

ARCHEOLOGICKÝ ÚSTAV ČESKOSLOVENSKÉ AKADEMIE VĚD  
V BRNĚ

# PŘEHLED VÝZKUMŮ 1976



BRNO 1978

do období eneolitu. Nález pochází zřejmě z objektů poškozených při budování fortifikace a jsou pro ni terminem ante quem.

Další lokality jsme ověřovali na jižním a severním svahu kóty 260,9 na katastru Sudic. Nalezené sílky a keramika kladou jižní stanici do období eneolitu. Severní naleziště datují nádoby s orámovanými prsovitými vypnulínami do období lužické keramiky a typická, na kruhu robená keramika do časného středověku /10. - 11. stol. /.

Der Burgwall bei Kobeřice /Bez. Opava/. Nördlich von Kobeřice /Bez. Opava / stellten Angestellte des AÚ ČSAV Brno - Expositur Opava eine mächtige Fortifikation fest, die die Sporenlage mit der Kote 273,3 durchschneidet; die Datierung des Burgwalles war vorläufig nicht möglich.

## NOVÉ MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ STIMULÁTORŮ KOROZE Z ARCHEOLOGICKÝCH ŽELEZNÝCH NÁLEZŮ

Ladislav Págo, AÚ ČSAV Brno

### 1. Úvod

Archeologické železné předměty, které tvoří rozsáhlou materiálovou skupinu, jsou nejčastěji napadány a rozrušovány především chloridovou korozi. Tento typ stimulátorů koroze se vyskytuje u většiny archeologických želez a v nepříznivých podmínkách uložení může vlivem jejich působení dojít k rychlému poškozování nebo dokonce i rozpadu materiálu.

Dosavadní způsoby zneškodňování agresivních složek /Čupr-Págo 1974 / nebo jejich odstraňování /Čupr-Págo 1975 /, které se v konzervačnické praxi plně osvědčily, lze rozšířit o další metodu, snadno a s výhodou realizovatelnou na každém konzervačnickém pracovišti. Nová metoda /Bresle 1976/ se týká možnosti nanášení nátěrových hmot na zrezivělý povrch železa po odstranění nebezpečných stimulátorů z vrstev rzi. Pro archeologická železa se zde jeví další možnost jejich úpravy nanášením konzervačních, případně jiných obvyklých hmot na stabilizovanou rez. V podstatě jde o dokonalou přípravu povrchu před jeho pokrýváním nátěrovými hmotami, tedy konzervačními prostředky. Některé stabilizační úpravy, například deionizace /Págo 1977 /, jsou oproti uváděné metodě poměrně složitější, náročnější, příp. i nákladnější.

Teoretická základna nové popisované metody spočívá v některých náležitostech, které je možno shrnout stručně do několika bodů :

- a/ Před nanášením nátěrových, případně konzervačních hmot na povrchy železných kovů je třeba provést jejich pečlivé očištění, aby mohl být uskutečněn permanentní protikorozní povlak.
- b/ Z důvodů požadované dlouhodobé životnosti provedených úprav je nutné dokonalé a úplné odstranění vrstev rzi a okují s povrchu upravovaných předmětů. To úzce souvisí s otázkou výběru jednoduchých, nenákladných a účinných postupů odstranění rzi, od použití železných kartáčů až k odrezovacím přípravkům.
- c/ Všechny uvedené i další postupy v uskutečňované ochraně kovových předmětů jsou poměrně časově náročné, proto je přirozenou snahou najít takový postup, jímž by se odstraňování rzi docílilo méně obtížnými cestami.

### 2. Funkce přeměňovačů a stabilizátorů rzi

Upravovací prostředky tohoto typu přeměňují kysličníky železa na nižší kysličník typu magnetitu. Tím se tvoří ochranná pasivační vrstva magnetitu v blízkosti povrchu železa, která se stává velmi dobrým základem pro nanášení antikoročních nátěrů a prostředků.

