

Stabilisering av arkeologisk jern gjennom utvasking av salter: Effekten av pH, temperatur og bytte av bad på konserveringsmetoden

Stabilization of Archaeological Iron Through Desalination: The Effect of pH, Temperature and the Changing of Baths on the Conservation Method

Bacheloroppgave

Prosjektnummer: IMA-B-16-2021

Innleveringsdato: 20. mai

Gradering: Åpen

Forfattere: Marie R. Sørli

Intern veileder: Christian Lauritsen

Oppdragsgiver: NTNU-Vitenskapsmuseet, Institutt for Arkeologi og Kulturhistorie (IAK)

Kontaktperson: Leena Airola

Forord

Bacheloroppgaven er skrevet ved Institutt for Materialteknologi ved NTNU, i samarbeid med NTNU-Vitenskapsmuseet, Institutt for Arkeologi og Kulturhistorie (IAK).

Takk til Avdelingsingeniør Andrey Kosinskiy for hjelp og god veiledning under utførelsen av de eksperimentelle forsøkene. Takk til Senioringeniør Jørgen Fastner for god veiledning og gode tilbakemeldinger, og takk til NiKU hvor prøvene til forsøkene ble skaffet.

Spesielt stor takk til intern veileder Christian Lauritsen, universitetslektor ved Institutt for Materialteknologi, for veldig god veiledning og hjelp med prosjektet. Spesielt stor takk til ekstern veileder Overingeniør-konservator Leena Aulikki Airola for god hjelp med valg-, forberedning- og konservering av prøvene, assistanse i konserveringsbiblioteket, gode tilbakemelding, veiledning og inspirasjon.

Takk til mamma og pappa for moralsk støtte gjennom hele prosjektet.

Sammendrag

Arkeologiske gjenstander er en stor kilde til informasjon om fortiden. Konservering av arkeologisk jern er viktig for å bevare kulturhistoriske minner og for å lære mer om gjenstandenes formål, bakgrunn og utvinning. Utvasking av salter er en konserveringsmetode som ofte benyttes da det fjerner klorider fra overflaten til gjenstanden som ellers gjør jernet aktivt og øker korrosjonshastigheten. Dette er en tidkrevende prosess som bruker mye ressurser, og målet med oppgaven er å gjøre utvaskingen mindre tidkrevende og mer ressurseffektiv.

Før gjenstandene graves opp er de omgitt av jorda. Dette er et miljø hvor jern ofte er aktivt som følge av at klorid er til stede. Kloridet øker jernets potensielt slik at det blir aktivt. Ofte er pH i jorda lav nok til at jernet er aktivt i utgangspunktet, og kloridene bidrar til å øke korrosjonshastigheten. Dette medfører at et tykt lag korrosjonsprodukt dannes på overflaten. Over tid vil det begrense tilførselen av reaktanter som oksygen da diffusjonen gjennom korrosjonsproduktene er lav, og korrosjonshastigheten reduseres.

De vanligste korrosjonsproduktene til arkeologisk jern er magnetitt, magemitt, goethitt og akagnitt, og de ligger i egne lag rundt jernet. Innerst er magnetitt som bevarer den opprinnelige formen til gjenstanden godt, da det er liten forskjell i volum mellom magnetitt og jern. Det er et relativt tett, men porøst nok til at ioner kan diffundere gjennom. Som følge av dette skjer videre korrosjon på overflaten av magnetittlaget. Her dannes magemitt som er et metastabilt korrosjonsprodukt med noe større volum enn jernet. Det bevarer mindre av opprinnelig form og vil sakte transformeres til goethitt i fuktige miljø. Goethitt utgjør det ytterste laget og er et porøst jernhydroksid som holder på fuktighet, og har ofte porer og sprekker. I kloridholdige miljø vil akagnitt kunne dannes i disse porene og mellom magnetitt- og magemittlaget. Dette korrosjonsproduktet er et jernhydroksid som inneholder Cl i krystallstrukturen. Akagnitten og de andre korrosjonsproduktene og inneholder ofte klorider som har diffundert inn i overflaten.

Arkeologisk jern er smijern utvunnet i blesterovner. I blesterovner reduseres jernrik myrmalm til jern med karboninnhold på 0,035-0,1 wt% og slagg. Det inneholder ofte også forurensinger som nikkel, kobber og fosfor. Temperaturen er ikke høy nok i blesterovnene til å smelte jernet og det blir smidd og formet rett ut av ovnen. Dette gjør den kjemiske sammensetningen lite homogen og ulike deler av smijernet har ulik konsentrasjon av forurensinger. Egenskapene vil derfor være forskjellige i ulike deler av gjenstanden. Dette kan påvirke hvor korrosjonen oppstår først.

Konservering deles inn i ulike stadier etter utgraving. Det er konservering på utgravingsstedet, konservering i laboratoriet og langtidskonservering og vedlikehold. På utgravingsstedet utføres forebyggende konservering for å hindre at gjenstanden korroderer videre eller skades før den kan behandles på laboratoriet. På laboratoriet utføres aktiv konservering som innebærer fysiske endringer av gjenstanden med mål om å gjenopprette gjenstandens opprinnelige form og begrense videre korrosjon. De vanligste konserveringsmetodene som utføres er mekanisk konservering, elektrokjemisk konservering og kjemisk konservering. Langtidskonservering og vedlikehold er konservering på sikt som innebærer kontroll av miljø og omgivelser i kombinasjon med tidligere konservering, for å holde korrosjonshastigheten lav.

Mekanisk konservering går ut på å fjerne leire, jord og korrosjonsprodukter ved bruk av pinsett, børste eller sandblåsing, og brukes ofte i kombinasjon med kjemisk konservering. Utvasking av salter er en form for kjemisk konservering hvor gjenstanden plasseres i et bad med natriumhydroksid på høy temperatur for å vaske ut kloridet fra jernet og korrosjonsproduktene.

Åtte forsøk ble utført parallelt med en standard med ulike konsentrasjoner, temperaturer og antall bytter av bad. Fire prøver, to små og to større, ble brukt for hvert forsøk. Badet til standarden var 0,1 M NaOH med en temperatur på 60°C, og ble byttet en gang. Konsentrasjonene av NaOH som ble testet var 0,0125 M, 0,025 M, 0,05 M og 1 M, og badene var 60°C og ble byttet en gang. Temperaturene som ble testet var romtemperatur, 50°C og 70°C, og badene var på 0,1 M NaOH og ble byttet en gang. Forsøket på 70°C ble ikke gjennomført grunnet at varmeskapet ble satt på feil temperatur og prøvene ble ødelagt. For standarden og disse forsøkene ble kloridmålinger gjort etter 4 uker og 8 uker. Et forsøk ble gjennomført hvor badene ble byttet dobbelt så ofte, tre ganger til sammen. Badene var på 0,1 M NaOH og 60°C. For dette forsøket ble kloridmålinger gjort etter 2, 4, 6 og 8 uker. For alle prøvene ble utvaskingen avsluttet når kloridinnholdet i badet er lavere enn 0,000400 M.

Prøvene i bad på 1 M ga etter 4 uker og 8 uker veldig høye kloridmålinger for alle prøvene, og det ble fokusert på prøvene i badene på 0,1 M og lavere. Etter 4 uker hadde badene på 0,025 M og 0,1 M til de små prøvene høyst kloridinnhold. Badene med 0,05 M og 0,0125 hadde lavest. For de store prøvene hadde badene på 0,0125 høyst kloridinnhold, og badene på 0,025 hadde lavest. Etter 8 uker hadde badene på 0,0125 M og 0,1 M høyst kloridinnhold, og badene på 0,025 hadde lavest. For de store prøvene hadde badene på 0,0125 M høyst kloridinnhold, og badene på 0,025 M hadde lavest.

Etter 4 uker hadde badene på 21°C og 60°C høyest kloridinnhold for de små prøvene, og badene på 50°C hadde lavest. For de store prøvene hadde badene på 21°C høyest kloridinnhold, og badene på 50°C og 60°C hadde lavest. Etter 8 uker hadde badene på 21°C og 50°C for de små prøvene høyest kloridinnhold, og badene på 60°C hadde de laveste. For de store prøvene hadde badene på 50°C høyest kloridinnhold, og badene på 60°C hadde lavest.

Prøvene i badene som ble byttet oftere viste at den største forskjellen mellom kloridmålingene var mellom uke 2 og uke 4. Dette gjelder for små og store prøver.

Med mål om å redusere ressursbruk kan bad med konsentrasjon på 0,025 M benyttes, med samme grense for kloridinnhold på 0,000400 M. Konsentrasjonen 0,0125 M kan også være et alternativ, men da bør det vurderes å øke grensen for kloridinnhold. Dette kan bidra til å gjøre utvaskingen mindre tidkrevende. Badene på 60°C vasket ut nok klorider, men badet på 21°C kan være et alternativ da det også vasker ut mye mengder klorider. Det bør derimot gjøres flere forsøk på utvasking i romtemperatur. Å bytte bad oftere kan redusere konserveringstiden for små prøver, men på bekostning av ressursbruk. For å bekrefte om metodene ovenfor var effektive, burde alle prøvene ideelt testes i et korrosjonskammer for å avgjøre om korrosjonshastigheten er lav nok til at den over tid, i rett miljø, kan anses som neglisjerbar.

Abstract

Archaeological iron objects are key sources of information about the past. The conservation of archaeological iron is important for the preservation of cultural-historical memories and for learning and understanding the purpose of the object, its history and creation. Desalination is a common conservation method used to remove chloride from the surface layers of iron object, which would otherwise cause the surface to become active and increase the corrosion rate. This is a time consuming process that uses a lot of resources, and the purpose of this report is to reduce the time and resources needed for desalination.

Before excavation the objects are covered in soil. In this environment the surface of the iron is often active due to the pH of the soil and the presence of chloride, which further increases the corrosion rate. Because of this a thick layer of corrosion forms around the object. Over time this layer will reduce the access of reactants such as oxygen as a result of the low diffusion through the corrosion products, and so the corrosion rate is reduced.

The most common corrosion products on archaeological iron are magnetite, maghemite, goethite and akaganeite, and they form in separate layers around the iron core. The inner layer is magnetite which preserves the original geometry of the object well because it is little difference in volume between the iron and the corrosion product. It is relatively dense, but porous enough for ions to diffuse through. Because of this further corrosion happens on the surface of the magnetite layer. Here maghemite forms which is a meta stable corrosion product with a somewhat larger volume than the iron. It preserves less of the objects original surface and slowly transforms into goethite in wet environments. Goethite makes up the outer layer and is a porous iron oxyhydroxide that absorbs moisture and often contains pores and cracks. In chloride rich environments akaganeite can form in these pores and cracks and between the layers of magnetite and maghemite. This corrosion product is an iron oxyhydroxide that often contains Cl⁻ in its crystalline structure. Akaganeite and the other corrosion products can also contain chloride that has diffused into their surface layers.

Archaeological iron is wrought iron made in a blast furnace. In the blast furnace iron rich ore is reduced to iron with a carbon content of 0,035-0,1 wt% and slag. Usually it also contains other impurities like copper, nickel and phosphorus. The temperature in the furnace is not high enough to melt the iron, and instead it is forged and shaped right away. This makes the chemical composition heterogenous and different parts of the wrought iron have different concentrations of impurities. Its properties will therefore vary in parts of the object, and this can affect where corrosion occurs first.

Conservation is divided into different stages of conservation. On-site conservation, laboratory conservation and long-term conservation and control of the environment. On-site conservation is at type preventive conservation that is performed on the excavation site. The purpose is to prevent the object from corroding further or from getting damaged until it reaches the laboratory. On the laboratory active conservation is performed, which involves making physical changes to the object to restore its original form and prevent further corrosion. The most common types of conservation are mechanical conservation, electrochemical conservation and chemical conservation. Long-term conservation and control of the environment aims to control the environment in combination with previous conservation in order to maintain the low corrosion rate.

Mechanical conservation is used to remove clay, soil and corrosion products by using tweezers, brushes or sandblasting. It is often used in combination with chemical conservation. Desalination is a form of chemical conservation where the object is placed in a bath of sodium hydroxide at high temperatures which removes the chloride from the iron and the corrosion products.

Eight experiments were performed parallel to a standard with different concentrations, temperatures and number of bath changes. Four samples, two small and two large ones, were used in each experiment. The concentrations of NaOH that were tested were 0,0125 M, 0,025 M, 0,05 M and 1 M, and the baths were 60°C and changed once. The temperatures that were tested were room temperature, 50°C and 70°C, the baths were 0,1 M NaOH and changed once. The experiment at 70°C was not finished because the heating cabinet was set at the wrong temperature and the samples were ruined. For the standard and the eight experiments the chloride content was measured at 4 weeks and 8 weeks. One experiment was done where the baths were changed twice as often, three times in total. The baths were 0,1 M NaOH at 60°C. For this experiment the chloride content was measured at 2, 4, 6 and 8 weeks. For all the samples the desalination is finished when the chloride content is lower than 0,000400 M.

The samples in the bath of 1 M gave very high measurements of chloride content after both 4 weeks and 8 weeks, so the focus was on the concentrations of 0,1 M and lower. After 4 weeks the baths of 0,025 M and 0,1 M for the small samples had the highest concentration of chloride. The baths of 0,05 M and 0,0125 had the lowest. For the large samples the baths of 0,0125 M had the highest concentration, and the bath of 0,025 M the lowest. After 8 weeks the baths of 0,0125 M and 0,1 M for the small samples had the highest concentration of chloride. The baths of 0,025 had the lowest. For the large samples the baths of 0,0125 M had the highest concentration, and the bath of 0,025 M the lowest.

After 4 weeks the baths at 21°C and 60°C for the small samples had the highest concentration of chloride. The baths at 50°C had the lowest. For the large samples the baths at 21°C had the highest concentration, and the bath at 50°C and 60°C M the lowest. After 8 weeks the baths at 21°C and 50°C for the small samples had the highest concentration of chloride. The baths at 60°C had the lowest. For the large samples the baths at 50°C had the highest concentration, and the bath at 60°C the lowest.

The samples in the baths that were changed more often showed that the biggest differences in chloride measurements were between week 2 and week 4. This was the case for both small and large samples.

Aiming to reduce the usage of resources the bath of 0,025 M can be used, with the same limit for chloride content at 0,000400 M. The concentration of 0,0125 M could also be an option, but in that case increasing the limit for chloride content should be considered. This can help reduce the length of the desalination process. The baths at 60°C removed enough chloride, but the bath at 21°C could be an option because it removed a significant amount of chloride. Further research should however be conducted on desalination in room temperature. Changing baths more frequently can reduce the time it takes to conserve smaller objects, but involves increasing the use of resources. To confirm that any of the experiments were in fact successful all the samples should ideally be tested in a corrosion chamber to determine if the corrosion rate would be low enough over a longer period of time, in a given environment, and can be considered insignificant.

