

Arletta Tomaszewska

Alina Tomaszewska-Szewczyk

Zakład Konserwacji Elementów i Detali Architektonicznych UMK

## **Konsolidacja zniszczonej mechanicznie dekoracji emalierskiej na miedzi i jej stopach za pomocą żywic termoplastycznych**

### **Wprowadzenie**

Przeprowadzone badania nad stanem zachowania kolekcji zabytków z Muzeum Okręgowego w Toruniu oraz Muzeum Narodowego w Poznaniu, sporządzonych z miedzi i jej stopów oraz dekorowanych emalią w technice *cloisonné*, wykazały, że główną przyczyną ich destrukcji są zniszczenia mechaniczne. Powstałe uszkodzenia zakłócają estetykę odbioru, a niejednokrotnie przez zmianę pierwotnej geometrii następuje zachwianie stabilności niektórych obiektów. W efekcie tych zniszczeń w strukturze emalii oraz między nią a podłożem tworzą się puste przestrzenie. Aby zapobiec dalszej destrukcji, należy wprowadzić środek, który wypełni te obszary. Przygotowano systematykę zniszczeń mechanicznych emalii. Ustalono kryteria, jakim mają odpowiadać środki do jej konsolidacji, oraz dopasowano metody ich aplikacji. Przebadano możliwości stosowania do tego zabiegu żywic termoplastycznych oraz podjęto próbę opracowania metodyki postępowania z deformacjami.

Podsumowując stan badań, można stwierdzić, że niewiele prac wnikliwie i obszernie porusza zagadnienia konsolidacji dekoracji emalierskiej na podłożu metalowym. Z pewnością daje obraz zmian, jakie zachodziły w praktykach konserwatorskich przez lata. Uwagę badaczy skupiły głównie zniszczenia korozyjne emalii. W związku z tym dążono do opracowania metod przeciwdziałania temu zjawisku.

Wczesne realizacje i propozycje postępowania konserwatorskiego miały na celu wymianę zniekształconego detalu, ponowne emaliowanie lub wklejanie wstawek z nowej emalii<sup>1</sup>. Od lat powojennych XX wieku zaczęła wzrastać świadomość potrzeby zachowania zniszczonej substancji zabytkowej. Pierwsze próby zabezpieczania dekoracji emalierskiej polegały na powierzchniowym pokrywaniu obiektu powłokami żywic naturalnych, które sukcesywnie były wypierane przez polimery syntetyczne. Początkowo wykorzystywano polioctan winylu<sup>2</sup>. Od lat 80. środki konsolidujące – woski mikrokrystaliczne, żywice akrylowe, cykloheksanonowe, a także epoksydowe – zaczęto wprowadzać w spękania i rysy<sup>3</sup>. B. Langrebe stosował impregnację próżniową przy ogrzewaniu promieniami podczerwonymi<sup>4</sup>. Pod koniec XX wieku do konsolidacji emalii zaczęto używać preparatów określanych nazwą ORMOCER (czyli **o**rganicznie **m**odyfikowana **c**eramika): Glas-ORMOCER OR-G oraz Bronze-ORMOCER OR-B w kompozycjach z żywicą Paraloid B-72. Wprowadzano je za pomocą pędzla lub pipety w uszkodzone miejsca, częściowo także przez pokrywanie. Po upływie określonego czasu od zakończenia aplikacji nadmiar żywicy z powierzchni emalii usuwano wacikiem zwilżonym rozpuszczalnikiem<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> A. G. Chu, *Oriental cloisonné and other enamels. A Guide to Collecting and Repairing*, New York 1975; R. Richter, *Die Festigung der Emailpräziosen im Grünen Gewölbe. Restaurierungsgeschichte, Diskussion Konservierungsmittel, Beispiele*, „Restaurö”, 2000, Nr. 6, s. 447–454.

<sup>2</sup> R. Richter, op. cit.; T. Drayman-Weisser, *The Early Painted Enamels of Limoges in the Walters Art Museum: Historical Context and Observations on Past Treatments*, „Journal of the American Institute for Conservation”, 2003, no. 42/2, s. 279–312.

<sup>3</sup> R. Richter, op. cit.; T. Drayman-Weisser, op. cit.; W. Ślesiński, *Konserwacja zabytków sztuki*, t. 3: *Rzemiosło artystyczne*, Warszawa 1995, s. 137–138.

<sup>4</sup> W. Ślesiński, op. cit., s. 138.

<sup>5</sup> W. Müller, D. Kruschke, C. Köcher, M. Pilz, H. Römich, C. Troll, *Welches Festigungsmittel eignet sich? Experimentelle Forschungen an der BAM und ISC*, „Restaurö”, 2000, Nr. 6, s. 442–445.