Plně vyvinutá rez však nemůže být přeměněna v homogenní a celistvou vrstvu nižšího kysličníku, jež by dokonale ulpívala ke kovovému základu. Použitím přeměňovačů resp. stabilizátorů rzi nejsou však z korozní vrstvy odstraňovány nebezpečné korozní urychlovače, např. chloridy, siřičitany, sírany a podobně. Tyto sloučeniny zůstávají ve rzi a urychlují korozní podrezávání v blízkosti vrstvy použitého ochranného povlaku.

Přeměna normální rzi v ochrannou vrstvu jiných kysličníků není však jediným řešením. Čistá a v určitém rozsahu i celistvá rez, zbavená přítomných solí, může být dobrým základem pro nanášení nátěrových nebo konzervačních systémů. Předpokládá se tedy účinné odstranění všech nečistot, jakými jsou např. soli, různé usazeniny, mastnota, voda a další.

Je známo, že většina rozpustných solí je ze rzi odstraňována nejjednodušším způsobem, např. omýváním nebo vyluhováním v destilované vodě. Avšak na druhé straně se do upravované rzi vnáší voda, která podporuje korozi. Přesto však zkoušky ukázaly, že nátěry na rzi zbavené solí při čišťení destilovanou vodou jsou trvanlivější, než např. na předmětech, které se tomuto čišťení nepodrobily. Jde tedy o zásadu, že při mytí rzi se musí odstranit zbytky solí přítomné ve rzi, resp. v hraniční vrstvě mezi kovovým jádrem a rzi, případně i v důlcích rzi.

### 3. Podstata nové metody

Aby byla odstraněna možnost podpory koroze použitím vody při vymývání vrstvy rzi, je snahou zvolit takový mycí prostředek, který by vedl k lepším výsledkům. Přitom zvolená kapalina musí vykazovat požadavek dobré rozpustnosti mastnot, dále mísitelnost s vodou, rozpustnost menších množství chloridů a kysličníku siřičitého resp. kyseliny siřičité nebo siřičitanů, případně jejich oxidačních zplodin. Dalším požadavkem je, aby kapalina pokud možno poskytla dočasnou ochranu upravovaného předmětu.

Některé prostředky jsou v tomto směru známy, jako např. použití přísady olovnatých mýdel k přípravkům pro dočasnou ochranu železných předmětů. Při použití takových prostředků, zabráněných korozi železných kovů, vytváří kation olova z mýdla s chloridovými ionty ve vodě rozpustnými chlorid olovnatý / $PbCl_2$ /, který je velmi dobře rozpustný v daném prostředí. Tímto způsobem jsou chloridy urychlující korozi vypuzovány nebo odstranovány z povrchu ošetřovaných železných předmětů a jejich koroze se sníží nebo dokonce zastaví. Se zřetelem na obsah vody nejsou však prostředky uvedeného složení obecně použitelné.

### 4. Eliminátor chloridů

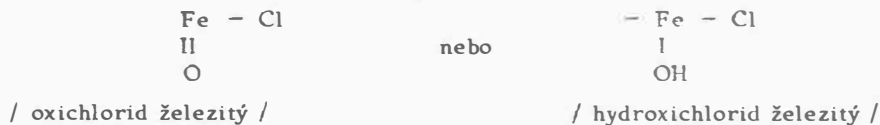
A. Bresle nahradil dosud používané prostředky eliminátorem chloridů, kterým je v podstatě roztok hydroxidu lítného /LiOH/ v organickém rozpouštědle, kde podstatnou úlohu zaujímají nižší alkoholy. Ukazuje se, že takový prostředek plně splňuje požadované vlastnosti.

Výsledky zkoušek se zkorodovanými vzorky, které byly podrobeny různé úpravě, odstraňující stimulatory koroze, nasvědčují tomu, že největšího pozitivního účinku bylo dosaženo při použití 0,2% roztoku hydroxidu lítného v metylalkoholu. Etylalkohol a další vyšší alkoholy vykazují podstatně menší rozpustnost lítných solí.