Innhold

| | |
|---|----|
| Forord | 3 |
| Sammendrag | 5 |
| Abstract | 7 |
| 1 Innledning..... | 11 |
| 2 Teori..... | 13 |
| 2.1 Korrosjon | 13 |
| 2.1.1 Pourbaix-diagramet til jern | 14 |
| 2.1.2 Reaksjonskinetikk for jern | 16 |
| 2.1.3 Korrosjon av jern i jord | 18 |
| 2.1.4 Korrosjonsprodukt på arkeologisk jern | 19 |
| 2.2 Arkeologisk jern..... | 22 |
| 2.2.1 Utvinning og forming av smijern | 22 |
| 2.2.2 Kjemisk sammensetning og egenskaper til smijern | 23 |
| 2.3 Konservering av arkeologiske gjenstander..... | 25 |
| 2.3.1 Stadier av konservering..... | 25 |
| 2.3.2 Konserveringsmetoder for arkeologisk jern..... | 27 |
| 2.2.2.1 Fjerning av korrosjonsprodukt ved sandblåsing..... | 27 |
| 2.2.2.2 Konservering av jern gjennom utvasking av salter..... | 28 |
| 3 Material og metode..... | 30 |
| 3.1 Material | 30 |
| 3.2 Metode | 30 |
| 4 Resultater | 33 |
| 4.1 Konsentrasjonsprofiler | 34 |
| 4.1.1 Konsentrasjonsprofiler etter 4 uker | 34 |
| 4.1.2 Konsentrasjonsprofiler etter 8 uker | 37 |
| 4.2 Temperaturprofil | 41 |
| 4.2.1 Temperaturprofil etter 4 uker | 41 |
| 4.2.2 Temperaturprofil etter 8 uker | 44 |
| 4.3 Tidsprofiler | 47 |
| 4.3.1 Tidsprofiler for standard..... | 47 |
| 4.3.2 Tidsprofil for forsøk 8 | 50 |
| 5 Diskusjon | 53 |
| 5.1 Korrosjonsprodukters påvirkning på konserveringen | 53 |
| 5.2 Effekten av pH, temperatur og bytte av bad på utvasking av salter | 54 |
| 5.2.1 Effekten av konsentrasjon og pH | 55 |

| | | |
|-------|-------------------------------------|----|
| 5.2.2 | Effekten av temperatur | 59 |
| 5.2.3 | Effekten av bytte av bad..... | 59 |
| 5.3 | Videre forsøk og undersøkelser..... | 60 |
| 6 | Konklusjon | 62 |
| | Vedlegg 1 | 65 |
| | Vedlegg 2 | 66 |
| | Vedlegg 3..... | 71 |

1 Innledning

Konservering av arkeologiske gjenstander har alltid vært viktig for å bevare kulturhistoriske minner. I tillegg bidrar det til å gi en større innsikt i gjenstandene med hensyn på alder, formål, utvinning og utforming, og hvilke teknologier og samfunnsnormer som regjerte under perioden gjenstandene kommer fra. Gode metoder for konservering av arkeologisk jern er spesielt viktig da jern tidlig var et lett tilgjengelig og mye brukt material. De tidligste funnene av jerngjenstander kommer fra Midtøsten og er fra 3000-2700 år fvt., og bruken av jern var blitt svært utbredt i Europa rundt 700 år fvt. [1]. Utfordringen med jern er at det lett korroderer, og arkeologiske gjenstander i jern er ofte svært korroderte om ikke helt mineraliserte. Som følge av dette er gode metoder for konservering svært viktig for å hindre videre korrosjon og for å best mulig bevare integriteten til objektet med hensyn på opprinnelig utseende og formål [2].

Det er utfordrende å fjerne klorider som har diffundert inn i jernets overflate og korrosjonsproduktene rundt fra arkeologiske gjenstander. Klorider øker korrosjonshastigheten, særlig når gjenstanden graves opp og utsettes for forholdene over bakken [3]. En av de vanligste metodene for konservering av arkeologisk jern er gjennom utvasking av salter. Gjenstanden plasseres i et bad med natriumhydroksid-løsning ved høy temperatur, og kloridet diffunderer ut i løsningen [4]. Dette er en svært tidkrevende metode som er avhengig av at badene byttes ut gjentatte ganger over en lengre periode før kloridinnholdet i jernet er så lavt at korrosjonshastigheten i luft kan anses som neglisjerbar. Diffusjon er sentralt for denne konserveringsmetoden, og har betydning for hvor tidkrevende- og resurskrevende prosessen er [4]. Hvordan kan konservering av arkeologisk jern gjennom utvasking av salter gjøres mer effektiv og mindre resurskrevende med hensyn på konsentrasjonen av natriumhydroksid, temperaturen til badet og antall bytter av bad?

Det skal foretas undersøkelser med mål om å forbedre dagens metode for utvasking. Totalt er åtte forsøk utført parallelt med en standard, som tilsvarer metoden som benyttes i dag med hensyn på konsentrasjonen av NaOH, temperatur og bytte av bad. Formålet er å øke diffusjonen i badene for å minske tiden konserveringen tar, eller gjøre at prosessen krever mindre natriumhydroksid eller varme uten at det går utover tiden. Korrosjon og korrosjonsprodukter, egenskapene til arkeologisk jern og konserveringsmetoder vil være sentralt når resultatene skal sammenlignes.

2 Teori

2.1 Korrosjon

Korrosjon er degradering eller nedbryting av et metall ved oksidasjon. Oksidasjon skjer gjennom elektrokjemiske reaksjoner og defineres ofte som tap av elektroner [5]. Når metallet oksideres øker oksidasjonstallet. Metallionet som dannes fra oksidasjon kan danne korrosjonsprodukter. Hydrogen eller oksygen blir ofte redusert, og tilgangen på, og konsentrasjonen, av disse vil være med på å avgjøre om korrosjon kan oppstå, og påvirke korrosjonshastigheten [3].

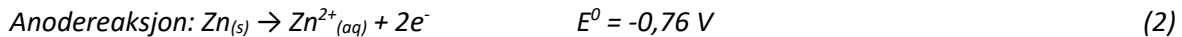
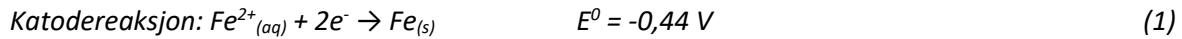
Standard reduksjonspotensiale, E^0 , av et metall er et mål hvor lett det tar til seg elektroner, og sier noe om dets tendens til å oksidere. Hvis et metall plasseres i en elektrolytt uten noe av metallens ioner i, vil det på metalloverflaten naturlig innstilles en likevekt mellom metall og oppløste metallioner. Dette gjør at bulk materialet får en noe negativ ladning, og elektrolytten en noe positiv ladning. Jo høyere konsentrasjon av løste metallioner ved likevekt jo mer negativt ladd er metallet. Standard reduksjonspotensial er en relativ verdi som beskriver denne ladningen. Her kobles metallet det ønskes potensialet på opp mot en referanseelektrode, ofte en hydrogenelektrode, ved standard betingelser. Det betyr 25°C og løsninger med konsentrasjon på 1 M. Hydrogen, eller hydrogenreaksjonen, antas å ha 0 V i potensial og dermed vil spenningen som leses av på voltmeteret være standard reduksjonspotensial for metallet [5].

Metaller med negativt standard reduksjonspotensial vil ha lettere for å gi fra seg elektroner enn hydrogensiden av systemet, og elektronene som frigjøres ved oppløsning av metallioner vil gå gjennom kretsen og bidra til reduksjon av H^+ -ioner. Disse metallene er dermed gode reduksjonsmiddel og har lettere for å oksideres. Metaller med positivt potensial vil ha lettere for å motta elektroner. Generelt betyr det at det trengs en positiv tilførsel av energi for at metallet skal løse seg opp og det har vanskeligere for å oksidere ved standard betingelser. Metallene med de høyeste standard reduksjonspotensialene er edle metaller som for eksempel gull. Det er standard reduksjonspotensial som gir opphav til spenningsrekka, som det er vist et utsnitt fra i Tabell 1 [3] [6].

Tabell 1: Eksempler på halvreaksjoner og tilhørende standard reduksjonspotensial, E^0 , i volt [3].

| Elektrodereaksjon | Standard reduksjonspotensial E^0 [V] |
|-----------------------------|--|
| $Au^{3+} + 3e^- = Au$ | 1,50 |
| $Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$ | 1,36 |
| $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$ | 1,23 |
| $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ | 0,77 |
| $Cu^{2+} + 2e^- = Cu$ | 0,22 |
| $2H^+ + 2e^- = H_2$ | 0 |
| $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$ | -0,25 |
| $Fe^{2+} + 2e^- = Fe$ | -0,44 |
| $Zn^{2+} + 2e^- = Zn$ | -0,76 |
| $Al^{3+} + 3e^- = Al$ | -1,66 |

Spenningsrekka angir standard reduksjonspotensialet som gir en oversikt over reduksjonspotensialene til ulike rene stoffer og molekyler. Basert på spenningsrekka er det mulig å avgjøre hvilke materialer som vil bli katode og anode i et elektrokjemisk system, ved standard betingelser. Tabell 1 viser at i et system bestående av jern og sink, vil sinken oksideres da det har det laveste potensialet og størst tendens til å gi fra seg elektroner. Sinken blir katode og jernet blir anode, som vist i Ligning 1 til Ligning 3 nedenfor.



Cellespenningen, E^0_{celle} , er den totale spenningen til den elektrokjemiske cella, og kan regnes ut ved ligning 4, som igjen kan brukes for å bekrefte at sink vil korrodere i systemet ovenfor [7].

$$E^0_{\text{celle}} = E^0_{\text{katode}} - (-E^0_{\text{anode}}) = -0,44 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 0,32 \text{ V} > 0 \text{ V} \quad (4)$$

I et system med jern og gull vil dermed jern bli anode og korrodere, mens katodereaksjonen vil skje på gulloverflaten [5]. Det betyr at anodematerialet vil korrodere når cellespenningen er større enn 0 V.

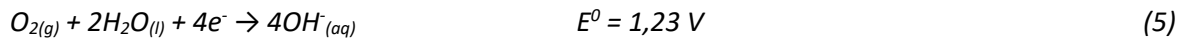
Spenningsrekka gir en oversikt over metallers tendens til å korrodere i metallisk kontakt med andre metaller eller stoffer, og gir til en viss grad informasjon om katode- og anodereaksjoner som vil oppstå. Dette med hensyn til standard betingelser og andre miljø tas ikke i betraktning. Temperatur, potensial, type elektrolytt, konsentrasjon av elektrolytt og andre ioner, pH, tilgang til oksygen og metallisk kontakt vil ha stor innvirkning på om korrosjon vil oppstå, og på oksidasjonskinetikk [6] [5].

2.1.1 Pourbaix-diagramet til jern

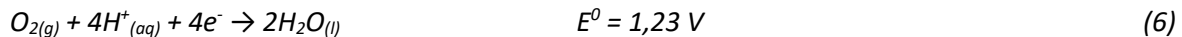
Et pourbaix-diagram kan benyttes for å avgjøre om et metall vil korrodere basert på potensial og pH. Det viser de ulike kjemiske og elektrokjemiske reaksjonene et metall kan utsettes for avhengig av potensial og pH, ved en gitt temperatur og miljø. Diagrammet viser linjer som tilsvarer likevektspotensialet mellom de ulike oksidasjonsreaksjonene til metallet som funksjon av pH. Områdene avgrenset av disse linjene viser i utgangspunktet ved hvilke potensial og pH metallet er immunt, aktivt og passivt. Når metallet er immunt, er det stabilt og vil ikke oppleve korrosjon da det immune området ligger under det laveste likevektspotensialet. Her er potensialene så lave at metallet er på redusert form og halvreaksjonen forskyves i retningen metallioner går til metall. Dermed er $E^0_{\text{celle}} < 0 \text{ V}$. Aktive områder inntreffer ved potensialer over likevektsgrensen for en gitt elektrokjemisk likevekt. Potensialer over likevektspotensialet medfører at metallet vil løse flere metallioner for å gjenopprette likevekten, og metalloverflaten blir dermed aktiv og vil korrodere. Cellespenningen er altså større enn 0 V. I passive områder vil metalloverflaten dekkes av en passivfilm som er stabil og kjemisk inert, og hindrer metallet i å utsettes for videre korrosjon da det i mange tilfeller har lav ioneledningsevne eller elektrisk ledningsevne. Sammensetning på passivfilmen vil være avhengig av miljøet rundt, type elektrolytt, konsentrasjon og tilgang på oksygen. Passive metaller vil fremdeles kunne gjennomgå lokal korrosjon [7] [3].

Ved korrosjon er det et metall som utgjør anoden. Katoden vil derimot variere avhengig av stoffene som er tilgjengelig. I oksygenrike elektrolytter er hovedsakelig reduksjon av oppløst oksygen dominerende katodereaksjon, men ved pH lavere enn 3 vil hydrogenutvikling ha innvirkning på korrosjon og korrosjonshastighet. De vanligste katodereaksjonene og tilhørende standard reduksjonspotensial vises i Ligning 5 til Ligning 7.

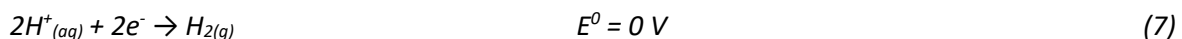
Reduksjon av oksygen i nøytralt/basisk miljø:



Reduksjon av oksygen i surt miljø:

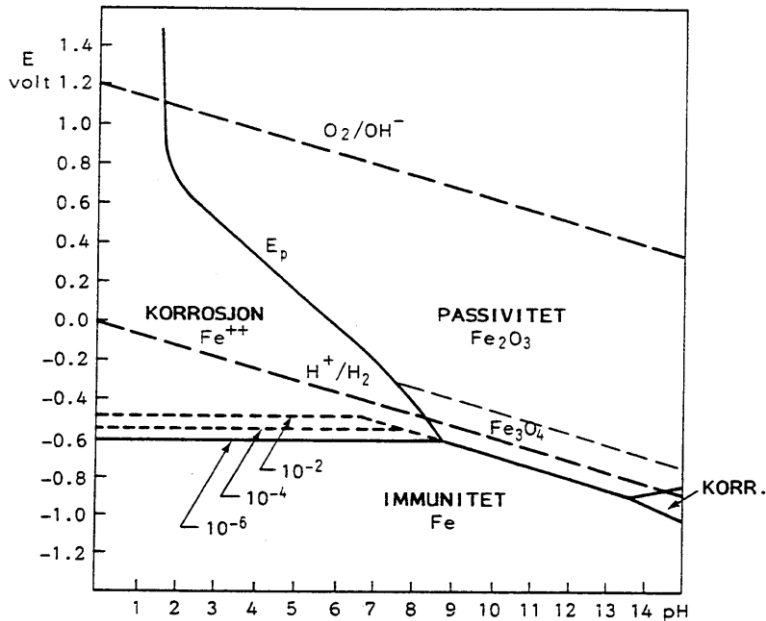


Reduksjon av hydrogen:



Potensiallinjene til disse katodereaksjonene er gitt som funksjon av pH, i Pourbaix-diagram for metaller. Her er oksygenlinjen øverst da det har et positivt standard reduksjonspotensial som betyr at det lett reduseres, og er et svært sterkt oksidasjonsmiddel. Hydrogenlinjen er lavere, med et standard reduksjonspotensial på 0 V, og er en katodereaksjon som vil ha større betydning ved stor nok tilgang på H⁺-ioner, altså ved lav pH. Hvis et aktivt område ved en gitt pH er under hydrogenlinjen vil metallet kunne korrodere med hydrogenutvikling som katodereaksjon. Hvis et aktivt område ved en gitt pH ligger under oksygenlinjen vil også metallet korrodere, med reduksjon av oksygen som katodereaksjon. I tilfeller hvor et aktivt område befinner seg under begge linjene ved en gitt pH, vil reaksjonen ha to konkurrerende katodereaksjoner. Ved pH lavere enn 3 er det derimot vanlig se bort i fra hydrogenutvikling som katodereaksjon da effekten vil være neglisjerbar sammenlignet med reduksjon av oksygen. Dette vil ha en innvirkning på oksidasjonskinetikken. Et Pourbaix-diagram angir bare tilstanden til et metall, avhengig av potensial og pH, for en gitt elektrolytt og temperatur. Ulike elektrolytter og temperaturer vil kunne gi ulike diagram [3].