Badanie stanu zachowania obiektów z kolekcji Muzeum Okręgowego w Toruniu, które poddano zabiegom naprawczym, pokazuje, że metoda powlekania powierzchniowo powłoką emalii, osłabionej wskutek czynników mechanicznych, nie zapewniała jej skutecznej ochrony. Preparat konsolidujący zapewne częściowo wypełnił spękania dekoracji, jednak nie nadał jej stabilności. Nie wytworzył siły przeciwstawnej naprężeniu, powstającemu pomiędzy podłożem i warstwą dekoracyjną. W tej sytuacji nawet nieznaczne oddziaływanie mechaniczne powoduje dalsze wykruszanie się emalii w miejscach, gdzie nie została osadzona na metalu. Naniesione powłoki wywołały zmianę połysku oraz barwy dekoracji, a więc powstała nowa wartość estetyczna. Zastosowany воск mikrokrystaliczny w efekcie zmatowił emalię. Wskutek jego ślepienia na jej powierzchni pojawiły się nieestetyczne smugi. Z kolei werniks damarowy znacznie zwiększył połysk. Z czasem powłoka w wyniku procesów starzeniowych stała się krucha, pojawiły się spękania i złuszczenia.

Można założyć, że wprowadzenie preparatu konsolidującego miejscowo, w powstałe wolne przestrzenie, w obszarach występowania spękań oraz rozwarstwień, pozwoli na efektywniejszą stabilizację. Zabieg ten powinien również umożliwić, w pewnych granicach, usunięcie deformacji podłoża. Kolejną zaletą jest budowanie zabezpieczenia antykorozyjnego podłoża. Narastanie na nim produktów korozji nie będzie obniżać adhezji emalii do metalu.

## Systematyka zniszczeń mechanicznych emalii

Zniszczenia mechaniczne badanej grupy zabytków były spowodowane przypadkowym uderzeniem, użytkowaniem oraz zmianą funkcji. Pogłębiały je wady technologiczne oraz korozja emalii i podłoża metalowego. Ich zasięg i charakter zależy przede wszystkim od rodzaju czynnika mechanicznego działającego na obiekt, a także od jego geometrii i przyjętych rozwiązań w układzie dekoracji. Można podzielić je na zniszczenia z odsłonięciem podłoża metalowego oraz bez jego odsłonięcia.

Do pierwszej grupy będą należeć odspojenia emalii. Każdej deformacji podłoża towarzyszy odspojenie powłoki. Szczególnie rozległe ubytki powstają na podłożach wykonanych z blachy miedzianej. Dochodzi na-

wet do jego rozdarcia. Metalowe przegródki zatrzymują proces odspajania, chroniąc dalsze komórki emalii. W przypadku znacznych deformacji często odspajają się wraz z emalią. Na obszarach objętych uszkodzeniem pozostają niekiedy cząstki emalii. Pozbawiony emalii metal nie jest chroniony antykorozyjnie. Narastające produkty korozji powodują dodatkowe naprężenia, a rozszczelnienie powłoki na obszarach przylegających do odspojen sprzyja rozwojowi korozji pod nią, co z czasem powoduje dalszą utratę jej przyczepności.

W grupie zniszczeń powstających bez odsłonięcia podłoża można wyróżnić rozwarstwienia oraz spękania emalii. Typowy przykład stanowią rozwarstwienia daszkowe. Są to niewielkie rozwarstwienia, zauważalne głównie dzięki zmianie barwy. Występują najczęściej w bezpośrednim sąsiedztwie wyraźnie widocznych uszkodzeń emalii, ale również powstają w efekcie odpuszczania naprężeń, które wytwarzają się np. wskutek korozji metalowych przegródek. W wyniku działania czynnika mechanicznego może dojść do płatkowego rozwarstwienia się emalii, przy czym ulega ona częściowemu wykruszeniu. Tworzy się uszkodzenie o ostrych krawędziach, schodkowo opadających w głąb ubytku, przy którym powłoka jest silnie rozwarstwiona. Kolejnym rodzajem zniszczeń są spękania. Kierunek ich przebiegu zależy od charakterystyki działającego czynnika mechanicznego oraz geometrii obiektu. Gdy w momencie powstawania spękanie napotyka na drodze metalową przegródkę komórki, następuje przerwanie ciągłości biegu i w zależności od siły uderzenia zatrzymuje się lub może zmienić kierunek. Występują cztery podstawowe formy spękań w warstwie emalii: promieniste, podłużne, dookólne oraz siatkowe. Typy zniszczeń emalii przedstawiają il. 1–6.

## Cechy środka do konsolidacji emalii

Przyjęto następujące kryterium wyboru środka do konsolidacji zniszczonej w sposób mechaniczny emalii:

- przezroczystość i bezbarwność (istotna cecha, gdy substancja błotnotwórcza jest wprowadzana między emalię a emalię i stanowi swego rodzaju mikrouzupełnienie),
- dobra przyczepność do metalowego podłoża oraz emalii,

- elastyczność (szczególnie gdy ma być zastosowana jako wzmocnienie osłabionej emalii w trakcie prostowania zdeformowanej formy),
- odporność na wodę,
- niepowodowanie korozji podłoża,
- odpowiednie cechy aplikacyjne (lepkość, łatwość w usuwaniu nadmiaru, stosowanie w temperaturze pokojowej).