Při srovnání s výluhy v destilované vodě má chloridový eliminátor /t.j. LiOH rozpuštěný v metylalkoholu/ dvojnásobný účinek odolnosti proti korozi. Ukazuje se, že i v konzervátorské praxi, zejména železných archeologických a muzejních předmětů, bude mít tato metoda své oprávněné místo. Další možnosti použití popisované metody se jeví např. v ochraně proti korozním následkům otisků prstů na upravovaném materiálu, k odstranění zbytků nebo stop kyselin po pájení nebo moření železa, i v jiných případech.

### 5. Reakční mechanismus uvažované úpravy rzi

V práci A. Bresleho není však uvedeno teoretické zdůvodnění metody ani docílených výsledků. Z teoretických úvah o reakčních mechanismech stabilizace rzi při uvažované úpravě rzi před uskutečněním konzervačních systémů vyplývá, že chloridy jsou odstranovány především ve formě oxichloridu resp. hydroxichloridu železitého, např. ve sloučeninách typu :



a podobně. Uvedené sloučeniny působením hydroxidu lítného, jako velmi silné zásady, podléhají hydrolytické reakci :



Vzniklý chlorid lítný je snadno rozpustná sůl a dá se lehce odstranit promýváním sledovaného systému. V případě, že by se použilo místo hydroxidu lítného roztoku hydroxidu sodného /NaOH/, vznikal by za jinak stejných podmínek chlorid sodný /NaCl/, který by se však ve srovnání s hydroxidem lítným ze rzi mnohem obtížněji odstraňoval.

Výhoda použitých nízkých alkoholů spočívá v tom, že povrchy předmětů, tedy i rez, jsou dokonale smáčeny, zvláště jsou-li použity jako přísada k vodě. Přitom rovněž připouštějí disociaci resp. existenci hydroxilových iontů podle následující rovnice :



### 6. Další možnosti úpravy po eliminaci stimulatorů koroze

Jak bylo uvedeno, slouží metoda chloridového eliminátoru především pro přípravu zrezivělého železného povrchu před nanášením nátěrových hmot. Uvedená metoda se jeví jako nový a cenný příspěvek pro konzervaci a ochranu archeologických a muzejních předmětů. Na základě těchto získaných poznatků byly i naše pokusy a výzkumy zaměřeny k prohloubení této metody a k vyhledávání dalších možností úpravy, po použití uvažovaného eliminátoru korozních složek.

Po úpravě vzorků nebo předmětů, t.j. jejich máčení po dobu 10 minut v alkoholickém roztoku obsahujícím 0,2% LiOH, mohlo by se s úspěchem zařadit např. tanátování rzi /Págo 1977a/, případně uvažovat i o použití kombinovaných lázní /Págo 1977b/, kdy vedle tanátu železa by se vytvořila i vrstva fosfátová. Taková úprava by jistě vedla ke zvýšení stability upravovaného systému. Počítá se samozřejmě i se závěrečným ochranným protikorozním nátěrem, nejlépe s přípravkem obsahujícím inhibitor, který trvanlivost a kvalitu upraveného povrchu může ještě znásobit. V uváděném případě by byl vhodný např. antikorozní lak s přísadou velmi účinného inhibitoru koroze Konkor 500, který lze na vhodnou konzistenci zředit technickým benzinem nebo xylénem, podle toho, zda je úprava

prováděna nátěrem, nástřikem nebo máčením. Dále je možno použít mikrokrytalického vosku KRNB nebo i konzervačního vosku Revax a podobně.

Je zřejmé, že takovéto úpravy nebude možno aplikovat na všechny zpracovávané a ošetřované předměty. Individuálně bude třeba přihlídnout především ke stavu předmětu a stupni jeho zachování, k funkčnímu smyslu a estetickému hledisku předmětu, k podmínkám jeho uložení a dalším.

K uvažované stabilizační úpravě rzi možno uvést, že předběžné zkoušky vzorků a předmětů, provedené na našem pracovišti, vykazovaly velmi dobrou odolnost vůči agresivním podmínkám, které byly vytvořeny v prostředí kondenzační komory KK 260. Další ověřování, úprava a aplikace metody chloridového eliminátoru s dalšími stabilizačními metodami na archeologických železných předmětech bude i v dalším období předmětem výzkumu. Již v současné době se však jeví první dosavadní výsledky této konzervační metody jako výhodné, prakticky snadno použitelné a účinné.