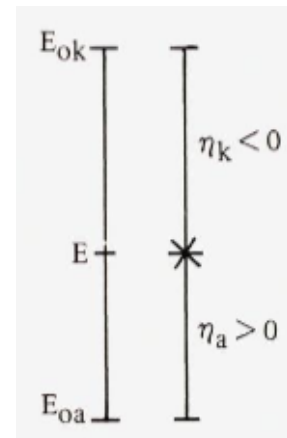
Pourbaix-diagrammet til jern angir at metallet er aktivt rundt pH 0 til 9 og pH 12 til 14, hvor det vil ha to katodereaksjoner for pH mindre enn 3, gitt at også oksygen er tilgjengelig, som vist i Figur 1 [7]. Dette gjelder for jern i vann ved 25°C og alle stoffer er i standard tilstand i unntak av konsentrasjonen av H⁺ og OH⁻, som er med på å regulere pH. Konsentrasjonen av oppløste metallioner vil også ha innvirkning på reduksjonspotensialet da det vil endre likevekten. I Pourbaix-diagram er det vanlig å tegne inn reduksjonspotensialet for en konsentrasjon av metallioner på 10⁻⁶, da dette er den laveste konsentrasjonen det kan forventes betydelig korrosjon ved [3]. Figur 1 viser hvordan reduksjonspotensialet for Ligning 1 endres avhengig av konsentrasjonen av oppløst Fe²⁺, da spesifikt konsentrasjonene 10⁻², 10⁻⁴ og 10⁻⁶ [7]. Her vil reduksjonspotensialet minke jo lavere konsentrasjonen av Fe²⁺ er, da metallet må løse flere ioner for å for å oppnå likevekt, og bulkmetallet blir dermed mer negativt. Det finnes også Pourbaix-diagram som oppgir jerns tilstander i andre løsninger og temperaturer [6].



Figur 1: Pourbaix-diagram for jern i vann ved 25°C.

2.1.2 Reaksjonskinetikk for jern

Pourbaix-diagram angir ikke korrosjonshastighet, kun om det er mulig for korrosjon å oppstå ved en gitt pH og potensial. Reaksjonskinetikk benyttes for å avgjøre korrosjonshastigheten til et metall i et gitt miljø, og påvirkes av flere faktorer. I tilfeller hvor det oppstår korrosjon er potensialene til begge elektrodereaksjonene utenfor likevekt. Dette medfører at reduksjonspotensialet også er forskjøvet for anode- og katodereaksjon. En netto strøm går gjennom systemet fra anode til katode, i motsetning til likevekt når netto strøm er lik 0. Katodepotensialet vil dermed minke og anodepotensialet øke til et felles korrosjonspotensial hvor tilførselen av elektroder fra anoden tilsvarer forbruket på katoden. Denne forskyvningen i potensial kalles polarisering. Overspenning er her et mål på polariseringen, og angir forskjellen mellom reduksjonspotensial for katode og anode og korrosjonspotensial, og illustreres av Figur 2. Både ved likevekt og utenfor likevekten blir elektroner utvekslet mellom katode og anode, og en strøm går mellom elektrodene. Denne strømmen kalles utvekslingsstrøm, i_0 , eller utveklingsstrømtetthet, i_0 , som tilsvarer utvekslingsstrøm per areal. Utveklingsstrømtettheten er en svært sentral verdi i forbindelse med reaksjonshastighet, og påvirkes av temperatur, konsentrasjoner, elektrodereaksjon og elektrodemateriale.



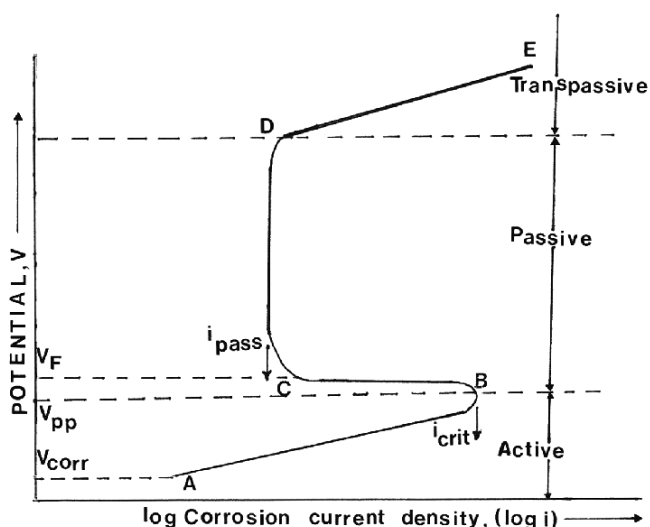
Figur 2: Illustrasjon av polarisering av elektroder, hvor E_0k og E_0a er standard reduksjonspotensial til henholdsvis katode og anode, E er korrosjonspotensial og η_a og η_k er henholdsvis anodisk- og katodisk overspenning [3].

Det fins hovedsakelig to faktorer som avgjør overspenningen, aktiveringspolarisasjon og konsentrasjonspolarisasjon. Aktiveringspolarisasjon er overspenningen som skal til for å overvinne motstanden mot reaksjonene i fasegrensen, som er grensen mellom metall og elektrolytt. For at atomer og ioner skal kunne endre tilstand må en viss energi tilføres i form av overspenning. Tilstandsendingen som krever mest energi vil være det hastighetsbestemmende trinnet for hvor høy overspenning som kreves. Det er oftest transport av elektron eller ion i fasegrensen som avgjør

hastigheten, men det kan også være dannelsen av et produkt som for eksempel korrosjonsprodukt. Jo lavere overspenning som kreves, jo raskere oppnår elektrodene et felles korrosjonspotensial. Aktiveringspolarisasjon er i stor grad avhengig av temperatur. Prosessen aktiveres raskere ved høyere temperaturer da den termiske energien bidrar til å overvinne energibarrierer i forbindelse med overspenningen, som for eksempel frigjøring og bevegelse av elektroner og ioner.

Konsentrasjonspolarisasjon er avhengig av tilførselen av reaktanter, og til en viss grad transport av produkter. Som oftest avgjør katodereaksjonen korrosjonshastigheten og her er oksygenreaksjonen den mest relevante. Tilgangen på oksygen vil dermed være svært avgjørende for korrosjonshastighet. I oksygenrike miljø antas det at alt oksygen i elektrolytten ved fasegrensen forbrukes umiddelbart. Konsentrasjonen av oksygen regnes dermed som null ved grensen som medfører høyest mulig diffusjonshastighet fra områder i elektrolytten med bulkkonsentrasjon. Bulkkonsentrasjon tilsvarer konsentrasjonen av oksygen ved overflaten av elektrolytten hvor den kommer i kontakt med luft, eller områder i elektrolytten hvor konsentrasjonen av oksygen er tilnærmet upåvirket av miljø og eventuelle reaksjoner rundt. Dette er den høyeste tilførselen av oksygen som er mulig, og det vil dermed ikke oppnås en høyere utvekslingsstrømtetthet enn ved maksimal oksygentilførsel. Denne grensen kalles grensestrømtetthet og vil i stor grad avgjøre korrosjonshastigheten for jern. I sure miljø kan den bli noe høyere da hydrogenreaksjonen vil bidra til en viss grad i å øke strømtettheten utover grensestrømtettheten [3].

Polariseringskurver viser potensial som funksjon av strømtetthet for et metall og tilhørende katodereaksjoner. Dette gjelder ved konstant pH og temperatur. Kurven kan brukes til å finne avgjøre ved hvilket potensial strømtettheten til anodereaksjonen er lik strømtettheten til katodereaksjon. Dette vil utgjøre korrosjonspotensialet, E_{korrr} , og korrosjonshastighet, i_{korrr} [3]. I tilfeller hvor det er ønskelig å vite metallens oppførsel i et miljø hvor det vanligvis er passivt, benyttes ofte den anodiske polariseringskurven for metallet i dette miljøet. Den anodiske polariseringskurven er kurven til metallet. En typisk polariseringskurve for et passivt material er vist i Figur 3. Figuren tilsvarer også den passive og aktive oppførselen til jern. Miljø hvor jern passiveres inneholder reaktanter som bidrar til dannelsen av stabile korrosjonsprodukt. Dette skjer gjerne ved høyere potensial hvor mengden jernioner som løses er høy slik at hele overflaten dekkes av et tett og stabilt produkt. Jern er hovedsakelig passivt ved nøytral og høy pH (7-12), da potensialet øker ved tilgangen på OH^- og videre danner en stabil passivfilm. Ved disse potensialene er strømtettheten så lav at korrosjonshastigheten antas å være tilnærmet lik 0 [8].



Figur 3: Eksempel på anodisk polariseringskurve for passivering av et metall [8].

I miljø hvor et metall er passivt kan derimot potensialet økes videre og metallet går over i et transpassivt område hvor strømtettheten vil øke, som vist i Figur 3. Dette skjer ved veldig høye potensialer og er årsaken til at jern i mange tilfeller utsettes for korrosjon ved pH-verdier hvor overflaten i utgangspunktet skulle vært passiv. En slik potensialøkning skyldes i mange tilfeller andre ioner tilgjengelig i miljøet rundt. Jern påvirkes derfor svært av kloridholdige miljø. Med klorid menes kloridioner, altså Cl^- . Anionene bidrar til å øke jernets potensial opp i det transpassive området [3] [7]. De negativt ladde ionene tiltrekkes av de positive metallionene som sendes ut ved metalloverflaten, og diffunderer mot området for å utligne ladningsforskjellene. Hvis overflaten i utgangspunktet er passiv vil kloridionene medføre at flere metallioner sendes ut, og potensialet til metallet øker og går over i det aktive området. Hvis overflaten allerede er aktivt, kan videre økning i potensial medføre metallioner med andre oksidasjonstall. For aktivt jern omgitt av klorider vil Fe^{2+} oksideres videre til Fe^{3+} for å forsøke å utligne potensialet. Dette vil videre tiltrekke mer klorid som kan forsterke prosessen [2]. Kloridet hindrer da en stabil passivfilm i å dannes på overflaten, selv ved en pH hvor metallet egentlig er passivt. I stedet danner det seg et lite tett og ustabil rustbelegg, som ikke vil hindre videre korrosjon [3] [7].

2.1.3 Korrosjon av jern i jord

Arkeologisk jern ligger nedgravd i jord før utgraving, og nedbryting av slike gjenstander vil være avhengig av korrosjonsmekanismene i dette miljøet. Korrosjonshastigheten er hovedsakelig lavere i jord enn i luft. Dette er på grunn av tilførsel av oksygen og oppførselen til korrosjonsproduktene i de ulike miljøene. I jord vil pH, tilgang på oksygen og andre ioner ha stor innvirkning på korrosjon og korrosjonshastighet. For de fleste jordtyper er pH 3-9 vanligst [9]. pH 3 gjelder hovedsakelig myrjord og andre områder oversvømt med stillestående vann store deler av året. I fuktige strøk er jord i utgangspunktet svakt sur til nøytral, med en pH på mellom 4 og 6 [9] [10]. Dermed vil hydrogenutvikling som katodereaksjon i de fleste tilfeller være så lav at den ikke har betydelig effekt på korrosjonshastigheten til jern. Reduksjon av oksygen vil derfor dominere som katodereaksjon. Arkeologiske jern ligger ofte nedgravd i våt jord, med noe tilgang på oksygen gjennom diffusjon [2].

Temperatur og tid vil å ha en viss innvirkning på korrosjon. Temperaturen vil påvirke diffusjonshastigheten av både reaktanter og produkter til og fra fasegrensene, og da tilførselen av oksygen sentralt. Diffusjonskoeffisienten, D , gitt i m^2/s , er temperaturavhengig og kan beregnes fra Ligning 8:

$$D = D_0 \cdot e^{\left(-\frac{Q_d}{RT}\right)} \quad (8)$$

Hvor D_0 er en materialavhengig og temperaturuavhengig konstant gitt i m^2/s , Q_d er aktiveringsenergi for diffusjonen gitt i J/mol , R er gasskonstanten gitt i $\text{J/K}^*\text{mol}$ og T er temperatur i kelvin. Ved høye temperaturer vil diffusjonen av stoffer og ioner øke [11].

Grensestrømtettheten, i_g gitt i A/m^2 , som bestemmes av tilgangen til oksygen er videre avhengig av diffusjon som vist i Ligning 9:

$$i_g = DzF \frac{C_B}{\delta} \quad (9)$$

Hvor F er Faradays konstant som C/mol , z er antall elektroner som overføres ved reduksjon av oksygen gitt i C , C_B er bulkkonsentrasjonen av oksygen gitt i mol/liter og δ er tykkelsen på avstanden mellom områder med bulkkonsentrasjon i meter [3].

Ligningene knytter grensestrømtetthet, og dermed korrosjonshastighet, direkte til diffusjon av for eksempel oksygen. Temperaturen i jorda vil variere med dybde og årstid, men vil bli mindre påvirket av miljøet over bakken dypere ned i grunnen [9]. Tid har også innvirkning på diffusjon, men mest med hensyn på korrosjonsproduktprodukter i forbindelse med faseendringer. Typen korrosjonsprodukt og dets ulike egenskaper vil påvirke videre korrosjon, og fører i mange tilfeller til at korrosjonshastigheten over tid minker [12]. Dette gjør at i noen tilfeller finnes gjenstander av arkeologisk jern som er godt bevart. Oksygentilførsel, temperatur og tid har stor betydning for korrosjonshastighet og eventuelle korrosjonsprodukter, men andre ioner til stede vil også kunne påvirke jernet.

Konsentrasjonen av andre ioner i jorda vil ha en sterk innvirkning på korrosjon av jern, da det kan påvirke jernets potensiale. I de fleste tilfeller inneholder jord relativt høye konsentrasjoner av klorider. Dette gir i mange tilfeller økt korrosjonshastighet, selv i tilfeller hvor jernet ville vært passivt. Grunnet den positive ladningen til metallionene ved metalloverflaten vil klorid trekkes inn mot overflaten for å balansere ladningsforskjellene. I jordforhold hvor jern i utgangspunktet er aktivt har tilgang på klorider hovedsakelig to effekter. Det vil øke potensialet til jernet slik at Fe^{2+} som løses opp fra jernet oksideres til Fe^{3+} , og det vil kunne reagere med jernionene og danne jernklorid, FeCl_2 , som er svært surt [2] [13].