Jedną z zasad konserwacji jest odwracalność zabiegu, którą ogranicza wprowadzenie substancji pod dekorację czy w strukturę emalii. Próby usunięcia środka konsolidującego z zastosowaniem rozpuszczalnika, poprzedzone momentem jego pęcznienia, a więc zwiększenia objętości, mogą doprowadzić do powiększenia się rozwarstwień.

## Cel i zakres badań

Celem badań jest ustalenie metodyki postępowania ze zniszczonymi mechanicznie zabytkami dekorowanymi emaliami w zakresie konsolidacji warstwy dekoracyjnej oraz usuwania deformacji. Zostaną przebadane polimery mogące pełnić funkcję połączenia klejowego w układach emalia–metal i emalia–emalia, które będą aplikowane w postaci roztworów tworzących błony po odparowaniu rozpuszczalnika. W badaniach wstępnych zostaną ocenione cechy tych błon: wygląd zewnętrzny, odporność na zarysowanie, twardość względna, elastyczność, przyczepność do podłoża, porowatość, a także odporność na działanie wody. Na tej podstawie zostaną wyselekcjonowane środki do dalszych testów, mających na celu sprawdzenie, jaka jest odporność połączeń wykonanych za ich pomocą w układzie emalia–emalia oraz emalia–metal na działanie wody oraz środowiska 1% roztworu chlorku sodu. Badanie rozłożenia żywicy w zniszczonej strukturze emalii pomoże określić możliwości aplikacyjne tych środków.

Do analiz wytypowano szeroko stosowane w konserwacji środki produkcji Rohm & Haas (Filadelfia, USA) o nazwie handlowej Paraloid. Opierając się na cechach podanych przez producenta, wybrano te, które wydają się przydatne do wyznaczonego powyżej celu. Są to Paraloidy o symbolach: A-10S, A-101, A-21, B-44, B-48N, B-67, B-72, B-99N, F-10, NAD-10V. Do badań włączono również środki używane do konsolidacji warstw malarskich na podłożach metalowych: Beva 371 (Gustav Berger,

USA) oraz Plexisol P550 (Bresciani, Włochy). W tab. 1 zamieszczono opis środków wytypowanych do badań.

Tab. 1. Środki wytypowane do konsolidacji zniszczonej emalii

Lp.	Nazwa żywicy	Rodzaj polimeru/ /kopolimeru	Postać wyjściowa, stężenie żywicy (%)	Kompozycja użyta w badaniach stężenie (%), rozpuszczalnik
1	Paraloid A-10S	metakrylan metylu	30% roztwór w octanie 1-metoksy-2-propylu	10%, ksylen
2	Paraloid A-101	metakrylan metylu	40% roztwór w ketonie metylu i etylu	10%, ksylen
3	Paraloid A-21	metakrylan metylu	30% roztwór w toluenie i butanolu	10%, toluen
4	Paraloid B-44	metakrylan metylu akrylan etylu	100%	10%, ksylen
5	Paraloid B-48N	metakrylan metylu akrylanu butylu	100%	10%, toluen:butanol w proporcji 9:1
6	Paraloid B-67	metakrylan izobutylu	100%	10%, ksylen
7	Paraloid B-72	metakrylan etylu akrylan metylu	100%	10%, ksylen
8	Paraloid B-99N	metakrylan metylu metakrylanu butylu	100%	10%, ksylen
9	Paraloid F-10	metakrylan butylu	40% roztwór w benzynie lakowej i rozpuszczalniku aromatycznym (9:1)	10%, ksylen 5%, butanol
10	Paraloid NAD-10V	akrylan metylu metakrylan izobutylu	40% roztwór w benzynie lakowej	10%, ksylen
11	Beva 371	octan winylowo-ety- lowy, parafina, żywica ketonowa	40% roztwór w mieszaninie rozpuszczalników alifatycznych i aromatycznych (55%)	10%, ksylen
12	Plexisol P550	metakrylan butylu	40% roztwór w benzynie lakowej	10%, ksylen

## Badania wstępne powłok

### Metodyka

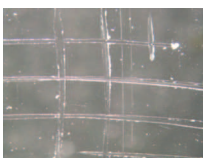
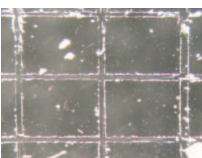
Wykonano następujące badania w celu określenia właściwości błon:

- wygląd zewnętrzny – zestalone błony na płytkach szklanych obserwowano okiem nieuzbrojonym, uwzględniając ich połysk (zgodnie