#### L i t e r a t u r a :

- Čupr V. - Págo L. 1974 : Zneškodňování rzi v konzervačních úpravách železných kovů, AR XXVI, č. 2, 167 - 186.
- Čupr V. - Págo L. 1975 : Deionizace vrstev rzi na archeologických nálezech, AR XXVII, č. 5, 560 - 578.
- Bresle A. 1976 : Painting Rusty Steel Surfaces, A new - Look at an old probleme, Metal Finishing 74, No. 7, July, 38 - 40.
- Págo L. 1977 : K některým problémům metody elektrolytické deionizace archeologických železných předmětů, AR XXIX, č. 1, 293-302.
- Págo L. 1977a : Význam tanátových úprav v ošetřování železných archeologických nálezů, Přehled výzkumů 1975, AÚ ČSAV, Brno 1977, 104-107.
- Págo L. 1977b : Některé novější poznatky z konzervace archeologických a muzejních železných předmětů, Múzeum, časopis SNM, Bratislava, roč. XXII, č. 3, 27-32.

Neue Entfernungsmöglichkeiten der Korrosionsstimulatore von archäologischen Eisengegenständen. Die archäologischen Eisengegenstände sind am häufigsten von der Chloridkorrosion angefallen und zerstört. Die bisherigen Arten des Unschädlichmachens aggressiver Bestandteile eventuell ihre Entfernung können um eine weitere auf Konservatorenarbeitsstellen leicht realisierbare Methode erweitert werden. Die Methode bezieht sich auf das Auftragen von Anstrich- oder Konservierungsmitteln auf die verrostete Eisenfläche nach der Entfernung der Korrosionsstimulatore aus den Rostschichten.

Durch die Verwendung von Umwandlern resp. Roststabilisatoren gelingt es meistens nicht aus der Korrosionsschicht die gefährlichen Korrosionsstimulatore, z.B. Chloride, Sulphate u.ä. zu entfernen. Das Umwandeln des normalen Rostes zu einer Schutzschicht anderer Oxyde ist jedoch nicht die einzige Lösung. Eine gute Grundlage für die Auftragung von Konservationssystemen kann auch ein reiner und im gewissen Ausmasse unversehrter Rost sein, der von den sorbierten Salzen und weiteren Unreinigkeiten entledigt wurde, z. B. Fettigkeiten, verschiedene Ansätze, Wasser u.ä.

Die Mehrzahl der lösbaren Salze, die im Rost enthalten sind, kann z. B. durch Abwaschen oder Auslagen in destilliertem Wasser entfernt werden, andererseits wird jedoch in den hergerichteten Rost Wasser eingebracht, das die Korrosion unterstützt. Daher ist es wünschenswert ein solches Waschmittel zu finden, dass die Möglichkeit des Mischens mit Wasser, des AuflöSENS von Fettigkeiten, kleineren Chlorid-, Sulphatmengen u.ä., eventuell ihrer Oxydationsprodukte aufweisen würde.

Der schwedische Autor A. Bresle benützte zur Chloridentfernung einen Eliminator, der im Grunde eine Lösung des Lithiumhydroxydes /LiOH/ in einem organischen Lösemittel ist. Die wesentliche Aufgabe nehmen vor allem niedrige Alkohole ein. Bei Proben mit korrodierten Mustern erreichte man die besten Ergebnisse bei der Anwendung von 0,2% LiOH - Lösung in Methylalkohol auf die Dauer von zehn Minuten. Die Korrosionswiderstandsfähigkeit gegenüber Proben, die nur im destillierten Wasser ausgelaugt wurden war mit der angeführten Lösung doppelt.