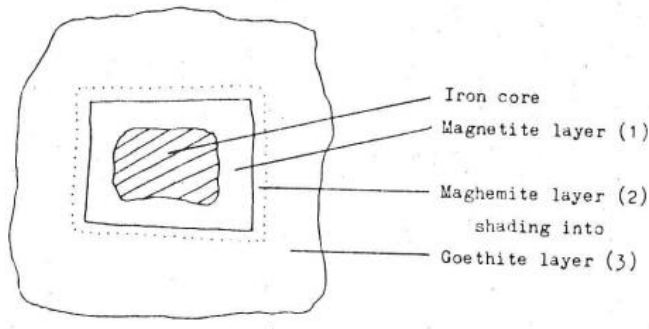
2.1.4 Korrosjonsprodukt på arkeologisk jern

Korrosjonsprodukt oppstår som følge av de elektrokjemiske reaksjonene på overflaten av metallet. Kjemisk sammensetning, struktur og egenskaper til korrosjonsproduktet er avhengig av miljø, tid og stabilitet [2]. Kjemisk sammensetning blir i stor grad påvirket av type elektrolytt og elektrolyttens konsentrasjon, samt konsentrasjonen av andre ioner til stede. Korrosjonsprodukt som umiddelbart dannes under oksidasjonen av metallet er ikke nødvendigvis stabile. I mange tilfeller vil de gjennom diffusjon endres til et endelig produkt, stabilt for gjeldende miljø og temperatur, noe som videre er en tidsavhengig prosess [14]. Flere produkt kan være stabile i et miljø. Temperatur har en betydning en for hvilke kjemiske og elektrokjemiske reaksjoner som kan skje i fasegrensen og på diffusjon [3]. For arkeologisk jern er det en forutsetning at miljø og tid har hatt stor betydning for hvilke korrosjonsprodukt som dannes. I sammenheng med konservering av arkeologiske gjenstander kan det ofte antas at stabile tilstander for korrosjonsproduktene, i gitt miljø, i stor grad er oppnådd. Det vil dermed være mulig å gjenkjenne korrosjonsprodukter og lagvis struktur som trender hos arkeologiske objekter [2].

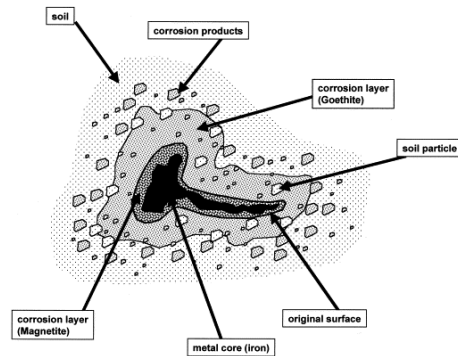
Arkeologiske gjenstander av jern har ofte tre karakteristiske lag med korrosjonsprodukt. Innkapslet i korrosjonsproduktene er jernet, uberørt av miljøet utenfor grunnet disse lagene. Dette skyldes at det innerste laget er relativt tett, men leder metallioner slik at jernkjernen kan korrodere videre. I noen tilfeller er hele objektet mineralisert, det vil si korrodert, men ofte vil det fremdeles ha en kjerne av jern helt innerst, som til en viss grad tilsvarer gjenstandens opprinnelige form [12]. I begynnelsen av korrosjonsprosessen foregår både katode- og anodereaksjon på overflaten av jernet. Etter hvert som korrosjonsprodukt dannes vil halvreaksjonene være lokalisert på ulike steder av gjenstanden, anodereaksjonen vil være på eller nær jernoverflaten og katodereaksjonen vil skje ytterst på gjenstanden hvor konsentrasjonen av oksygen er høyest. Dermed vil elektrisk- og ionisk ledningsevne være viktig for videre korrosjon [2]. Det første laget med korrosjonsprodukt som ofte finnes på arkeologisk jern består av magnetitt (Fe_3O_4). Magnetitt har en mørk grå farge og utgjør et tynt lag oppå kjernen som bevarer den originale formen godt. Dette skyldes at laget ofte er tynt, stabilt og lite utsatt for miljøet rundt fordi det dekkes til av videre to lag. Magnetitt er i stor grad koherent med underlaget, men hindrer derimot ikke videre korrosjon av jernet da det er elektrisk og ionisk ledende. Det bidrar derimot til å senke korrosjonshastigheten. Lag to består av magemitt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), og det er

ofte et tydelig skille mellom magnetitt og goethitt. Dette korrosjonsproduktet er mindre koherent med underlaget, har en tydelig mørk brunfarge og er mer porøst. Laget er relativt tynt og har en glidende overgang inn i lag tre som består av goethitt ($\alpha\text{-FeO(OH)}$). Dette er et rødbrunt lag med korrosjonsprodukt med andre egenskaper enn de to første lagene. En omtrentlig oversikt over korrosjonsproduktene på arkeologisk jern er vist i Figur 4 og

Figur 5 [12].

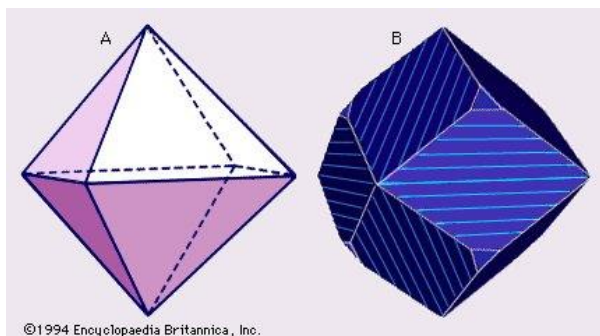


Figur 4: Skissen av et tverrsnitt til en arkeologisk gjenstand og de ulike lagene med korrosjonsprodukt [12].



Figur 5: Skisse av et tverrsnitt til en nagle som viser hvordan ulike korrosjonsprodukter gjenspeiler opprinnelig form [15].

Magnetitt (Fe_3O_4) er stabilt i de fleste miljø. Det er en halvleder og bidrar dermed til transport av elektroner fra anode til katode, og korrosjonsproduktet er porøst nok til at transport av ioner mulig. Videre korrosjon skjer dermed ofte på magnetittoverflaten da metallioner diffunderer gjennom produktet. Dette gir blant annet kortere veg mellom katode og anode i tilfeller hvor lagene med korrosjonsprodukt er svært tykke. Derimot regnes det ikke som et uønsket utfall i forbindelse med konservering da det senker korrosjonshastigheten betraktelig hvis klorider i overflaten fjernes ved for eksempel utvasking. Det er lite økning i volum fra jern til jernoksidet, som fører til at magnetittlaget bevarer formen og strukturen under godt. Tykkere og raskere formerte lag med magnetitt er ofte gunstig da de er tettere og leder ioner, som klorider, dårligere [2]. Magnetitt er også magnetisk. Mineralen har ofte oktaedrisk krystallstruktur eller modifisert oktaedrisk krystallstruktur med dodekaedriske flater. Denne strukturen består av oksygenatomer på flatene i en tilnærmet flatesentrert kubisk struktur [13]. Ved romtemperatur okkuperer Fe^{2+} og halvparten av det dannede Fe^{3+} oktaedriske posisjoner, tilsvarende hjørnene vist i Figur 6. Det resterende Fe^{3+} har tetraedriske posisjoner. Over lengre tid og under spesielle forhold vil magnetitt kunne omdannes til hematitt som ansees som enda mer stabil [2]. Det er innholdet av Fe^{2+} som gjør at magnetitt eventuelt kan omdannes til hematitt, hvor alle jernionene er oksidert til Fe^{3+} [16] [17]. Krystallstruktur til magnetitt inneholder som oftest ikke klorider i selve strukturen, og ionene vil heller diffundere gjennom [2].



Figur 6: Vanlige krystallformer for magnetitt [13].

Magemitt ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) er en metastabil tilstand mellom magnetitt og hematitt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hvor i teorien alle jernionene er oksidert til Fe^{3+} , uten å ha oppnådd strukturen som er mest egnet for den kjemiske sammensetningen. Magemitt er en form for oksidert magnetitt [18]. Det er også magnetisk, men ikke elektrisk ledende. Derimot har den en tilsvarende krystallstruktur til magnetitt, hvor Fe^{3+} erstatter Fe^{2+} og elektronøytraliteten opprettholdes ved kationvakanser. Disse vakansene kan være uordnet, delvis ordnet eller helt ordnet [16] [17]. Magemitt har et noe større volum enn magnetitt, og vil i tillegg kunne absorbere vann, da det er relativt porøst, som medfører at den vil utvide seg i kontakt med fukt. Som følge av dette er magnetitt lite koherent med underlaget, og det er ofte en brå overgang mellom disse lagene. Utvidelsen i fukt fører ofte til videre oppsprekking av korrosjonsproduktet som fører til at elektrolytten, ofte vann, kan trekke inn helt ned mot magnetittlaget. Dermed er det ikke avhengig av å være elektrisk ledende for at katodereaksjonen skal kunne fortsette på overflaten av det ytterste laget mens anodereaksjonen skjer innerst ved magnetitt- og jernoverflaten, da elektrolytten står for transport av elektroner [2]. Selv om den endelige stabile formen av magemitt er hematitt, vil det i jord favorisere goethitt som endelig stabilt produkt [18].

Goethitt ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) tilhører en gruppe jernhydroksider hvor akagnitt ($\beta\text{-FeO(OH)}$) og lepidokrositt ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) også er korrosjonsprodukter regelmessig funnet på arkeologisk jern. Goethitt er derimot det mest stabile produktet av disse jernhydroksidene, og dermed mest vanlig å finne på jern som har korrodert i jord over lengre tid. For disse er alle jernionene også oksidert til Fe^{3+} slik som for magemitt, men har her reagert med vann og dannet et hydroksid i stedet for å sakte omdannes til hematitt [2]. Omtrent 80-90% av goethitt er Fe_2O_3 og 10-20% er vann. Hvis goethitt dehydreres, vil det derimot danne hematitt. Den langsomme overgangen fra lag to (magemitt) til lag tre (goethitt) skyldes mengden elektrolytt som befinner seg i korrosjonslagene, og dermed er dette med på å avgjøre mengden magemitt [19]. Goethitt er ikke magnetisk eller elektrisk ledende, men har et svært stort volum sammenlignet med jern, fordi det er svært porøst og trekker til seg vann i fuktige miljøer. Dette medfører ofte at det trekker seg sammen og danner større sprekker når det tørkes (ikke dehydreres). Goethittlaget har dermed lett for å flake av og blottlegge noe av magnetitten under [12]. Det store volumet og flakete overflate fører til at lite av overflatens originale form bevares i dette korrosjonsproduktet og det er derfor vanlig å fjerne under konservering. Goethitt er også i stand til å absorbere små mengder klorid i overflaten, og vil på denne måten kunne bidra til videre korrosjon hvis ikke behandlet. I tillegg kan det inneholde større porer med andre korrosjonsprodukter som for eksempel akagnitt [2].

I forbindelse med goethittdannelse er akagnitt et vanlig overgangsprodukt, før den stabile strukturen oppnås. Det er et lyst rødoransje pulver bestående av små akagnittkrystaller. Disse krystallene befinner seg ofte i overgangen mellom magemitt eller goethitt og magnetitt, og er kjent for et stort volum som ofte bidrar til oppsprekking og løsriving av de øvre lagene [4] [12]. Akagnitt er et jernhydroksid som ofte inneholder anioner som klorid i krystallstrukturen. For arkeologisk jern estimeres det at akagnitt inneholder omtrent 2-7 mol% klorid. Korrosjonsproduktet kan dermed anses som en lagringsplass for klorider som frigjøres ved overgangen til goethitt. Akagnitt er derimot avhengig av pH og vil ikke dannes ved pH høyere enn 6 [2].

2.2 Arkeologisk jern

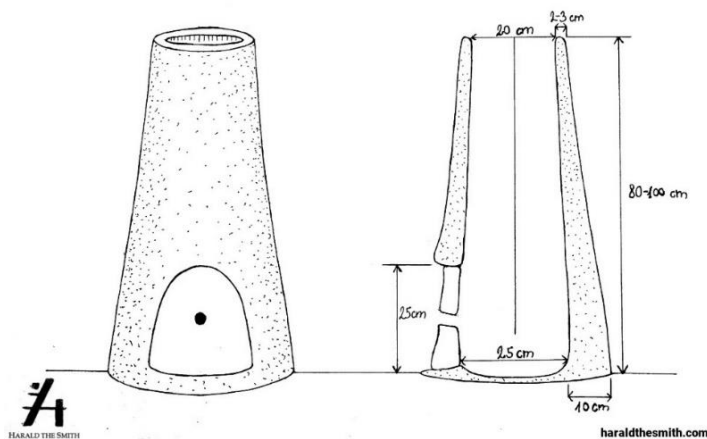
Arkeologisk jern refererer til smijern som i Europa kan dateres tilbake tidligst til mellom 700 år fvt. I Norden kommer de eldste smijernsfunnene fra omtrent 500 år fvt [1]. Smijern er oftest fremstilt ved bruk av en blesteroavn, en prosess som dominerte jernutvinningen i Europa frem til masovnen ble introdusert på 1300-tallet [20] [21]. Jern hadde flere nyttige egenskaper i tillegg til større tilgang og utbredelse i Europa enn for eksempel kobber og nikkel, som gjorde det til en attraktiv industri. Det har blitt brukt til smiing av våpen, pyntegjenstander, nødvendige redskaper og utstyr. Som følge av dette er det meste av jerngjenstander gravd opp fra disse tidsperiodene en form for smijern [22].

2.2.1 Utvinning og forming av smijern

Smijern har blitt utvunnet i lukkede ildsted og blesteroavner, hvor de senere jernvinnene har vært mest effektive i forbindelse med utnyttning av jernmalmen [22]. En blesteroavn kan ha varierende størrelse, og er helt åpen øverst og nederst i en av sidene som vist i Figur 7. Under selve utvinningsprosessen dekkes åpningen i siden til med et lokk med hull. I noen tilfeller vil lokket være helt tett, med et ekstra mindre hull i siden av ovnen [20]. Ved utvinningen varmes røstet myrmalm, som inneholder mye jern, og reduseres med bruk av karbon som reduksjonsmiddel. Tre og trekull legges i bunnen av blesteroavnen og tenes på. Den nederste åpningen tettes igjen og en blåsebelg blir brukt til å øke temperatur, og slipper enten til fra et hull i lokket eller i selve ovnen. Når temperaturen er høy nok mates malm og kull inn fra toppen lagvis. I de øvre nivåene vil all fuktighet i lufta fjernes etter som gassen og røyken som stiger opp fra bunnen når om lag 500°C. Det medfører at når jernet passerer dette sjiktet, vil alle jernkarbonater som finnes eller dannes på overflaten dekomponere. Reduksjonen av jernoksidene begynner ved 750°C. Først reduseres Fe_3O_4 og Fe_2O_3 til FeO , som videre reduseres til jern i henhold til Ligning 10:



Det er viktig at bitene med malm er relativt små for å sørge for at reduksjonen også skjer i kjernen [23]. Nederst i ovnen blir jernlupper liggende igjen etter reduksjonen. Dette er biter med relativt rent jern blandet med slaggrester, og smelter ikke da temperaturen er for lav. Det er derimot hvitglødende og tas rett ut av ovnen hvor de smis for å fjerne slagget [21] [22] [20]. Det er da smidd direkte til ferdig produkt eller til jernbarer som kan oppbevares og formes senere. Dette resulterer i en jernmasse med et relativt lavt innhold av karbon på rundt 0,1 wt%. Karbonet er derimot ugjevnt fordelt, noe som senere ble løst ved å kna jernet slik at forurensninger ble jevnere fordelt og ga omtrent like egenskaper i alle delene av jernet [22] [23].