- z normą ISO 2813), obecność zanieczyszczeń mechanicznych, pęcherzyków, zmarszczek, śladów duktu pędzla;
- odporność na zarysowanie zgodnie z normą ISO 15 184;
  - twardość względna wahadłem Königa zgodnie z normą ISO 1522;
  - elastyczność zgodnie z normą ISO 1519-2;
  - przyczepność do podłoża zgodnie z normą ISO 2409 – do wyników badań dołączono zdjęcia mikroskopowe wykonane systemem Nikona;
  - porowatość – płytkę stalową o wymiarach 100 × 50 mm pokryto obustronnie badaną kompozycją i ułożono w szalce Petriego. Zalano roztworem 2% siarczanu (VI) miedzi (II) zakwaszonym kwasem siarkowym (VI). Po upływie 2 godzin płytki wyjęto z roztworu i przemyto wodą bieżącą, osuszono bibułą filtracyjną. Określono liczbę i wielkość ognisk wydzielonej miedzi oraz ich rozmieszczenia;
  - odporność na działanie wody – płytkę szklaną o wymiarach 100 × 50 mm zważono z dokładnością do 0,002 g. Następnie pokryto dwustronnie badaną kompozycją i zważono ponownie, zanurzono w wodzie destylowanej na 24 godziny. Po wyjęciu osuszono bibułą filtracyjną i zważono. Procentowy przyrost masy powłoki w stosunku do jej masy pierwotnej oblicza się ze wzoru:  
$$P = [(m_3 - m_2) / (m_2 - m_1)] \cdot 100\%$$
gdzie:  
 $m_1$  – masa płytki (g),  
 $m_2$  – masa płytki z błoną (g),  
 $m_3$  – masa płytki z błoną po wyjęciu z wody (po spęcznieniu) (g);
  - lepkość – pomiaru lepkości dokonano na wiskozymetrze Höpplera. Gęstość badanych roztworów wyznaczono na wadze Mohra-Westphala.

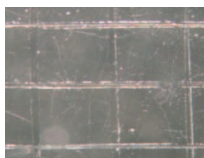
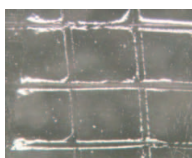
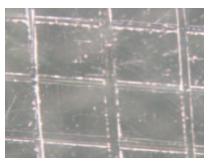
## Wyniki

Tab. 2. Wyniki badań właściwości błon oraz lepkości roztworów

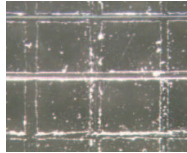
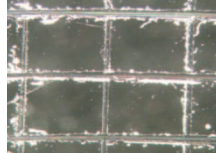
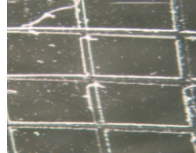
Lp.	Nazwa	Wygląd zewnętrzny	Odporność na zarysowanie (g)	Twardość względna	Elastyczność	Przyczepność do podłoża			Porowatość (opis ognisk wydzielonej miedzi)	Odporność na wodę		Lepkość (mPas) *
						zdjęcie krawędzi nacięć	opis wyglądu	stopień przyczepności		wzrost masy powłoki pod wpływem działania wody (%)	charakterystyka zmian wyglądu zewnętrznego powłoki	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11		
1	Paraloid A-101	bezbarna, wysoki połysk, równomierna	100	0,84	bez zmian	wykonanie cięcia kratkowego nie powiodło się	nieregularne skupiska	-	spęczenie, częściowe odspojenie	-		
2	Paraloid A-10S	bezbarna, wysoki połysk, równomierna	50	0,91	bez zmian	 ostre krawędzie nacięć	nieliczne punkty	-	odspojenie	-		
3	Paraloid A-21	bezbarna, wysoki połysk, równomierna	100	0,86	uległa odspojeniu na sworzniu 4mm	 drobne odpryski przy krawędziach nacięć	nieliczne punkty	-	spęczenie, częściowe odspojenie	-		



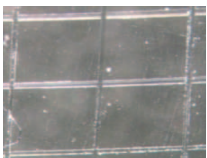
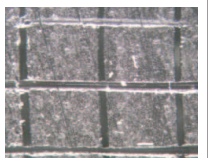
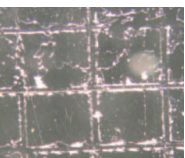
Ciąg dalszy tab. 2

1	2	3	4	5	6	7		8	9	10	11
4	Paraloid B-44	bezbarna, wysoki połysk, równomierna	100	0,96	bez zmian		ostre krawędzie nacięć	0	0,14%	b.z.	8,44
5	Paraloid B-48N	mleczna, wysoki połysk, równomierna	100	0,83	bez zmian		drobne odpryski przy krawędziach nacięć	1	0,20%	specherzenie	12,76
6	Paraloid B-67	bezbarna, wysoki połysk, równomierna	50	0,83	bez zmian		drobne odpryski przy krawędziach nacięć	1	-	specherzenie, częściowe odspojenie	-

Ciąg dalszy tab. 2

1	2	3	4	5	6	7		8	9	10	11
7	Paraloid B-72	bezbarna, wysoki polysk, równomierna	50	0,91	bez zmian		1	nieliczne punkty	-	częściowe odspojenie	11,72
8	Paraloid B-99N	bezbarna, wysoki polysk, równomierna	50	0,88	bez zmian		2	liczne skupiska	-	odspojenie	-
9	Paraloid F-10	bezbarna, wysoki polysk, nierównomierna	50	0,93	bez zmian		1	nieliczne punkty	0,13%	bez zmian	6,32