In dieser Arbeit sind jedoch nicht die theoretische Begründung der Methode und die erzielten Ergebnisse angeführt. Aus den theoretischen Erwägungen über die Reaktionsmechanismen der Roststabilisierung bei der erwogenen Rostherrichtung vor der Verwirklichung der Konservierungssysteme geht hervor, dass die Chloride vor allem in Form des Oxychlorides resp. Eisenhydroxychlorides entfernt werden. Die angeführten Zusammensetzungen unterliegen durch die Einwirkung des LiOH als starke Base einer hydrolithischen Reaktion, wobei man das entstandene Lithiumchlorid /LiCl/ als Lösesalz leicht durch das Schwemmen des verfolgten Systems entfernen kann.

Würde man anstatt der LiOH-Lösung eine Natriumhydroxydlösung /NaOH/ benützen, entstände Natriumchlorid /NaCl/, das man jedoch aus dem Rost viel schwieriger entfernen könnte. Der Vorteil der Verwendung von Lösungen niederer Alkohole ist eine vollkommene Rostbenetzung und die Möglichkeit einer Dissotiation oder die Entstehung von Hydroxylionen.

Aufgrund dieser Erkenntnisse zielten auch unsere Versuche und Untersuchungen zur Vertiefung dieser Methode und zum Suchen von weiteren Applikationsmöglichkeiten. Selbstverständlich wird abschliessend mit einem Antikorrosionsschutzanstrich, am besten mit einem geeigneten Inhibitor gerechnet.

Zu der erwogenen Stabilisationsrostherrichtung kann angeführt werden, dass die vorläufigen Proben bei ausgewählten Stücken und Mustern auf unserem Arbeitsplatz eine gute Widerstandsfähigkeit gegenüber aggressiven Bedingungen aufwiesen, die im Milieu der Kondensationskammer KK 260 gebildet wurden. Bereits die ersten bisherigen Ergebnisse deuten an, dass sich die Methode des Chlорideliminators für die Konservierung und den Schutz des archäologischen und musealen Materials als günstig, verhältnismässig einfach und wirkungsvoll zeigt. Die Beglaubigung dieser Methode eventuell ihre Applikation mit weiteren Stabilisierungsmethoden wird auch in Zukunft Gegenstand unserer Forschung sein.

## V Ý Z N A M P O U Ž I T Í A N T I K O R O Z N Í C H I N H I B I T O R Ů P Ř I K O N Z E R V A C I A R C H E O L O G I C K Ý C H K O V O V Ý C H N Á L E Z Ů

Ladislav P á g o , A Ú Č S A V B r n o

### 1. Úvod

Používání antikoročních inhibitorů na ochranu kovů lze v literatuře sledovat již od 2. pol. 19. století / Marangoni-Stephanelli 1872 /. Výzkum v této oblasti představuje až do současné doby stálý proces zkoušek při hledání nových a účinnějších inhibitorů. Rozsáhlejší studie, týkající se antikoročních inhibitorů a činitelů, které řídí jejich činnost, se vyskytují zejména v posledních desetiletích / Gatos 1956 /. Použití inhibitorů se postupně rozšiřuje i do jiných oborů studia kovových povrchů, s nemalým významem i při konzervaci archeologických a muzejních předmětů.

Inhibitory jsou přípravky, které v dnešní době zaujímají v mnoha odvětvích národního hospodářství významnou úlohu. Jde především o jejich použití do mořicích a odrezovacích lázní, kdy dochází ke zpomalení nebo zamezení rozpouštění kovu kyselinou, při čemž není ovlivněna rychlost rozpouštění vrstvy rzi. Při práci s inhibitory nedochází ke snížení jakosti přemořením zpracovávaného materiálu vlivem uvolňovaného vodíku. Vnikáním atomárního vodíku do mřížky kovu se zhoršují mechanické vlastnosti materiálu. Tyto přípravky jsou výhodné nejen tím, že šetří kovy, ale snižují i spotřebu použitých lázní, výskyt nežádoucích solí železa a docílí se lepších povrchů upravovaných předmětů. Vlastní význam inhibitorů v odrezovacích lázních spočívá tedy vedle důvodů ekonomických i ve zlepšování výsledcích praktických, především zmenšení úbytku kovu nebo jeho napadání, což je pro zpracování archeologického materiálu zásadním požadavkem.