Figur 7: Skisse av en blesteroavn [24].

Etter utvinningen blir smiing brukt til å forme jernet. Dette skyldes i stor grad at teknikker for å nå høye nok temperaturer til å smelte jern enda ikke fantes [20]. Smiing gir både ønsket form og arbeidsherder materialet [11]. Dette har blitt ansett som gunstig da smijernet ofte var relativt mykt og duktilt på grunn av det lave karboninnholdet. I noen tilfeller har tidlige metoder for fast løsningsherding blitt benyttet. Da blir tidligere smidde jernsvamper varmet opp til de er rødglødende og forseglet i en lufttett boks med kull som brensel. Jernet oppbevares i boksen i opptil flere dager slik at karbon fra kullet diffunderer inn i overflaten. Denne behandlingen gir en hard overflate på den ellers duktile- og lett formbare innsiden, noe som var svært gunstig for kutteredskaper og sverd. Ulike former for varmebehandling har også blitt brukt til å endre de mekaniske egenskapene til materialet. En annen metode som har blitt brukt til å herde jernredskaper er å varme jernet opp til 900-1000°C for å bråkjøle det i vann eller olje. Bråkjølingen vil hindre diffusjon av karbon i jernet som fører til en annen mikrostruktur. Trinnsvis nedkjøling gir derimot en mikrostruktur med finere korn som dermed øker styrken til materialet. Effekten av denne behandlingen kunne videre forsterkes ved anløping, som gjør jernet seigere, eller oppheves ved gløding [21].

2.2.2 Kjemisk sammensetning og egenskaper til smijern

Smijern inneholder i utgangspunktet mellom 0,035-0,1 wt% karbon [22] [25]. I henhold til jern-karbon fasediagrammet vil jern med denne sammensetningen ha en hypoeutektoid mikrostruktur, α + FeC₃. Denne strukturen vil hovedsakelig bestå av gjevnt fordelte perlittkorn og korn av proeutektoid α -fase, hvor mengden perlitt mot proeutektoid α -fase vil øke med økende karboninnhold. Dette gir et relativt mykt og duktilt material, spesielt ved lave karboninnhold. Smijern er derimot ikke sakte nedkjølt slik at diffusjonen er fullstendig, men kjøles raskere ned mens jernet smis for å fjerne slagg. Som følge av dette har smijernet i arkeologiske gjenstander ofte en finere perlittstruktur og en hardhet på mellom 80 og 130 HV [14]. Det er også sterkt i forhold til duktiliteten, med en E-modul og flytespenning tilsvarende lavkarbonstålene med de laveste karboninnholdene på omtrent 200 GPa og 379 GPa [26]. Smijern inneholder ofte små mengder av andre forurensninger enn karbon, som kobber, nikkel og fosfor. Disse vil også ha innvirkning på styrke og hardhet hos metallet. Slagg vil heller ikke fjernes fullstendig i smijern, men fordeles utover og kan i tilfeller med høyt slagginhold føre til at jernet mer sprøtt og mindre duktilt [14].

Da smijernet er smidd direkte fra jernlupper og ikke smeltet og støpt har det ofte en heterogen sammensetning [20]. Karbonet er ikke jevnt fordelt utover hele gjenstanden, og det kan inneholde rester av slagg eller andre forurensninger. Det ujevne karboninnholdet fører i stor grad til ulik kornstørrelse i ulike deler av jernbaren eller gjenstanden [14]. Områder med høyere karboninnhold vil ha mer perlitt og dermed større perlittkorn [26]. Da perlitt består av lamellag med ferritt og sementitt vil områdene med mer perlitt være hardere og mindre duktile. Karbonet i smijern har i noen tilfeller blitt bedre fordelt da jerneluppene har blitt knadd godt, noe som både fordeler karbonet og fjerner en større mengde forurensninger [23]. De nyere gjenstandene av smijern er ofte mer homogene med jevnere mekaniske egenskaper da kunnskapen om jernets egenskaper økte med økt bruk og erfaring. Det er fremdeles ikke helt homogent, men kan gi høyere konsentrasjoner av karbon i foldene som videre bidrar til å bedre de mekaniske egenskapene og gjøre det mer anvendbart [14].

Den heterogene sammensetningen til smijern har også innvirkning på korrosjonsegenskapene til gjenstander lagd av jernet. I utgangspunktet vil jern utsettes for uniforme angrep i miljø hvor det er aktivt. I tilfeller hvor den kjemiske sammensetningen varierer på overflaten kan enkelte områder bli mer utsatt enn andre. Dette gjelder spesielt i områder med høye konsentrasjoner av forurensninger som er edlere enn jern, eller områder med lave konsentrasjoner av elementer som senker

korrosjonshastigheten. De ulike forurensningene som kobber, nikkel og fosfor kan gi utfellinger i smijernet. Den totale vektprosenten av elementene kan være lav, mens konsentrasjonen lokalt er høy på grunn av heterogeniteten. Utfellinger kan oppstå på korn grensene og føre til korn grensekorrosjon. Dette skyldes at utfellingene er edlere enn jernet rundt og jernet vil korrodere. Utfellingene kan også være mindre edle enn jernet, og da vil de korrodere. Områder rundt slagg vil også kunne være mer utsatt for korrosjon [25].

2.3 Konservering av arkeologiske gjenstander

Konservering er metoder for å bevare gamle, for eksempel arkeologiske, gjenstander best mulig og over lengre tid. Formålet med konservering av smijern er å hindre videre degradering av metallet eller forhindre oppsprekking av helt mineraliserte funn, i det de eksponeres for atmosfæren rundt. Målet er å oppnå et produkt som kan holdes tilnærmet stabilt i et relativt lett oppnåelige miljø, vanligvis ved 20% relativ luftfuktighet da dette er vanlig i magasin magasin, men kan være høyere i utstilling gitt god konservering. Dette er fordi at det best mulig skal fremstiller det originale objektets form, tilstand og noen tilfeller funksjon [5] [4].

Ved konservering vil ulike metoder benyttes avhengig av material, størrelse, eksisterende tilstand, miljøet det ble funnet og miljøet det senere skal oppholdes i. For konservering av metall er både hovedelement, type legering og størrelse svært relevant for metoden som velges. I tilfeller hvor gjenstanden består av flere medium, for eksempel tre og metall, må videre hensyn tas. Tid, kostnad og relevante fagkunnskaper er i stor grad med på å avgjøre hvilke metoder som benyttes, og hvem som kan utføre selve konserveringen [27] [4]. Ulike konserveringsmetoder deles ofte inn i to hovedtyper, forebyggende konservering og aktiv konservering. Ved forebyggende konservering kontrolleres miljøet rundt gjenstanden for å hindre videre korrosjon, mens ved aktiv konservering gjøres fysiske endringer på gjenstanden for å hindre videre korrosjon [2].

2.3.1 Stadier av konservering

Konservering av metaller skjer i ulike stadier etter utgravning og konserveringsmetoden er avhengig av hvilket stadiet som gjelder. De deles inn i konservering på utgravningsstedet, konservering i laboratoriet og langtidskonservering og vedlikehold. Det er i alle tilfeller viktig å ta hensyn til hvilket metall som skal behandles, hvilket miljø gjenstanden befant seg i og dens nåværende tilstand. Dermed er gode forberedelser, særlig fra utgravningsstadiet og videre til konservering på laboratoriet [4].

Konservering på utgravningsstedet har som mål å begrense videre korrosjon og ødeleggelse frem til gjenstanden har nådd laboratoriet. En stor utforming, spesielt for jern, er at korrosjonshastigheten øker betraktelig etter at gjenstanden har blitt tatt opp av jorda [4] [5]. Dette skyldes hovedsakelig to ting. Den økte tilgangen på oksygen gjør at oksidasjonen foregår mye raskere og mer utbredt fordi gjenstanden utsettes for en tilnærmet lik mengde oksygen over hele overflaten. Dette bidrar videre til at grensestrømtettheten og dermed korrosjonshastigheten øker [4] [3]. Den andre årsaken er oppsprekking av korrosjonsprodukt. De ytterste lagene bestående hovedsakelig av magemitt og goethitt. Disse korrosjonsproduktene er porøse og absorberer en del væske når de ligger i jorda, og er dermed noe utvidet. Derimot vil de begynne å tørke etter utgraving og dette medfører at korrosjonsproduktene trekker seg sammen og krymper, som fører til oppsprekking. Denne oppsprekkingen kan skje helt inn til jernoverflaten, eller oftere ned til magnetittlaget, som medfører at katode- og anodereaksjon kan skje på eller svært nære jernoverflaten. Korrosjon og korrosjonshastighet blir dermed mindre avhengig av diffusjon og transport av elektroner, og korrosjonshastigheten øker. I tilfeller hvor mye akagnitt er til stede som korrosjonsprodukt kan gjenstanden oppleve mer oppsprekking da dette produktet svekker goethitt og magemitts feste til magnetitt. Produktene kan på grunn av dette begynne å flake av og blotlegge enda større deler av overflaten. Oppsprekking er også et stort problem for gjenstander som er fullstendig mineralisert fordi de kan miste store deler av formen sin. Det er derimot ikke like vanlige for disse gjenstandene fordi de ofte ikke inneholder akagnitt da det har blitt omdannet fullstendig til goethitt [4] [3] [12].

For å redusere korrosjonshastigheten kan ulike metoder benyttes. De vanligste metodene innebærer kontroll av omgivelser, forebyggende konservering, som betyr å holde miljøet stabilt eller så likt miljøet før utgraving som mulig. Her kan for eksempel gjenstandene bevares i poser eller bokser med jord frem til de ankommer laboratoriene, eller holdes i magasinet med svært lav relativ luftfuktighet før de skal konserveres [2] [4]. Begge disse metodene begrenser tilførselen av oksygen og senker derimot korrosjonshastigheten. Det er ønskelig at gjenstandene skal ha endret seg minimalt før videre konservering på laboratoriet, og å hindre videre korrosjon er dermed viktig. Ulempen med disse metodene, og særlig i forbindelse med oppbevaring i magasiner, er at gjenstandene kan tørke ut og sprekke opp. Dette vil i flere tilfeller være upraktisk i forbindelse med bevaring av form. Oppbevaring i poser eller tette bokser med jord vil kunne bevare fuktigheten og hindre oppsprekking av produktene noe lenger, men vil være mindre gunstig for bremsing korrosjon. Andre metoder for konservering på utgravingsstedet finnes også, og det er et område det forskes videre på. Metoder som nedfrysning og oppbevaring i diverse løsninger kan bli konkurransedyktige alternativer, og benyttes i noen tilfeller allerede. Valg av metode for oppbevaring er svært avhengig av material, tilstand og ønsket om videre konservering [4] [12] [28].

På laboratoriet utføres gjerne den mest omfattende konserveringen. Konserveringen har som mål å gjenopprette gjenstandens opprinnelige form mest mulig og stabilisere den for å hindre videre degradering. Valg av metode svært avhengig av material, tilstand, utstyr og økonomi [4]. Vanligvis benyttes en kombinasjon av mekanisk, kjemisk og/eller elektrokjemisk konservering, som alle er former for aktiv konservering. De gjør permanente endringer på gjenstanden med mål om å begrense korrosjon. Mekanisk konservering innebærer å fjerne korrosjonsprodukt, leire og jord ved bruk av pinsett, børste eller sandblåsing med for eksempel glasskuler. Separering av korrosjonsprodukt fra gjenstanden kan skje med eller uten vann. I tilfeller hvor korrosjonsproduktet er svært hardt eller tykt, og er svært koherent med underlaget, vil det være utfordrende og tidkrevende å fjerne produktene uten å gjøre skade på selve gjenstanden. I disse tilfellene benyttes vann for å gjøre de ytterste lagene, spesielt goethitt- og magemittlagene, mykere og mindre tette [2] [5] [12] [19]. Noen av disse produktene inneholder klorider og derfor vil konsentrasjonen av disse ionene også minke, noe som er ønskelig i forbindelse med å senke korrosjonshastigheten og kan gjøre videre konservering mer effektiv og mindre tidkrevende.

Mekanisk konservering benyttes ofte i kombinasjon med elektrokjemisk- og kjemisk konservering [29] [5]. For elektrokjemisk, eller elektrolytisk, konservering bruker elektrolyse til å redusere korrosjonsprodukt tilbake til metall. I noen tilfeller kan det brukes til å fjerne andre former for korrosjonsprodukt. Denne metoden har blitt benyttet lenge, tidligst i form av en galvanisk metode hvor et mindre edelt metall, ofte sink eller aluminium, ble holdt i kontakt med den arkeologiske gjenstanden slik at den ble redusert. Ulempen med dette var blant annet at løsningen reduksjonen foregikk i ble kontaminert av de løste ionene fra det aktive metallet. I dag benyttes elektrolyse med en kjemisk inert anode, ofte platinum, rustfritt stål eller grafitt, til å redusere metallet. Fordelen med denne formen for konservering er at hastigheten på reduksjonsreaksjonen kan kontrolleres og justeres etter behov. I tillegg kan den endre potensialet i henhold til hvilket korrosjonsprodukt det er ønskelig å redusere. Da katoden i tillegg blir tilført en negativ ladning bidrar dette til å frastøte skadelige anioner, som klorider og sulfider, som medfører at gjenstanden stabiliseres. Denne metoden egner seg derimot best til for tynne korrosjonsprodukt, og benyttes oftest på sølv eller sølv- og gullbelagte gjenstander, bly og jern mest med hensyn på stabilisering. Elektrokjemisk konservering er derimot en ganske kompleks konserveringsmetode som krever riktig utstyr og god opplæring, og er derfor noe kostbar [30] [31].

Kjemisk konservering har som mål å stabilisere gjenstanden, og dermed hindre eller begrense videre korrosjon. Til dette benyttes vanligvis løsninger av ulik sammensetning, konsentrasjon og pH for å fjerne uønskede stoffer som klorider og sulfider, og ulike parametere kan endres for å oppnå best mulig, og gjerne mest mulig effektivt, resultat. Diffusjon spiller en stor rolle for denne konserveringsmetoden og i mange tilfeller utføres behandlingen på høyere temperaturer for at diffushastigheten skal være høyere, uten at det er skadelig for gjenstanden. I forbindelse med jern er valg av pH svært viktig da man ofte ønsker et svært alkalisk miljø uten at metallet blir aktivt. [5] [4].

