

ARCHEOLOGICKÝ ÚSTAV ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD
V BRNĚ

PŘEHLED VÝZKUMŮ 1975



BRNO 1977

Oberflächenherichtungen 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

I. 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 musejních 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. Protokolze říká, 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 lázní s přísadou taninu, takže vznikající tanáty utěsňují

póry, zejména v krystalických vrstvách.

Obklonné poměry jsou při impregnaci fosfátových nebo tanátových povlaků prováděné za použití prostředku, jež na jejich povrchu kondenzují nebo polymerizují na látky nerozpustné ve vodě. Ke zvýraznění korozní odolnosti fosfátových, zvláště krystalických povlaků, se doporučuje těsnění jejich porů usku-tečňované např. zplodinami alkylfosforečné kyseliny nebo hydrolytickými zplodinami anorganických solí /Čupr 1971/.

Obdobné těsnění u tanátových povlaků dosud sledováno nebylo a sotva lze očekávat se zřetelem na jejich amorfni povahu nějaký úspěšný výsledek ve zvýšené korozní odolnosti. Ten je ostatně pochybný v mnohých případech také u amorfniých, i když je jinak možné u nich připustit užitečnou závěrečnou impreg-nační úpravu vhodně volenou substancí.

Je známo, že je nutné uskutečnit volbu taninové úpravy archeologických železných předmětů podle jejich povrchu a stavu zachování /Págo 1973/, tj. podle povahy a míry jejich korozního narušení. Většinou stačí rozeznávat dále uvedené příklady :

- a/ povrchy mírně napadené rží
- b/ předměty silně zrezivělé bez kovového jádra nebo jen s nepatrným jádrem
- c/ předměty silně prokorodované s dostatečně zchovalým kovovým jádrem.

Větší význam než tanátování povrchů železných kovů má jejich odrezování a stabilizace rzi na nich. Při stabilizaci se musí přihlídnout k impregnačním, inertizačním a penetračním možnostem, upravujícím výsledné korozní zplodiny, takže k dalšímu výzkumu stabilizace rzi je jisté široké pole působnosti.

III. Tanátování povrchů železných kovů

K tomu se uvádí jednoduchý konzervační postup, který podle povahy odstraňované rzi je obměňován, při čemž může jít o kovový předmět s lehkou rží nebo o předmět silně zrezivělý. Postup je závislý také na tom, má-li předmět nekovové části /Pelikán 1964, Págo 1970/. V konzervačorské praxi lze s výhodou použít i odrezovacích roztoků založených na rozpouštěcím účinku ianinu. Doporučuje se pracovat v redukčním prostředí docilovaným např. přísadou dithionicitanu sodného /Págo v tisku/. Za této podmínky vznikají tanáty dvojmocného železa se sklonem vytvářet rozpustné chelátové komplexní tanáty, urychlující rozpouštění železnaté složky rzi a tím i rozvolňování jejich železité složky, za jejich příznivě se uplatňující redukce.

IV. Stabilizace rzi taninem

Dokonalé nebo postačující odstranění rzi nebo korozních zplodin na velkých železných, ocelových nebo litinových předmětech je mnohdy obtížné a náročné, někdy dokonce neproveditelné. Odtud vychází snaha ponechat na nich rez a upravit ji chemicky tak, aby vyhovovala jako inertní základ k uskutečnění konzervačních nebo nátěrových systémů /Čupr-Cibulka 1967/. Právem se tu mluví o přeměňovacích rzi nebo o její stabilizaci. S takovými záměry se konzervátor setkává např. u nepřenositelných objektů.

Nedávný pokusný výzkum se zabýval řešením účinku a podstaty měničů resp. stabilizátorů, založených na chelatačním účinku různých taninů, které poslední dobou nacházejí široké použití v protikorozní ochraně železných kovů /Kaněvskaja-Kotova 1970/. Přitom je výhodné znát nejen chemické složení upravované rzi, nýbrž také její jednotlivé hmotné fáze, zjiřitelné rentgenovou strukturní analýzou. Ukazuje se, že v korozních zplodinách železných kovů převládají oxidohydroxidy, vytvářející za atmosférických podmínek různé složky rzi /Maas 1967/.

