNAM TANÁTOVÝCH ÚPRAV V OŠETŘOVÁNÍ ŽELEZNÝCH ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZŮ

Ladislav Págo, AÚ Brno

1. Úvod

Četné kovové nálezy z různých archeologických výzkumů vyžadují většinou pečlivé ošetření. Týká se to především předmětů ze železných kovů, u nichž se zřetelem na jejich různý stav zachování, je vítán každý nový nebo zlepšený postup v povrchových úpravách kovů. Současná odborná literatura přináší v tomto směru nemálo teoretických poznatků i praktických pokynů, na něž je účelné navazovat. Konzervátorské úsilí v oboru železných kovů může s jistými výhradami čerpat z dnešních bohatých technologických poznatků, přizpůsobených nebo obměněných pro úpravu ošetřovaných archeologických nálezů nebo muzejních předmětů.

Přehled o použití taninu a jemu podobných látek v konzervátorské a restaurátorské praxi je možné získat z jejich obecného chování v prostředích rozlišených aciditou a redukčními podmínkami, za přihlídnutí k vlastnostem upravovaných nebo odstraňovaných korozních zplodin a k možnostem elektrochemického projevu kovového základu, nejčastěji železných kovů. V dalším se k tomu uvádějí některé významné úpravy podle povahy ošetřovaných předmětů, které lze rozdělit do několika skupin:

- 1/ Odrezování k povrchu kovového základu.
- 2/ Stabilizace resp. inertizace rzi spojené s povrchem ošetřovaného povrchu.
- 3/ Tanátování uskutečňované na obnaženém povrchu železných kovů.
- 4/ Jiná využití taninu.

Výsledky dosažené taninovými úpravami jsou jistě pozoruhodné, i když je nelze přeceňovat. Přitom připouštějí většinou snadno proveditelnou dekonzervaci /Pelikán 1966/.

II. Možnosti využití taninu

Odstraňování rzi s povrchu železných kovů nebo její úprava a zneškodňování nejsou v konzervátorské a restaurátorské praxi jistě žádnou novinkou, o čemž svědčí četné pokyny a předpisy k jejich provádění, uveřejněné v odborné nebo i firemní literatuře. Závažnost těchto záchranných úkonů na archeologických nálezech často značné kulturní hodnoty, nutí k neustálému sledování výzkumných přínosů v dotyčných oborech, jejichž posouzení a zhodnocení se neobejde bez hlubších znalostí o chemických a elektrochemických povrchových úpravách kovů, jakož i o jejich výsledném účinku /Čupr-Págo 1974/.

Novější odrezovací prostředky a stabilizátory resp. přeměňovače rzi využívající jako účinnou složku tanin /Řehoř 1968/ a jemu obdobně působící látky /Stephan 1962/, byly po praktické stránce sledovány v četných zahraničních a domácích sděleních nemalého významu. Jsou tedy jistě oprávněné úvahy o příslušných reakčních mechanismech resp. o chemickém chování látek, používaných k přípravě zmíněných prostředků. Platí to předně o redukčních přísadách, např. dithioničitanu sodného a dále také o komplexačních přísadách.

Vysvětlení účinku taninu v povrchových úpravách železných kovů navazuje na zkušenosti dosažené s protikorozními inhibitory, jako substancemi, jež za dodržení vhodných podmínek omezují jejich rozpustnost nebo korozní narušování na přijatelnou míru. Z nich se dobře osvědčily karbonové kyseliny, např. kyselina benzoová a její rozpustné soli. A tanin, jako podstata známých tříslovin, obsahuje vedle jiných složek rovněž zmíněné kyseliny, i když s mnohem složitější chemickou strukturou. Proto lze říci, že tanátování železných kovů je jejich dobře propracovaná a ověřená inhibice. Je významným přínosem v případech, v nichž se nedá použít fosfatizačních úprav, ať již jde o fosfatové povlaky amorfní nebo krystalické povahy /Čupr - Pleva 1971/.

Tanátové a fosfatové úpravy je možno posuzovat i podle toho, zda se jejich celková odolnost dá zvýšit či zvýraznit dalšími záměrnými úkony. Nespornou výhodou fosfatových povlaků vyvozených na povrchu železných kovů je jejich možnost impregnace nebo utěsnění jejich porů. Obě se dá uskutečnit různým způsobem /Čupr - Pelikán 1972/.

Pro impregnaci fosfatových povlaků se osvědčují dobré minerální oleje s přísadou např. parafinu, lanolinu nebo stearanu hlinitého. Výhodné jsou přísady poutající se chemisorpčními vazbami. V tomto směru vyhovují vosky jako estery vyšších mastných kyselin s vyššími alifatickými alkoholy, používané ve vhodném organickém rozpouštědle. Uplatňují se hydrofobně na prospěch protikorozní odolnosti ošetřeného fosfatového povlaku /Kamarýtová 1974/.

Tyto celkem známé zkušenosti se tu uvádějí z toho důvodu, že tanátové vrstvy na povrchu železa a oceli lze zvýhodnit stejným způsobem a to proto, že v obou příp. totiž oleje nebo jiné impregnační substance pronikají jen do malé hloubky vrstev, nezávisle na jejich chemickém složení. To má význam i u fosfatových povlaků získaných z fosfatizačních látek s přísadou taninu, takže vznikající tanáty utěsňují



P Ř E H L E D V Ý Z K U M Ů 1 9 7 5

Vydává : Archeologický ústav ČSAV v Brně, sady Osvobození 17/19
Odpovědný redaktor : Akademik Josef Poulík
Redaktoři : Dr. A. Medunová, dr. J. Meduna, dr. J. Říhový
Překlady : Dr. R. Tichý, E. Tichá
Kresby : Doc. dr. B. Klíma, A. Životská
Na titulním listě : nádobka z velatického žárového hrobu ze Šlapanic
Tisk : Geografický ústav ČSAV v Brně
Evidenční číslo : ÚVTEI - 73332
Vydáno jako rukopis - 450 kusů - neprodejně