Konservering på lengre sikt innebærer kontroll av miljø og omgivelser i kombinasjon med tidligere konservering. I tilfeller hvor metallet har gjennomgått en stabiliserende behandling på laboratoriet er det viktig å merke at gjenstanden vil fortsette å korrodere etter behandling, bare ved mye lavere hastighet som på sikt er neglisjerbar. Det er dermed viktig å sørge for at korrosjonshastigheten fortsettes å holdes lav, selv under utstilling og i magasin, og kontroll av miljø er dermed svært relevant. Det går hovedsakelig ut på å oppholde gjenstandene i noe tette beholdere med mindre tilgang på oksygen, ofte ved en relativ luftfuktighet på 20% ved lagring i magasiner, for å begrense eller forhindre betydelig degradering av metaller. Det er også viktig at temperaturen er stabil og relativt lav, som for eksempel romtemperatur eller litt under. Under utstilling vil også naturlig lys bidra til nedbryting av gjenstanden, og få eller tildekkede vinduer og kunstig belysning vil være ideelt [4] [2].

2.3.2 Konserveringsmetoder for arkeologisk jern

For konservering av arkeologisk jern benyttes hovedsakelig aktive konserveringsmetoder for å oppnå det ønskelige resultatet. Dette kombineres i stor grad med forebyggende konservering. Mekanisk og kjemisk benyttes både for å hindre videre korrosjon og for å kunne fremstille en visuelt god representasjon av gjenstanden med hensyn på opprinnelig tilstand og funksjon. De mest brukte metodene for mekanisk- og kjemisk konservering av arkeologisk jern er ved glasskuleblåsing og utvasking av salter, og det finnes variasjoner av disse metodene [2] [4].

2.2.2.1 Fjerning av korrosjonsprodukt ved sandblåsing

Sandblåsing er en form for mekanisk rensing innenfor konservering som benyttes til å fjerne korrosjonsprodukter, jord og leire på arkeologiske gjenstander. Denne metoden kan tas i bruk både før og etter utvaskingen, og når den brukes er i stor grad avhengig av hardheten på korrosjonsproduktene og eventuell leire og jord som sitter på overflaten. Leire og jord er som oftest lett og fjernes og gjøres før videre behandling for at det ikke skal påvirke senere konservering. Sandblåsing foregår i et lukket kammer hvor det benyttes en trykklagt penn som sender ut pulver i høy hastighet for å fjerne korrosjonsprodukt, jord og leire. Pulveret brukt til sandblåsing kan være av ulike materialer, men ofte brukes glasskuler eller et finere pulver i aluminiumsoksid. Glasskulene er svært slitesterke og kan brukes om igjen så lenge de siles for korrosjonsprodukt. Under selve fjerningen av korrosjonen kan mengden kuler og hastigheten på kulene justeres. Dette gjør det mulig å tilpasse behandlingen til gjenstander som krever mer skånsom behandling, og til de som krever mye sliping for at korrosjonsproduktet skal slites vekk [31] [5].

Generelt har fjerning av korrosjonsprodukt to formål. Det kan bidra til å gjøre utvaskingen mindre omfattende ved at korrosjonsprodukt som inneholder klorider fjernes. Dette gjelder spesielt akagnitt og goethitt [2] [19]. Ved å fjerne korrosjonsproduktene eventuelt helt ned til metallet vil utvaskingen videre kun være avhengig av å fjerne klorider i metalloverflaten, og behandlingen vil gå mye raskere. Dette er derimot ikke alltid mulig. I flere tilfeller er korrosjonsproduktet for hardt og tett til å fjernes,

eller gjenstanden kan være svært eller fullstendig demineralisert slik at den opprinnelige formen risikerer å gå tapt hvis korrosjonsproduktet fjernes. For å hindre at slike situasjoner oppstår tas vanligvis røntgen av gjenstandene før noen annen konservering på laboratoriet, og dette gir et bilde på hvor mye av gjenstanden som er korrosjonsprodukt og hvor mye som er jern [31].

Det andre formålet er å best mulig gjenopprette opprinnelig form og utseende. Dette gjøres eller fullføres vanligvis etter utvasking av salter eller annen kjemisk konservering. Da er korrosjonsproduktet ofte mykere og lettere å fjerne. Målet med dette er å bevare form og geometri så godt som mulig og det er i stor grad fokus på det estetiske. Når gjenstanden er ferdig sandblåst vil det være lettere å studere den nærmere for å kunne finne opprinnelig funksjon og formål, og eventuelle metoder som ble benyttet for å lage den [31] [27].

2.2.2.2 Konservering av jern gjennom utvasking av salter

Konservering av jern gjennom utvasking av salter er en av de vanligste metodene benyttet til stabilisering av arkeologisk jern. Ved metoder for utvasking plasseres gjenstanden i et bad av ofte natriumhydroksid (NaOH) eller natriumsulfid (Na_2SO_4) for å trekke ut uønskede stoffer som fremmer korrosjon [29] [4] [5]. Natriumsulfid reagerer med oksygen slik at det ikke bidrar til videre korrosjon. Bruk av denne løsningen stiller noe høye krav til utstyr og kompetanse, i tillegg til at den regnes som miljøskadelig. Natriumhydroksid er en sterk base og dissosierer fullstendig til Na^+ og OH^- , og kloridet reagerer med natriumionene. Her benyttes altså natriumhydroksid til å vaske ut salter fra gjenstanden som ellers bidrar til å øke korrosjonshastigheten. Denne metoden er både billigere og har en mindre skadelig effekt på miljøet sammenlignet med natriumsulfid [32] [28].

Metoden for stabilisering av arkeologisk jern gjennom utvasking av salter vil variere noe avhengig av gjenstandens geometri, tilstand og størrelse, men har en felles standard som utgangspunkt. Etter eventuell forbehandling plasseres gjenstanden i et NaOH-bad med en konsentrasjon på 0,1 M som tilsvarer omtrent pH 12. Badet plasseres i et varmeskap på 60°C og byttes jevnlig, ofte med 3-4 ukers mellomrom. Mellom hvert bytte skylles prøvene i deionisert vann og tørkes. Kloridinnholdet i badet måles før hvert bytte. Når konsentrasjonen av klorid er 0,000400 M eller lavere antas det gjenværende kloridinnholdet i jernet til å være lavt nok til at korrosjonen dette medfører er neglisjerbar over lengre tid. Prøvene tas ut av badene og legges i deionisert vann som byttes jevnlig, 2-3 ganger daglig, frem til pH en er stabil på rundt 7. Prøvene tørkes fullstendig i varmeskap, på 60°C, og utvasking er fullført. Hvor lenge denne prosessen varer er i stor grad avhengig av størrelsen og geometrien til prøven. Prøver med stort overflateareal inneholder ofte mer klorider og det tar lengre tid før det ønskede kloridnivået i løsningen oppnås. I forbindelse med forbedring av denne konserveringsmetoden er det i stor grad fokus på å gjøre metoden mindre tidkrevende og mindre kostbar.

Mekanismen til denne konserveringsmetoden er at kloridet diffunderer ut av overflaten på metallet, korrosjonsproduktene, og ut av sprekker og porer. Valg av løsning, temperatur og bytte av bad er med hensyn på å øke diffusjonshastigheten og tilgjengeligheten til områder med høyt kloridinnhold [31]. Valg av løsning har hovedsakelig to formål. Det skal senke vannets overflatespenning slik at kloridet lettere kan diffundere fra korrosjonsprodukt og ut i selve løsningen, og gjør det lettere for væsken å trekke inn i porer og sprekke som inneholder klorider. Det øker overflaten og diffusjonen mellom løsningen og gjenstanden. Løsningen skal også bidra til å øke ladningsforskjellene i løsningen. Tilsats av et stoff som dissosierer fullstendig i vann uten å ha en korrosiv effekt på jernet vil kunne bidra til å trekke ut klorider med mål om å utligne ladnings- og konsentrasjonsforskjeller, i motsetning til kun konsentrasjonsforskjeller. Valg av konsentrasjon, og videre pH, viktig med tanke på at jernet

skal være stabilt under utvaskingen. Løsningen på 0,1 M NaOH er standard løsning og konsentrasjon har omtrent pH 12. Jernet er i utgangspunktet passivt gitt at kloridet trekkes ut, og korrosjonsproduktene er ikke løselige i denne løsningen, kun kloridet. Fordi basen dissosierer fullstendig vil OH⁻ danne enkelte stabile korrosjonsprodukt med jernionene ved jernoverflaten og bli fortynnet lengre ut i løsningen mens Na⁺ forblir som bulkkonsentrasjon. Den netto positive ladningen lengre ut i løsningen vil da tiltrekke seg kloridet og dette øker diffusjonshastigheten [31] [32].

Temperatur spiller også en stor rolle i forbindelse med diffusjon, som nevnt tidligere. I forbindelse med utvasking av salter benyttes en relativt høy temperatur som hovedsakelig også har to funksjoner. Tøy temperatur bidrar til, i likhet med tilsats av enkelte stoffer, å senke overflatespenningen til vann. Dette gjør også at væsken lettere trekker inn i porer og sprekker, og når generelt større deler av overflatearealet av gjenstanden og tilhørende korrosjonsprodukt. Den senkede overflatespenningen medfører mindre motstand til kloridenes overgang fra fast stoff til væske. Den høye temperaturen øker også transporten av ioner i væsken, som vist tidligere i Ligning 8. Temperatur er som sagt direkte knyttet til diffusjonshastighet [31] [4].

Antall bytter som gjøres på badet har også en effekt på diffusjonen. Etter som mer klorider diffunderer ut i løsningen minker både konsentrasjonsforskjellene og ladningsforskjellene mellom væsken helt innerst ved metall- eller magnetittoverflaten, og resten av løsningen. Når disse forskjellene utlignes, minker også den grunnleggende drivkraften til diffusjon. Hastigheten vil avta mer og mer til ladning og konsentrasjon er balansert, og dermed stopper diffusjonen opp. Jevnlig bytte av bad er dermed essensielt for å opprettholde disse forskjellene og dermed diffusjonen [11]. Det er derimot ikke nødvendig å bytte for ofte da det kan ha en minimal innvirkning på diffusjonen uten at lengre tid har gått, i tillegg til at det øker behovet for NaOH per konservering og er mer tidkrevende under selve konserveringen uten å ha nødvendigvis ha en større innvirkning på total tid brukt [4].

3 Material og metode

3.1 Material

- Sandblåsingsanlegg, Sandmaster FG 3 – 92
- Glasskuler
- Fast NaOH
- 1 M NaOH
- Deionisert vann
- Varmeskap, Termaks
- Kloridmåler, SensION MM 340
- 18 begerglass, 600 ml høy
- 18 begerglass, 400 ml
- 18 nagler, store
- 18 nagler, små

3.2 Metode

Arkeologiske gjenstander ble hentet fra NiKU, hvor de hadde blitt oppbevart i forseglede plastposer med jord og andre gjenstander i jern. Flere gjenstander ble plukket ut og tatt med laboratoriet hvor de mest aktuelle prøvene ble plassert i bokser. Det ble omtrent 200 prøver hvor de fleste var nagler av varierende størrelse eller andre mindre objekter, som vist i Figur 8. Alle prøvene var fra utgravingene på Trondheim Torg i 2013 eller 2016. Etter videre planlegging av hvilke variabler som skulle undersøkes og hvor mange prøver som var nødvendig ble det plukket ut 40 stykker. Her skulle 32 inngå i forsøket, og de 8 resterende fungere som erstatninger om noen av hovedprøvene skulle bli skadet under klargjøring eller starten av forsøket. Hver variant av konserveringsmetoden tildeles fire prøver hver, to mindre nagler og to store nagler. Under hele konserveringsprosessen ble det tatt hensyn til risikovurderingen gjort i begynnelsen av prosjektet, vist i Vedlegg 1.



Figur 8: De 200 naglene prøvene ble valgt ut ifra.

Etter utplukkingen ble noen av prøvene sandblåst med små glasskuler for å fjerne rester av leire og jord for å gjøre konserveringen lettere. Dette ble gjort for hånd i et eget kammer med en slange som sendte ut glasspartiklene i en høy hastighet. Mengden glasskuler og trykket de ble sendt ut med ble justert avhengig av størrelsen på prøven og tykkelsen på leiren, og hvor godt den satt. Noe av korrosjonsproduktet ble også fjernet på disse prøvene. Totalt ble 14 prøver sandblåst for å fjerne leiren. Flere av de mindre prøvene er sandblåst ned til jernoverflaten, men noen var porøse og

mineraliserte for sandblåsing. Færre av de store prøvene fikk korrosjonsprodukt fjernet da det var for hardt eller prøvene var for mineraliserte.

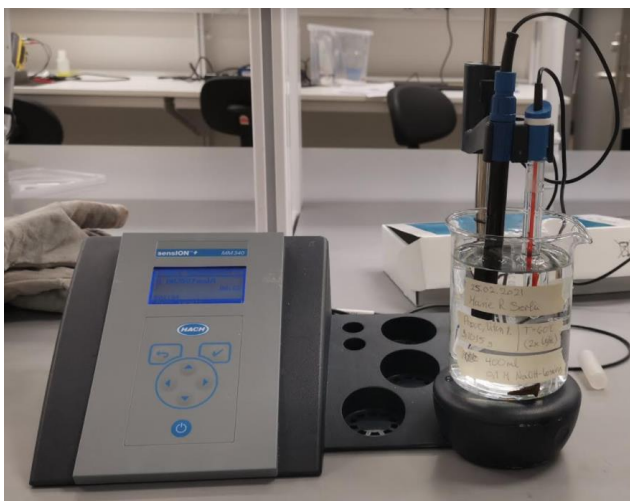
Flere løsninger med ulike konsentrasjon av natriumhydroksid ble lagd i forbindelse med forsøket. For 2 l 1 M løsning ble 80,0 g fast NaOH målt opp og løst i 2 l deionisert vann under omrøring. Alt deionisert vann som skulle benyttes til løsningene ble målt opp med vekt, og 2000,0 g vann ble brukt per blanding. Det var nødvendig med totalt 8 l 0,1 M løsning, men 2 l ble lagd av gangen. Da ble 8,0 g fast NaOH løst i 2 l vann. Løsningen på 0,05 M ble lagd ved å løse opp 4,0 g fast NaOH i 2 l vann og løsningen på 0,025 M ved å løse 2,0 g fast NaOH i 2 l vann. For å lage løsningen på 0,0125 M ble 25 ml 1 M NaOH løsning løst ut i 2 l vann.

Før prøvene ble lagt i NaOH-løsning ble de veid og plassert i et begerglass. De større prøvene ble lagt i høye begerglass på 600 ml og de mindre i begerglass på 400 ml. Hvert begerglass ble markert med navn, dato, prøvens størrelse (srør/liten) og nummer (liten 1/liten 2 eller stor 1/stor 2), vekt, temperaturen den skulle oppholdes i, løsning og konsentrasjon av løsning. En oversikt over temperatur, konsentrasjon, antall bytter av bad er gitt i Tabell 2. Da begerglassene skulle fylles opp ble de fylt med 600 ml eller 400 ml. Til dette ble en vekt benyttet for å få så nøyaktig og likt innhold som mulig. Begerglassene på 600 ml ble fylt med 600 g løsning og de på 400 ml med 400 g løsning. Hvert begerglass ble forseglest med plastfolie og tape. Til slutt ble de plassert i avtrekkskap eller varmeskap med korrekt temperatur i henhold til beskrivelsen på begerglasset.