Ciąg dalszy tab. 2

1	2	3	4	5	6	7		8	9	10	11	
10	Paraloid MAD-10V	bezbarwna, wysoki połysk, równomierna	50	0,94	bez zmian		ostre krawędzie nacięć	0	liczne punkty	0,88%	spęcherzenie	1,95
11	Beva 371	mleczna, półpołysk, nierównomierna	50	0,47	bez zmian		drobne odpryski przy krawędziach nacięć	1	nieliczne punkty	-	odspojenie	-
12	Plexisol P550	bezbarwna, wysoki połysk, równomierna	50	0,87	bez zmian		poszarpana siatka nacięć	2	nieliczne punkty	-	odspojenie	-

## Wnioski

Większość badanych kompozycji tworzy błony bezbarwne, równomierne i o wysokim połysku. Wyjątek stanowią: Paraloid B-48N, którego błona zawiera nierozpuszczone części polimeru, Paraloid F-10, który rozkłada się nierównomiernie, oraz Beva 371 – tworzy błony mleczne, półpołyskliwe. Błony Paraloidów o symbolach: A-101, A-21, B-44, B-48N wykazały najwyższą odporność na zarysowanie. Paraloid B-44 wypadł najlepiej w badaniu twardości względnej, nieco niższe wartości osiągnęły polimery pozostałych Paraloidów oraz Plexisol P550. Natomiast wynik, jaki osiągnęła Beva 371, jest o połowę gorszy od najlepszego. Badane błony, poza Paraloidem A-21, mają zbliżoną elastyczność. Natomiast ich przyczepność jest zróżnicowana. Najlepszą wykazują Paraloidy: A-10S, B-44, NAD-10V, a najmniej Paraloid B-99N oraz Plexisol P550. W wyniku badania, sprawdzającego porowatość utworzonych błon, stwierdzono, że Paraloid B-44 odznacza się najmniejszą porowatością. Najbardziej porowate błony tworzą: Paraloid A-101, Paraloid B-99N, Plexisol P550. Badanie odporności błon na działanie wody dowiodło, iż część z nich jest nieodporna i uległa zniszczeniu, odspajając się od płytki szklanej w trakcie testu. Zaczynając od najbardziej odpornych, polimery można uszeregować następująco: Paraloid F-10, Paraloid B-44, Paraloid NAD-10V, Paraloid B-48N. Najwyższą lepkością charakteryzuje się roztwór Paraloidu B-48N, następnie Paraloidu B-44 i F-10, natomiast znacznie mniejszą lepkość wykazuje roztwór Paraloidu NAD-10V. Do dalszych badań wybrano Paraloid B-44 oraz F-10, ponieważ spośród badanych środków mają one najwyższą przydatność do zabiegu konsolidacji emalii.

## Badanie odporności połączenia w układach emalia–emalia oraz emalia–metal na czynniki korozyjne – wodę i chlorek sodu

### Metodyka

Za pomocą 10% roztworu Paraloidu B-44 oraz F-10 spojono odłamki emalii z miedzią oraz ze sobą. Następnie próbki zanurzono w wodzie na 60 godzin. Wykonano próbki z blachy miedzianej, którą pokryto powłoką emalierską. Emalię zniszczono mechanicznie. Powstałe spękania podklejono badanymi roztworami. Następnie próbki zanurzono w 1% roztworze chlorku sodu na 24 godziny. Po wyjęciu z roztworu przechowywano je przez 60 dób w środowisku o 100% wilgotności względnej.

### Wyniki

Tab. 3. Badanie wpływu środowiska wody na trwałość połączeń emalia–miedź i emalia–emalia oraz chlorku sodu na skonsolidowaną powłokę emalierską

Lp.	Środek	Zmiany zachodzące pod wpływem wody na połączenia		Zmiany zachodzące pod wpływem chlorku sodu
		emalia–miedź	emalia–emalia	
1	Paraloid B-44	po 45 godz. odspojenie	po 40 godz. odspojenie	w 30 dobie pojawiły się ogniska korozyjne wielkości punktów, a w 40 dobie zaczęły odspajać się drobne fragmenty emalii
2	Paraloid F-10	po 60 godz. bez zmian	po 60 godz. bez zmian	w 20 dobie pojawiły się ogniska korozyjne wielkości punktów, brak odspojeń emalii

### Wnioski

Trwałość połączeń Paraloidu F-10 jest wyższa niż Paraloidu B-44, ale drugi z polimerów dłużej chroni miedzianą powierzchnię przed działaniem chlorku sodu. Efekt zespolenia emalii z emalią jest słabszy niż emalii z miedzią, na co wskazują wyniki badań z użyciem Paraloidu B-44.