V minulých letech byly zkoušeny i různé inhibitory anorganického původu, např. soli arsenu nebo rtuti. Pro jejich jedovatost byly však postupně nahrazovány jinými sloučeninami. Tuto zásadu je nutno respektovat i v konzervátorské praxi. Během výzkumu používání inhibitorů bylo prokázáno, že většina přísad nezabraňovala vnikání vodíku do kovu a dokonce některé látky tuto vlastnost podporovaly, např. sloučeniny arsenu.

Vývoj inhibitorů, které z počátku představovaly nejrozličnější přísady čistých chemických látek i odpadních zplodin, směřoval k novým a účinnějším látkám, většinou organické povahy. Tyto látky obsahovaly např. dusík /aminy, nitrity, heterocyklické sloučeniny /, síru /sulfidy, merkaptany /, nebo se používal odpad při výrobě klišu, antracénový olej a další. Dříve používané inhibitory nezaručovaly většinou trvalé inhibiční vlastnosti.

Dnes se dává přednost inhibitorům stálého složení, především látkám chemicky čistým. Nejčastěji se používá inhibitorů typu DBS /dibenzylsulfoxid /, např. DBS O, které jsou u nás známy pod obchodním názvem Ryphalgan /A, C a j. / /Jaroš 1957, Pelikán. 1962 /. Inhibitor DBS a jeho obměny zabírají vývoji vodíku až na 99,4 % /Roneš-Trojánek 1959 /. Jeho výhodou také je používání poměrně malých množství do odrezovacích lázní /0,2 - 1g/litr /. Přesné množství inhibitoru v lázních je velmi důležité, neboť nadměrné množství způsobuje prodloužení odrezovací doby, menší pak méně výrazný inhibiční účinek. U čerstvě připravované odrezovací lázně se inhibiční účinek zvyšuje asi až po 24 hodinách. Dalším používaným inhibitorem je Resistin-K, roztok tmavohnědé barvy, přidávaný do odrezovacích lázní v množství 0,5 g na 1 litr lázně /dodává se asi 50 % vodný roztok /. Těmito inhibitory je postupně nahrazována dosud používaná thiomocovina, přidávaná v množství 4-5 gramů na 1 litr odrezovacího roztoku.

### 2. Rozdělení antikoročních inhibitorů

K bližšímu poznání účinku a významu inhibitorů je vhodné uvést několik teoretických poznámek. Koroze kovů v elektrolyticky vodivých kapalných prostředcích je elektrochemické povahy. Bývá urychlována zejména v kyselinách, např. přítomnými nečistotami prostřednictvím tvorby lokálních článků. Vlastní kov slouží jako anoda, nečistoty tvoří pak katodu, čímž dochází k elektrolytickému rozpouštění kovu. Lokální články vytvářejí i dva různé kovy v elektrolytickém kontaktu ponořené do vodivého roztoku, přičemž méně vzácný kov se stává anodou a koroduje, druhý je katodou a je proto chráněn.

Nečistoty nejsou však nezbytným důvodem k elektrochemickému působení koroze kovů. Koroduje-li např. jediný kov nebo slitina, pak jsou na jeho povrchu v činnosti lokální články. Některé části kovového povrchu slouží jako anody, jiné jako katody. To závisí na některých činitelích, jako jsou např. energetické poměry různých částí povrchu při nedokonalosti krystalické mřížky, deformace, rozdělení znečišťujících látek na povrchu, podmínky okolí, přístup vzduchu, různých plynů a pod.



## PŘEHLED VÝZKUMŮ 1976.

- 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 : Bronzová přezka ze slovanského sídliště v Mutěnicích  
Tisk : Moravské tiskařské závody, n.p. Olomouc, závod Gottwaldov, provoz 34 -  
Kyjov  
Evidenční číslo : ÚVTEI-73332  
Vydáno jako rukopis - 450 kusů - neprodejné