Tabell 2: En oversikt over alle forsøkene og hvilke konsentrasjon, temperatur og antall bytter av bad for prøvene. Det ble brukt to små prøver og to store prøver for hvert forsøk.

| | Konsentrasjon [M] | Temperatur [°C] | Bytte av bad [per måned] |
|----------|-------------------|-----------------|--------------------------|
| Standard | 0,1 | 60 | 1 |
| Forsøk 1 | 0,05 | 60 | 1 |
| Forsøk 2 | 0,025 | 60 | 1 |
| Forsøk 3 | 0,0125 | 60 | 1 |
| Forsøk 4 | 1 | 60 | 1 |
| Forsøk 5 | 0,1 | 70 | 1 |
| Forsøk 6 | 0,1 | 50 | 1 |
| Forsøk 7 | 0,1 | 21 | 1 |
| Forsøk 8 | 0,1 | 60 | 2 |

Etter 2 uker ble badene byttet på prøvene for forsøk 8. Først ble kloridinnholdet i hvert av badene målt, som vist i Figur 9. For alle forsøk utføres tre kloridmålinger per prøve før badene byttes eller forsøket avsluttes. Da badene skulle byttes ble prøvene tatt opp av begerglasset og løsningen helt ut. Prøvene ble skylt i deionisert vann og tørket på papir, og begerglassene ble vasket. Deretter ble 2 l 0,1 M NaOH-løsning lagd, og prøvene plassert tilbake i riktig begerglass og begerglassene ble fylt opp. Til slutt ble de satt tilbake i varmeskapet på 60°C. Prøvene skulle fremdeles oppholde seg under samme betingelser som vist i Tabell 2 for forsøk 8.



Figur 9: Kloridmåling utføres på «Prøve, liten 1» for forsøk 8.

Badene ble byttet etter en måned for alle forsøkene. Kloridmålinger ble tatt av hvert av badene og prøvene som hadde det ønskelige kloridinnholdet på 0,000400 M eller lavere ble skylt i deionisert og lagt i begerglass med deionisert vann. De resterende prøvene ble skylt i deionisert vann, tørket på papir, plassert tilbake i riktige begerglass og fylt opp med løsning av rett konsentrasjon. Glassene ble forseglest med plastfolie og tape, og satt tilbake i rett avtrekkskap eller varmeskap. Under målingene ble det oppdaget at prøvene som skulle stå på 70°C hadde stått på 110°C. Prøvene var ødelagte og kunne ikke brukes videre, og det ble ikke satt i gang et nytt forsøk for denne temperaturen. For «Prøve, stor 2» som sto i varmeskapet på 50°C var det blitt hull i plastfilmen og det meste av løsningen var fordampet. Det ble dermed ikke gjort noen målinger av løsningen, men badet ble byttet.

Etter 6 uker ble badene byttet på prøvene til forsøk 8. Kloridinnholdet ble målt tre ganger per prøve, og prøvene med kloridinnhold på 0,000400 M eller lavere ble skylt og lagt i deionisert vann. Deretter ble nødvendig 0,1 M løsning blandet, og begerglassene ble fylt og satt tilbake i varmeskapet.

Etter to måneder ble forsøket avsluttet. Kloridmålinger ble gjort av badene til alle prøvene, som deretter ble skylt og lagt i deionisert vann. Totalt ble badene byttet en gang på standarden og forsøk 1 til 6. To kloridmålinger ble gjort på hver av prøvene til disse forsøkene, i unntak av de med lavt nok kloridinnhold ved første måling. Badene i forsøk åtte ble totalt byttet tre ganger. Fire kloridmålinger ble utført på prøvene, i unntak av de med lavt nok kloridinnhold etter tredje måling. Senere ble de tørket, pakket inn og levert tilbake til ekstern veileder. Der fullføres konserveringen ved at de legges i deionisert vann som byttes frem til væsken har pH 7. Deretter tørkes de på 60°C i et varmeskap, og konserveringen er ferdig.

4 Resultater

I dette kapittelet er resultatene for prøvene før og etter sandblåsing, og kloridmålingene gitt som konsentrasjonsprofiler, temperaturprofiler og tidsprofiler for de ulike prøvene.

Konsentrasjonsprofilene er gitt som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid, temperaturprofil som funksjon av temperatur badene sto i og tidsprofilene som funksjon av antall uker.



Figur 10: Prøvene før sandblåsing.



Figur 11: Prøvene etter sandblåsing.

Prøvene før sandblåsing har mye jord og leire på overflaten i form av et lyst grått lag vist i Figur 10. Etter sandblåsing er all leire og jord fjernet, som vist i Figur 11. Flere av de mindre prøvene er sandblåst ned til jernoverflaten. Færre av de store prøvene fikk korrosjonsprodukt fjernet.

4.1 Konsentrasjonsprofiler

Konsentrasjonsprofiler er vist for de små prøvene og de store prøvene, med tilhørende målingene vist i Tabell 3 og Tabell 4. Kloridmålinger ble tatt etter 4 uker og 8 uker for hver prøve, og omfatter standarden og forsøk 1-4. Badene er henholdsvis på 0,1 M, 0,0125 M, 0,025 M, 0,05 M, og 1 M. Temperatur har vært konstant på 60°C og badene har blitt byttet en gang. Badene med konsentrasjon på 0,0125 M til 0,1 M har for alle prøvene gitt relativt lave verdier for kloridinnhold sammenlignet med badet på 1 M, som vist i Tabell 3, Tabell 4, Figur 12 til Figur 15 og Figur 17 til Figur 20. Prøven fra badet på 1 M har et kloridinnhold som er mellom 10 og 1000 ganger høyere enn for resten av prøvene. Det vil være fokus på prøvene i badene på 0,0125 M til 0,1 M. Tilstanden til overflaten av noen av prøvene er vist i Figur 16 og Figur 21.

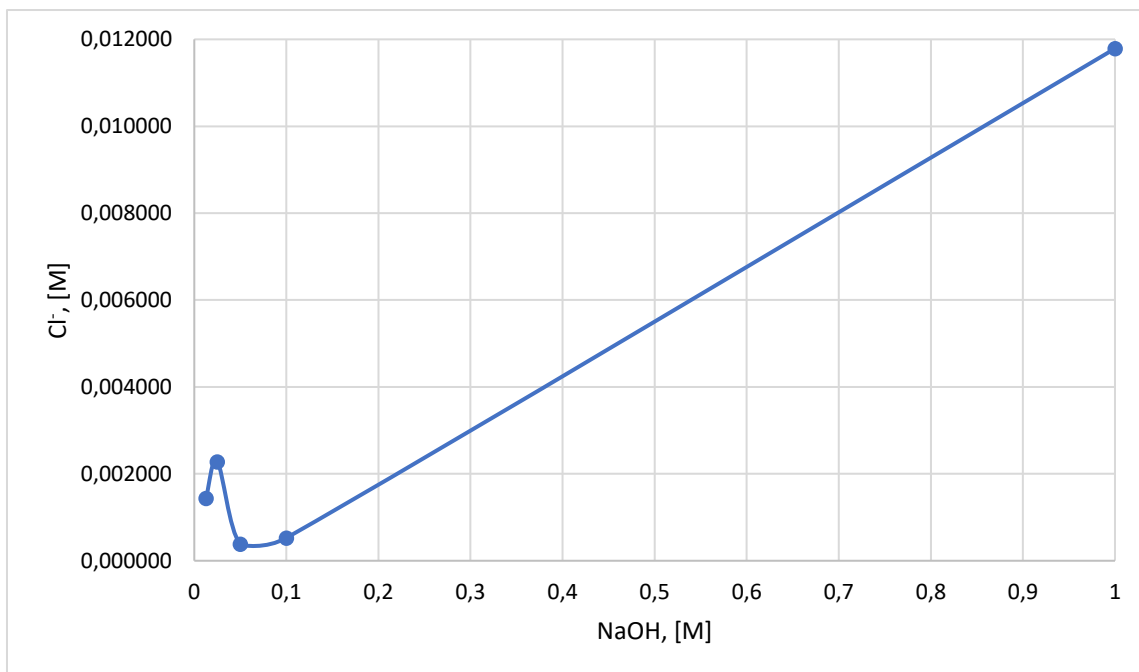
4.1.1 Konsentrasjonsprofiler etter 4 uker

Gjennomsnittet av kloridmålingene gjort på prøvene etter 4 uker er gitt i Tabell 3. Verdiene for de tre målingene gjort per prøve er vist i Vedlegg 2.

Tabell 3: Gjennomsnitt av kloridmålingene, i molar, etter 4 uker gjort på hver prøve for standarden og forsøk 1 til 4.

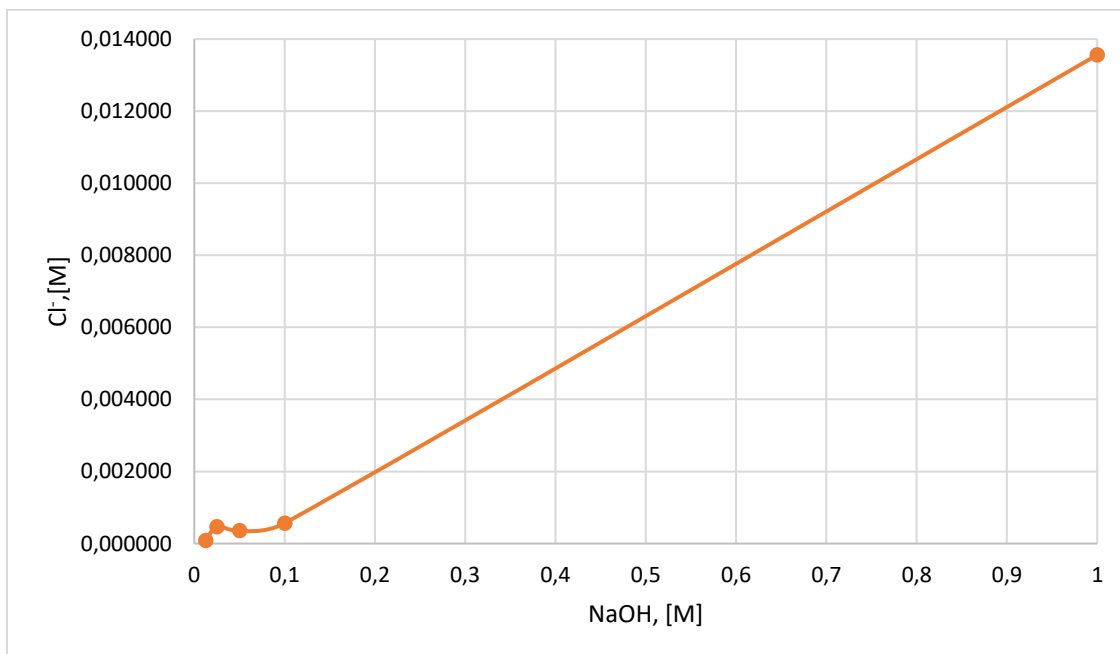
| | 0,0125 M | 0,025 M | 0,05 M | 0,1 M | 1 M |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,001432 | 0,002275 | 0,000383 | 0,000525 | 0,011787 |
| Prøve, liten 2 | 0,000083 | 0,000464 | 0,000358 | 0,000562 | 0,013562 |
| Prøve, stor 1 | 0,002418 | 0,001472 | 0,000769 | 0,001024 | 0,016512 |
| Prøve, stor 2 | 0,002711 | 0,000459 | 0,001471 | 0,001263 | 0,013524 |

Verdiene for kloridinnhold i konsentrasjonsprofilene i Figur 12 til Figur 15 er gitt i Tabell 3.



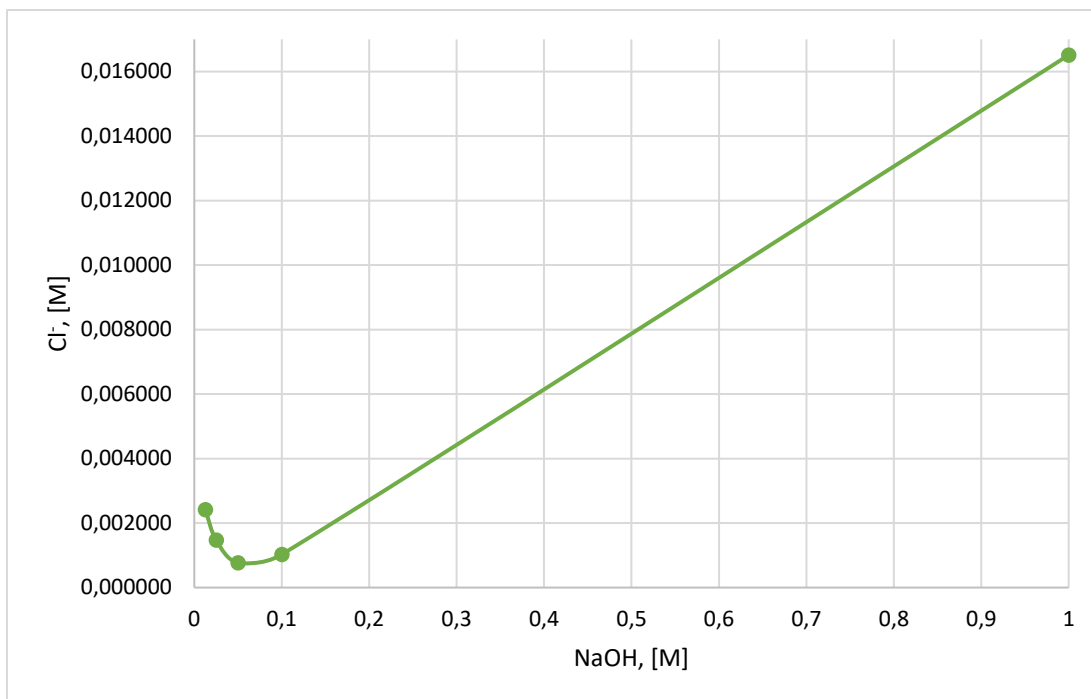
Figur 12: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, liten 1», etter 4 uker.

For «Prøve, liten 1», av de lavere konsentrasjonene, har prøven fra badet på 0,025 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,002275 M, og prøven fra badet på 0,05 M lavest innhold på i snitt 0,000383 M.