## Opracowanie metodyki przeprowadzania zabiegu konsolidacji

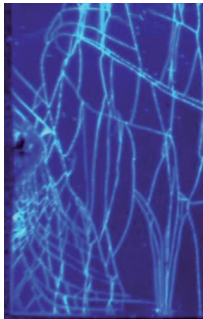
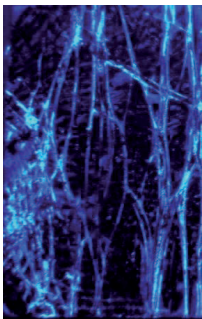
### Metodyka

Próbki miedziane z powłoką emalierską wyginano pod kątem  $10^\circ$ , a następnie prostowano. Uzyskano w ten sposób siatkę drobnych spękań. Następnie przeprowadzono zabieg konsolidacji. 10% roztwór Paraloidu F-10 z 1% dodatkiem luminoforu Gryf TBF-1 (Zachem, Polska) aplikowano bezpośrednio za pomocą pędzla oraz przez warstwę bibułki japońskiej. Dobę po zabiegu żywicę z powierzchni emalii usuwano, stosując różne materiały nasycone acetonem, tj. watę bawełnianą, gazę higroskopijną, mikrofibrę. Po odparowaniu rozpuszczalnika w świetle UV badano efekty przesylenia spękań. Odszpajano również mechanicznie emalię i sprawdzano, czy roztwór spenetrował zniszczoną strukturę do podłoża.

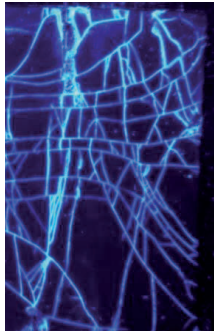
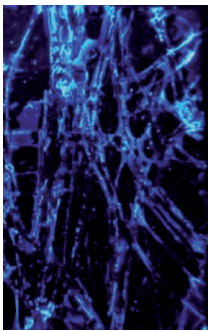
### Wyniki

Wyniki badań zaprezentowano w tab. 4 na zdjęciach wykonanych w świetle UV.

Tab. 4

Lp.	Metoda aplikacji	Rozłożenie żywicy po konsolidacji	Rozłożenie żywicy po usunięciu powłoki emalierskiej
1	2	3	4
1	Bezpośrednia pędzlem		

Ciąg dalszy tab. 4

1	2	3	4
2	Pędzlem przez warstwę bibułki japońskiej		

## Wnioski

W wyniku badania ustalono, że analizowane metody aplikacji środka są równie efektywne. Jednakże nasycanie przez bibułkę japońską jest wskazane ze względu na dbałość o substancję zabytkową. W miejscach, gdzie emalia uległa silnemu rozluźnieniu, nośnik ten zabezpieczył ją przed wyrwaniem luźnych odłamków. Możliwe jest całkowite usunięcie żywicy z powierzchni emalii przy użyciu materiałów nasyconych rozpuszczalnikiem. Do tego celu najlepiej stosować mikrofibrę o drobnym splocie, gdyż jej włókna nie wczepiają się w nierówności powierzchni, co ogranicza możliwość przypadkowego wyrwania fragmentu emalii.

## Opracowanie metodyki zabezpieczenia emalii przy usuwaniu deformacji podłoża

### Metodyka

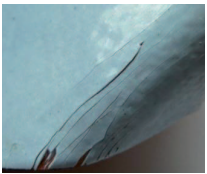
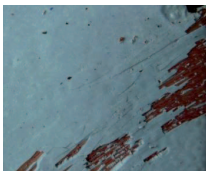






Miedziane próbki z powłoką emalii o grubości od 0,5 do 0,7 mm zniszczono mechanicznie w taki sposób, aby uzyskać deformację podłoża w stopniu nieznacznym oraz dużym, z całkowitym i częściowym odspojeniem emalii. Przeprowadzono zabieg usuwania deformacji, zabezpieczając emalię na kilka sposobów:

- a) emalię zabezpieczono bibułą japońską,
- b) emalię skonsolidowano i zabezpieczono bibułą japońską,
- c) emalię zabezpieczono bibułą japońską, a następnie zaraz po prostowaniu skonsolidowano ją i usunięto zabezpieczenie,
- f) emalię skonsolidowano, zabezpieczono bibułą japońską, a następnie po prostowaniu ponownie nasycano.

Jako środek konsolidujący zastosowano 10% roztwory żywic: 10% Paraloid B-44 oraz F-10 w ksylenie.

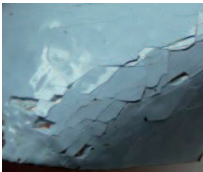
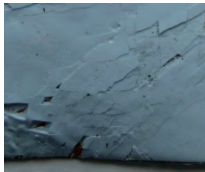
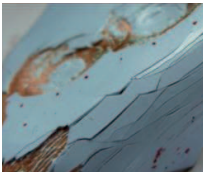
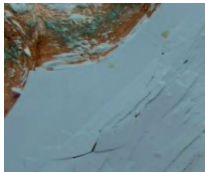