Při použití přeměňovačů rzi založených na účinku taninu se uskutečňuje na zrezivělém povrchu železných kovů vedle hydratačních přeměn korozních zplodin také jejich změna na magnetit, čímž údajně dochází k požadované stabilizaci upravované nebo vytvářející se rzi. Vedle toho jde také o tvorbu nerozpustných tanátů. Z toho vyplývá, že přeměna korozních zplodin nemusí být úplná, i když použitý taninový přeměňovač rzi má je dokonale nejen smáčet, nýbrž také prosáknout. Je to např. xylén, vyznačující se výraznou nepolární povahou a velkou smáčivostí upravované rzi. Na rozdíl od toho polární rozpouštědla, včetně vody, vykazují menší schopnost pronikat rží. U vodných roztoků kyseliny fosforečné se zmínění vlastnost zmenšuje se vzrůstající koncentrací. Přísada etylalkoholu se vyžaduje k udržení komplexotvorných látek v roztoku, tj. různých druhů hydrolyzovatelných taninů.

Roztoky taninu se doporučuje používat ve spojení s kyselinou fosforečnou, která aspoň z části rozpouští korozní zplodiny železa za současné tvorby nerozpustných komplexů. Za určitých podmínek ve složení se může osvědčit také přísada kyseliny salicylové, vedoucí ke tvorbě nerozpustných směsí tanátů a salicylátů, doplňované fosforečnany železa. Reakční proměny tu jsou jisté velmi složité. Nicméně se ukázalo, že použitím měničů resp. stabilizátorů rzi pod lakovou vrstvou různých typů se za přítomnosti organických komplexů vytváří ve značné míře výše zmíněný magnetit, jako stabilní složka ochranného systému, i když vedle jiných nerozpustných substancí, zabezpečujících příznivou protikorozní ochranu. To je dnes celkem uznávaná zkušenost, k níž směřují dosud používané formulace stabilizátoru rzi /Čupr-Cibulka 1964/. Tak je tomu také i u zahraničních stabilizačních přípravků.

Ke stabilizátoru rzi založenému na taninu lze podle nových výzkumů zdůraznit dále uvedené poznatky a zkušenosti /Oeteren 1972/. Tanin reaguje se železem a s jeho sloučeninami za tvorby komplexů, jež vykazují intenzivně modročerné zbarvení, při čemž se rez stabilizuje ve formě ferritaninového chelátu, vytvářejícího ochrannou vrstvu, tmelící zbylá nerozložená zrna rzi.

Na různých pracovištích vznikly snahy využít této reakce k přeměně rzi na kovovém podkladě. Dnes je v praxi již řada speciálních přípravků, např. u nás známý Odrezovač T /Tomš-Jáhl 1968/, nebo stabilizátor Kortam PK, založený na technickém pyrokatechinu /Fir. lit. 1969/. Z osvědčených zahraničních přípravků stabilizujících rez lze upozornit předně na Kelate, vyzkoušený se zřetelem na důsledky plynoucí z korozního diagramu M. Pourbaixe /Firemní literatura/.

Jde o koncentráty resp. pasty připravené zahuštěním roztoků katechinového nebo pyrogallonového taninu, které podle potřeby se ředí alkoholem a vodou /Anonym 1970/. Jinak jsou známy zahraniční odrezovače a stabilizační prostředky obsahující směs kyseliny fosforečné a taninu, doplněné přísadou povrchově aktivních látek. Z novějších přípravků zaměřených proti korozi železa a k úpravám rzi, předně ke stabilizačním úkonům, je vhodné uvést Noverox /Noverox 1975/.

Z četných pokusů a zkoušek vyplývá, že mezi taninem a rzi dochází sice k chemické reakci, avšak podobně jako u stabilizátorů resp. měničů rzi, založených např. na účinku kyseliny fosforečné, mohou se vyskytovat nedostatky, jestliže množství naneseného taninového přípravku neodpovídá množství rzi z hlediska potřebné reakční ekvivalence.

Zkušenosti získané v použití uvažovaných stabilizátorů rzi si zaslouží zmínky o deionizační úpravě rzi. Spočívá v záměrném odstranění chloridových a síranových aniontů ze rzi, jež by jinak postupně narušovaly zachovalé kovové jádro předmětu /Pelikán 1963/. V deionizaci rzi /Čupr-Págo 1975/ se společně na difuzi zmíněných aniontů z ponořené rzi do přilehlé destilované vody /Ptáček 1972/, jíž se pomáhá účelně formovaným elektrickým proudem /Študný-Ptáček 1972/.

V Vedlejší využití taninu

Tanin společně s kyselinou fosforečnou vytváří na povrchu železa a oceli povlaky se značným ochranným účinkem a to mnohem výrazněji, než se toho docílí např. samotným taninem nebo kyselinou fosforečnou. Takové povlaky je možné získat buď na holém kovu nebo na zrezivělých plochách, za použití vodně alkoholického roztoku obsahujícího tanin a kyselinu fosforečnou /Anonym 1965/.