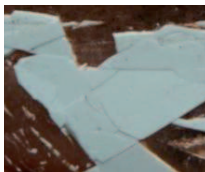
## Wyniki

Tab. 5. Efekty zabezpieczania emalii w celu usunięcia deformacji

Lp.	Wariant	Preparat	Stan przed usunięciem deformacji	Stan po usunięciu deformacji	Efektywność metody
1	2	3	4	5	6
1	a	Paraloid B-44			częściowe odspojenie emalii
2		Paraloid F-10			częściowe odspojenie emalii
3	b	Paraloid B-44			częściowe odspojenie emalii
4		Paraloid F-10			częściowe odspojenie emalii



Ciąg dalszy tab. 5

1	2	3	4	5	6
5	c	Paraloid B-44			nieznaczne obszary emalii uległy odspojeniu
6		Paraloid F-10			nieznaczne obszary emalii uległy odspojeniu
7	d	Paraloid B-44			nieznaczne obszary emalii uległy odspojeniu
8		Paraloid F-10			nieznaczne obszary emalii uległy odspojeniu

## Wnioski

Podklejenie odspojonej emalii roztworami żywic Paraloid B-44 i F-10 oraz dodatkowe zabezpieczenie, wykonane za pomocą bibułki japońskiej przed usunięciem zniekształcenia podłoża, ograniczają jej utratę w trakcie przeprowadzania tego zabiegu. Następnie należy dokonać ponownej aplikacji środka. Sam proces usuwania deformacji musi przebiegać bardzo ostrożnie, ponieważ zarówno w emalii, jak i między emalią a metalem istnieją silne naprężenia. W przypadku odwracania znacznie zniekształconych podłoży pewna część emalii może ulec odspojeniu. Nie stwierdzono różnicy między zastosowanymi środkami.

## Podsumowanie

Przegląd literatury przedmiotu, a następnie przeprowadzone badania stanu zachowania obiektów zdobionych emalią w technice *cloisonné* z kolekcji Muzeum Okręgowego w Toruniu oraz Muzeum Narodowego w Poznaniu pozwoliły na określenie pola badawczego. Stwierdzono, że poważnym, niezbadanym zagadnieniem konserwatorskim jest konserwacja zniszczonej mechanicznie dekoracji emalierskiej, której często towarzyszy deformacja metalowego podłoża.

Wprowadzono następujący podział zniszczeń mechanicznych: z odsłonięciem podłoża – odspojenia, bez odsłonięcia podłoża – rozwarstwienia oraz spękania.

Na podstawie badań można stwierdzić, że skuteczną metodą zapobiegania dalszym niekorzystnym zmianom jest przeprowadzenie zabiegu konsolidacji. Polega on na aplikacji preparatu w zniszczoną strukturę emalii, który przynajmniej częściowo wypełni puste przestrzenie powstałe wskutek szkodliwego działania czynnika mechanicznego.

Do zabiegu konsolidacji wybrano środki z grupy żywic termoplastycznych. Po przeprowadzeniu badań wstępnych z grupy 12 produktów handlowych wytypowano dwa: Paraloid B-44 oraz Paraloid F-10.

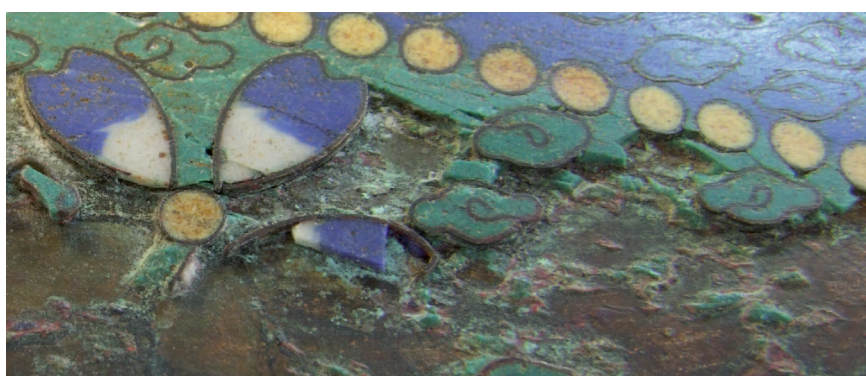
Do podklejania spękań oraz rozwarstwień można użyć roztworów żywicy Paraloid F-10. Jednak w celu pełnego zabezpieczenia antykorozyjnego podłoża należy wykonać końcowe nasycanie, stosując roztwór żywicy Paraloid B-44.

Dokonując aplikacji w obszarach emalii silnie zniszczonej, a tym samym o osłabionej adhezji, bezpieczną metodą jest nasycanie przez bibułkę japońską. Uchroni ona emalię przed ewentualnym wyrwaniem drobin substancji zabytkowej przez bezpośrednie działanie pędzlem.

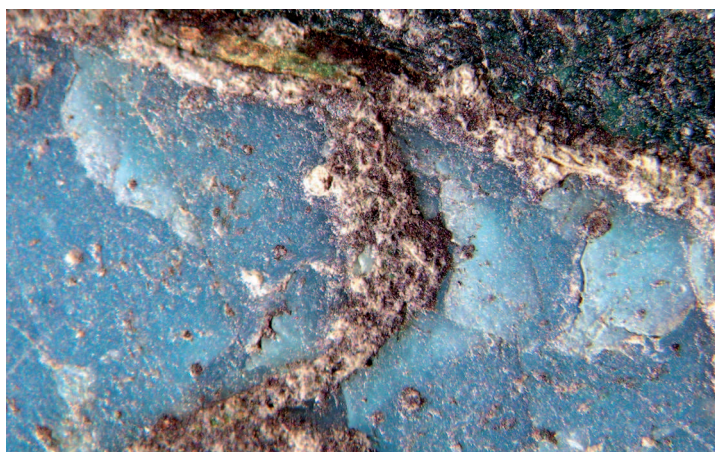
W wyniku przeprowadzonych doświadczeń ustalono, że w przypadku obiektów o zdeformowanym podłożu bezpiecznie można przywracać oryginalną formę jedynie przy niewielkich jej odkształceniach. Przed tym zabiegiem należy wprowadzić roztwór żywicy Paraloid F-10 w zniszczoną strukturę emalii, po czym zabezpieczyć jej powierzchnię bibułką japońską przyklejoną tym samym roztworem żywicy. Kolejna aplikacja powinna nastąpić zaraz po zabiegu usuwania deformacji. Potem trzeba usunąć bi-

bułkę i wprowadzić roztwór żywicy Paraloid B-44. W przypadku dużych deformacji zabieg prostowania zawsze wiąże się z utratą substancji zabytkowej.

Po aplikacji preparatów należy usunąć żywicę z powierzchni emalii za pomocą mikrofibry zwilżonej acetonem.



Il. 1. Odspojenie emalii (wszystkie zdjęcia zamieszczone w artykule wykonały autorki)



Il. 2. Rozwarstwienie emalii: daszkowe i płatkowe

[204]



Il. 3. Spękanie promieniste emalii



Il. 4. Spękanie podłużne emalii



Il. 5. Spękanie dookólne emalii



Il. 6. Spękanie siatkowe emalii

## Summary

### **The consolidation of mechanically destroyed enamel decoration on copper and its alloys**

The objects of study were metal artefacts decorated with enamel. It was established that the main reason of destruction was mechanical damage that caused cracking and loosening of the enamel, and – in extreme cases – shape deformation and losses in the decoration layer. The main problem to be solved was the choice of methods and means for the consolidation of the exfoliated enamel as well as for setting it on the metal. Moreover, a method had to be established for dealing with shape deformation. A typology of damages was developed, so that criteria might be established by which to choose means of consolidation for mechanically destroyed enamel. On the basis of the research, a methodology of further proceedings was proposed, involving preparations fulfilling the main postulates.

The object of study was a group of 60 objects made of copper and its alloys and decorated with enamel. These were Chinese and Japanese artefacts from the Regional Museum in Toruń and the National Museum in Poznań, dated from the 17<sup>th</sup> century to the early 20<sup>th</sup> century. The decorative techniques included cloisonné, champlevé and painted enamel.

The following typology of mechanical damages was developed, based on the state of the enamelled objects:

1. with the metal ground exposed:
  - exfoliation;
2. with the metal ground unexposed:
  - delamination: blistering, with partial exfoliation,
  - cracking: longitudinal, radial, circular, reticular.

The main causes of damage were use, shape deformation, technological faults and corrosion of the metal surface.

The following criteria were taken into account for selecting a means of consolidation for mechanically damaged enamel:

- transparency and colourlessness,
- good adhesiveness to metal surfaces and enamel,
- elasticity (especially if an enamel layer is to be strengthened while removing shape deformation),

- water-resistance,
- lack of corrosive influence,
- easy applicability: viscosity, easy excess removal, room temperature applicability.

The preparations selected for further study by the above criteria included acrylic resins popular in conservation (Paraloid A-10S, A-101, A-21, B-44, B-48N, B-67, B-72, B-99N, F-10, NAD-10V) and other thermoplastic resins used for paint layer consolidation on metal surfaces (Beva 371, Plexisol P550).

Preliminary assessments of such factors as the preparations' viscosity, elasticity, relative hardness, and water-resistance, made it possible to select three thermoplastic resins for further tests: Paraloid B-44 and Paraloid F-10.

Further experiments were conducted on sheet copper samples decorated with enamel. The samples were mechanically damaged, and the cracks, delaminations and exfoliations of the enamel layer were treated with the preparations in question. Luminophores were admixed to the preparations to monitor their penetration and distribution in the layer under UV light. Further tests examined the preparations' adhesiveness to the ground and the enamel under prolonged exposure to water; the anti-corrosive protection they offered to the metal; and their influence on shape deformation removal processes.

On the basis of the research, preparations were selected for the treatment of mechanically damaged enamel, their choice dependent on the type of damage. A methodology was proposed for excess preparation removal. Safe methods of object preparation for shape distortion removal were established, as well as methods of proceeding in cases where the original shape cannot be restored. Several badly damaged items then underwent conservation.