Na základě taninu nebo směsi taninu s kyselinou fosforečnou je možné formulovat Washprimer, s účinnou ochranou ocelí proti napadání korozi resp. proti chloridům a síranům, jako častým nečistotám rzi. Jde o základní nátěry uskutečněné na zrezivělých plochách, z nichž je mechanicky odstraněna volně ulpívající rez. Ve spojení s nimi je velmi užitečná pigmentace suříkem, příp. fosforečnanem barnatým nebo vápenatým, jež potlačují bezpečně účinek chloridů i síranů přítomných ve rzi /Anonym 1969/.

K fosfatizačním nebo také ke stabilizačním úkonům se často používá jednoduchých fosforečnanů alkalických kovů nebo také polyfosforečnanů, které se na ně hydrolyticky rozpadají /Čupr 1972/. Je to především hexametafosforečnan sodný, používaný s výhodou pro lázně zaměřené na tvorbu amorfních povlaků na povrchu železných kovů, často i s přísadou taninu /Pelikán 1964a/. Lázně takového složení mají určité přednosti, neboť v mnohých případech jde o odmašťování za současné fosfatizace resp. pasivace. Korozní odolnost vznikajících amorfních povlaků dokonale přilnavých ke kovovému základu je vyhovující pro nanášení konzervačních prostředků.

Literatura :

- Anonym 1965 : Korrosionsschutz von Eisen und Stahl durch Tannin Phosphorsäurebehandlung, Industrie Lackierbetrieb XXXIII, 97.
- 1969 : Korrosionsschutz von Stahl gegen Angriff rosthaltiger Salze, Industrie Lackierbetrieb XXXVII 553
- 1970 : Ein neuer Tannin-Rostumwandler, Industrie Lackierbetrieb XXXVIII, 298.
- Čupr V. 1971 : Zur Frage des Unterrostens von Konversionsschichten, Deutsche Farben Zeitschrift XXV, 303 - 308.
- 1972 : Polyfosfáty v povrchové úpravě kovů, Chema Zpravodaj - 2, 12 - 15.
- Čupr V. - Cibulka B. 1964 : Unschädlichmachen vom Rost vor dem Auftragen von Anstrichmitteln, Deutsche Farben Zeitschrift XVIII, 442 - 447, 476 - 483.
- 1967 : Stabilisierung verrosteter Oberflächen von Eisen und Stahl, Deutsche Farben Zeitschrift XXI, 494 - 500, 541 - 546.
- Čupr V. - Págo L. 1974 : Zneškodňování rzi v konzervačních úpravách železných kovů, AR XXVI, 167-186.
- 1975 : Deionizace vrstev rzi na archeologických nálezech, AR XXVII, 560 - 578.
- Čupr V. - Pelikán J.B. 1972 : Trvanlivost konzervačních systémů, Metodický list II-72, 34-50, Muzeologický kabinet NM v Praze.
- Čupr V. - Pleva M. 1971 : Über die Phosphatierung, Metalloberfläche XXV, 89-94, 321-326.
- Firem. lit. : Stabilizátor rzi Kortam PK, Koroze a ochrana materiálu XIII, - 2, 46.
- Firem. lit. : Kelate News I a II, S.A. PRB Chemical, Brussel.
- Kamarýtová A. 1974 : Konzervovanie fosfátových povlakov novodobými konzervačnými prostriedkami, Múzeum, Metodický, študijní a informačný materiál, Muzeologický kabinet SNM v Bratislavě, XIX, 171-174.
- Kaněvskaia E.A. - Kotova A.J. 1970 : K voprosu o mekhanizmu zaščinogo dějstvija preobrazovately ržavčiny, Lakok. Mater. primenenija, - 5, 31 - 34.
- Maas W.B. 1967 : Phasenumwandlung und Rostschutz, Farbe und Lack LXXIII, 934 - 937.
- Noverox 1975 : Ein hochwirksamer Rostumwandler, Deutsche Farben Zeitschrift XXIX, 400.
- Oeteren R.A. 1972 : Tannin als Roststabilisator, Industrie Lackierbetrieb XL, 207.
- Págo L. 1970 : Základy muzejní konzervace, MM v Brně, 25 - 26.
- 1973 : K otázce konzervace železných předmětů z archeologických výzkumů, Přehled výzkumů 1972, 101 - 102, 183.
- 1975 : Příspěvek k úpravě archeologických želez, Sborník symposia v Mikulčicích /v tisku/.
- Pelikán J.B. 1963 : Die Konservierung völlig durchkorrodierter Eisensfunde, Museumskunde 3, 137-158.
- 1964 : Tanin jako účinný prostředek k povrchové úpravě kovů, Metodický list, 36-48, Muzeologický kabinet NM v Praze.



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. Říhovský
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