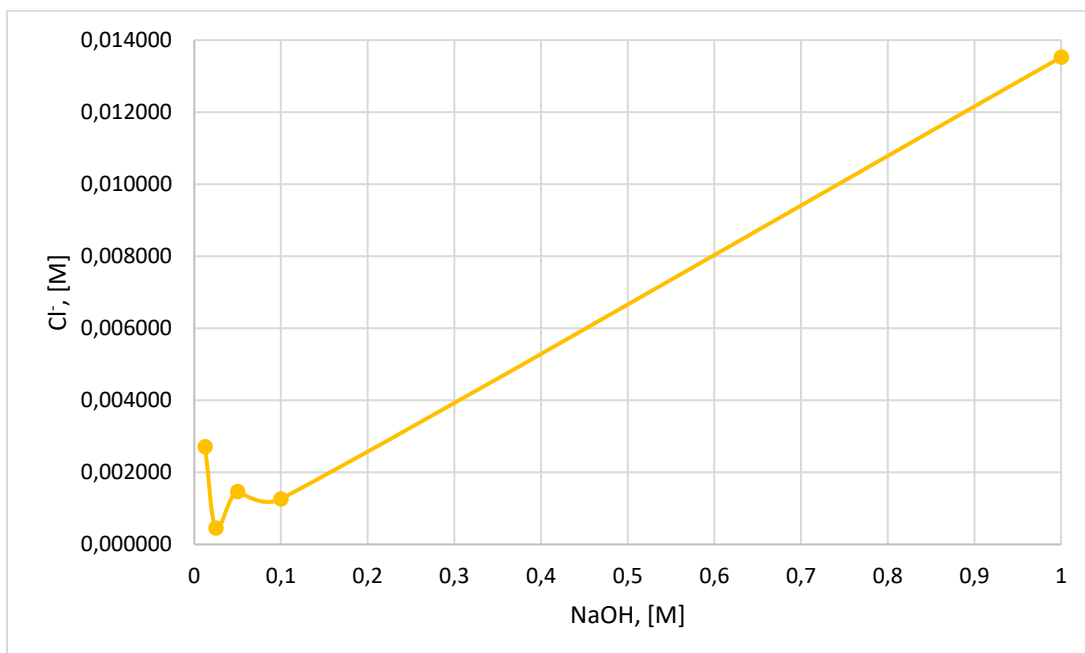
Figur 13: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, liten 2», etter 4 uker.

For «Prøve, liten 2» har, av de lavere konsentrasjonene, prøven fra badet på 0,1 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,00562 M, og prøven fra badet på 0,0125 M lavest innhold på i snitt 0,000083 M.



Figur 14: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, stor 1», etter 4 uker.

For «Prøve, stor 1» har, av de lavere konsentrasjonene, prøven fra badet på 0,0125 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,002418 M, og prøven fra badet på 0,025 M lavest innhold på i snitt 0,000769 M.



Figur 15: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, stor 2», etter 4 uker.

For «Prøve, stor 2» har, av de lavere konsentrasjonene, prøven fra badet på 0,0125 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,002711 M, og prøven fra badet på 0,025 M lavest innhold på i snitt 0,000459 M.

Prøven i Figur 16 er omgitt av et oransje korrosjonsprodukt som kommer fra sprekker i overflaten. Det ligger noen steder fritt i løsningen.



Figur 16: "Prøve, liten 1» fra forsøk 2 etter 4 uker.

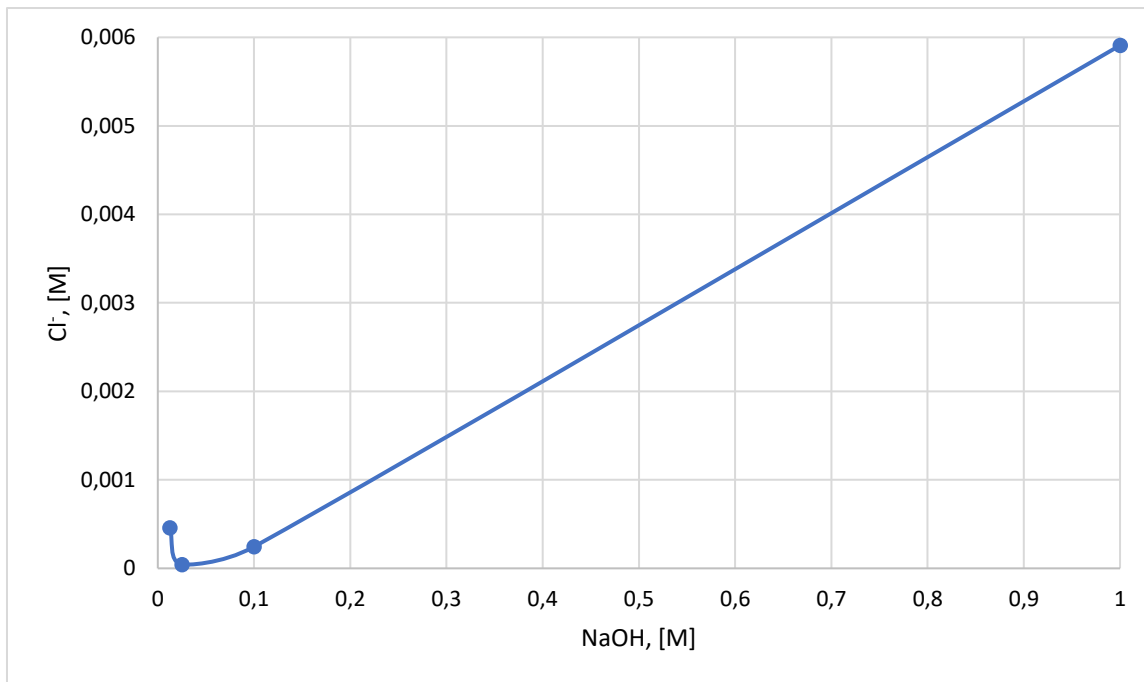
4.1.2 Konsentrasjonsprofiler etter 8 uker

Gjennomsnittet av kloridmålingene gjort på prøvene etter 8 uker er gitt i Tabell 4. Verdiene for de tre målingene gjort per prøve er vist i Vedlegg 2.

Tabell 4: Gjennomsnitt av kloridmålingene, i molar, etter 8 uker for hver prøve for standarden og forsøk 1 til 4.

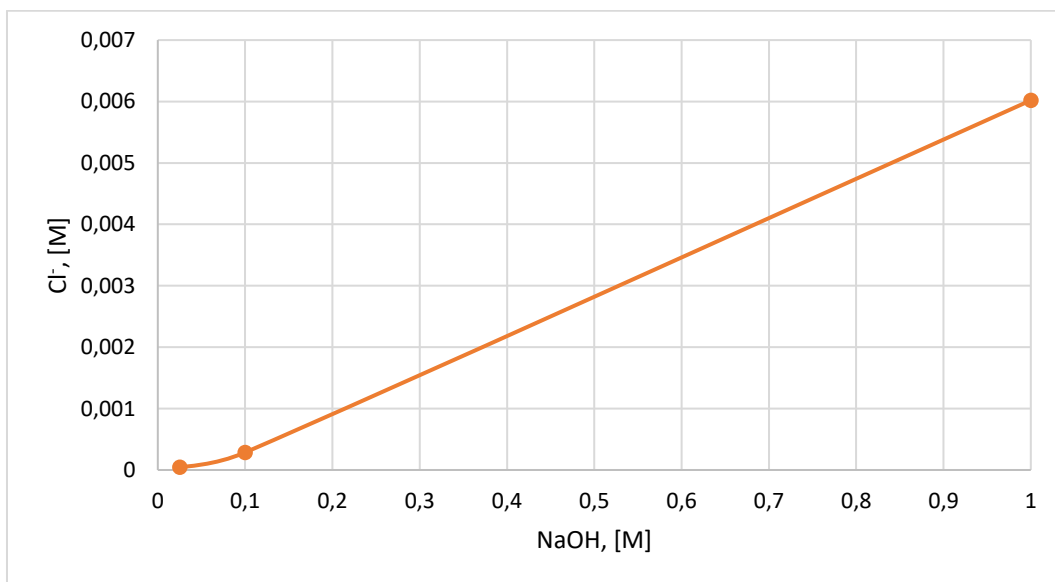
| | 0,0125 M | 0,025 M | 0,05 M | 0,1 M | 1 M |
|----------------|----------|-----------|----------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000457 | 0,0000427 | - | 0,000244 | 0,005909 |
| Prøve, liten 2 | - | 0,0000433 | - | 0,000286 | 0,006019 |
| Prøve, stor 1 | 0,000660 | 0,0000357 | 0,000130 | 0,000291 | 0,010630 |
| Prøve, stor 2 | 0,000475 | 0,0000260 | 0,000134 | 0,000284 | 0,008787 |

Verdiene for kloridinnhold i konsentrasjonsprofilene i Figur 17 til Figur 20 er gitt i Tabell 4.



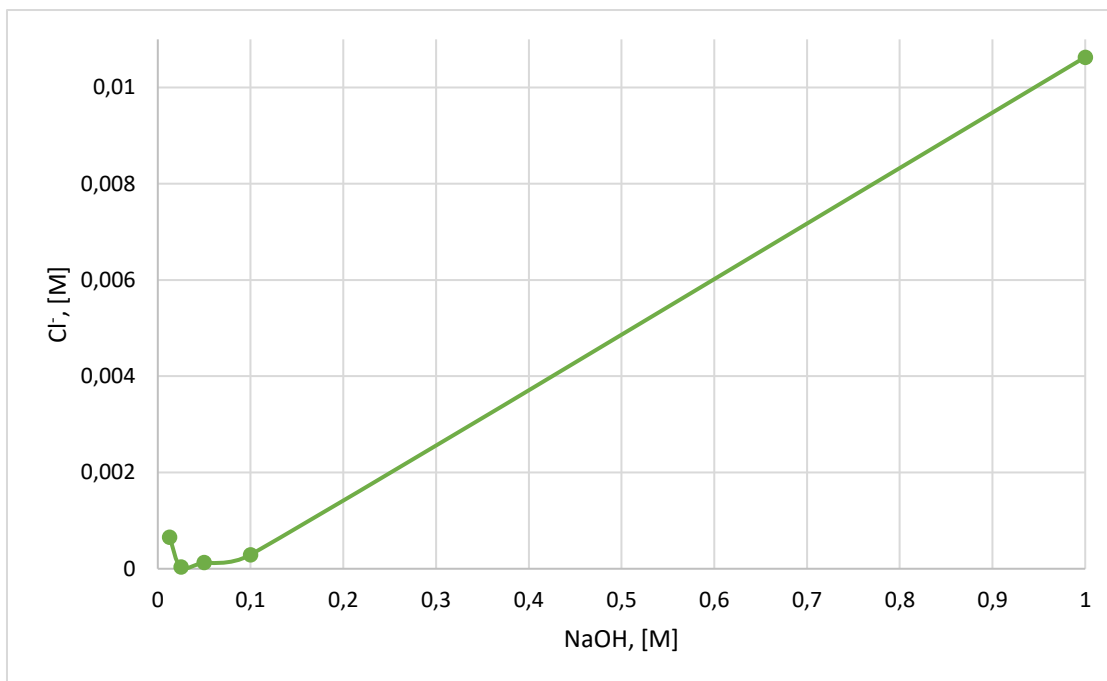
Figur 17: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, liten 1», etter 8 uker.

For «Prøve, liten 1» har, av de lavere konsentrasjonene, prøven fra badet på 0,0125 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,000457 M, og prøven fra badet på 0,025 M lavest innhold på i snitt 0,0000427 M.



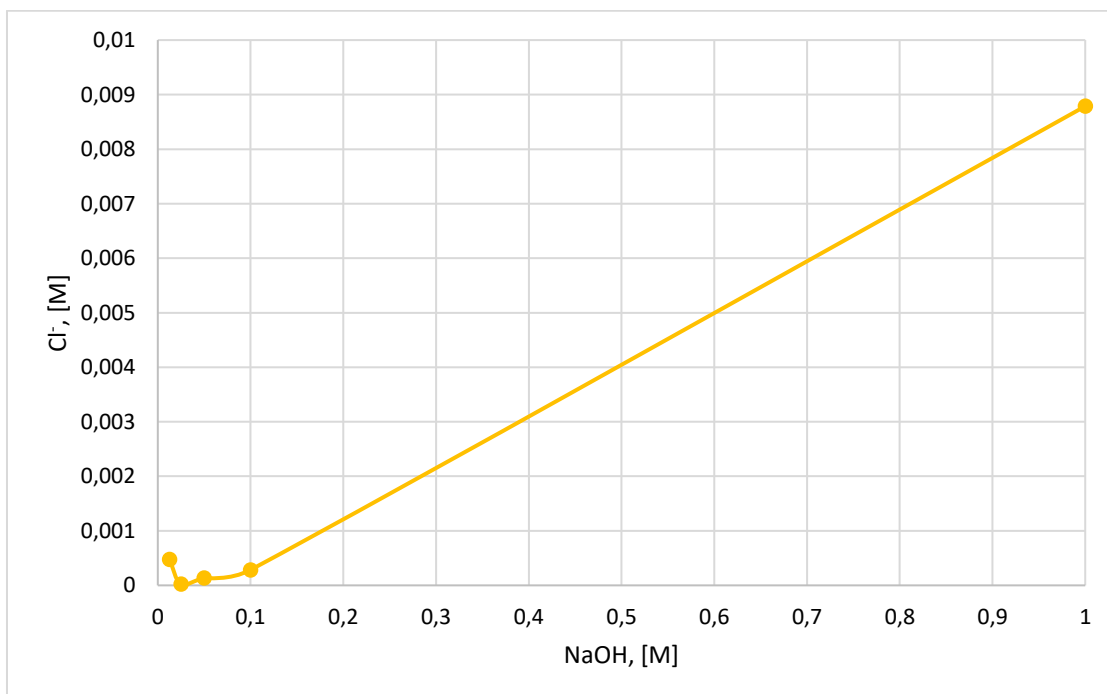
Figur 18: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, liten 2», etter 8 uker.

For «Prøve, liten 2» har, av de lavere konsentrasjonene, prøven fra badet på 0,1 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,000286 M, og prøven fra badet på 0,025 M lavest innhold på i snitt 0,0000433 M.



Figur 19: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, stor 1», etter 8 uker.

For «Prøve, stor 1» har, av de lavere konsentrasjonene, prøven fra badet på 0,0125 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,000660M, og prøven fra badet på 0,025 M lavest innhold på i snitt 0,000357 M.



Figur 20: Kloridinnhold som funksjon av konsentrasjon av natriumhydroksid i bad for liten «Prøve, stor 2», etter 8 uker.

For «Prøve, stor 2» har, av de lavere konsentrasjonene, prøven fra badet på 0,0125 M høyest kloridinnhold på i snitt 0,000475 M, og prøven fra badet på 0,025 M lavest innhold på i snitt 0,00026 M.

I Figur 21 er det vist at på enkelte deler av prøven er det noe av jernoverflaten synlig etter sandblåsing før utvaskingen begynte.



Figur 21: «Prøve, liten 1» for forsøk 8 etter ferdig utvasking.

4.2 Temperaturprofil

Temperaturprofiler for de små prøvene og de store prøvene er vist i Figur 22 til Figur 29, med tilhørende målinger vist i Tabell 5 og Tabell 6. Kloridmålinger ble tatt etter 4 uker og 8 uker for hver prøve, og omfatter, forsøk 6, forsøk 7 og standarden. Temperaturen i badene har vært 21°C, 50°C og 60°C, og konsentrasjonen har vært konstant på 0,1 M og badene har blitt byttet en gang.

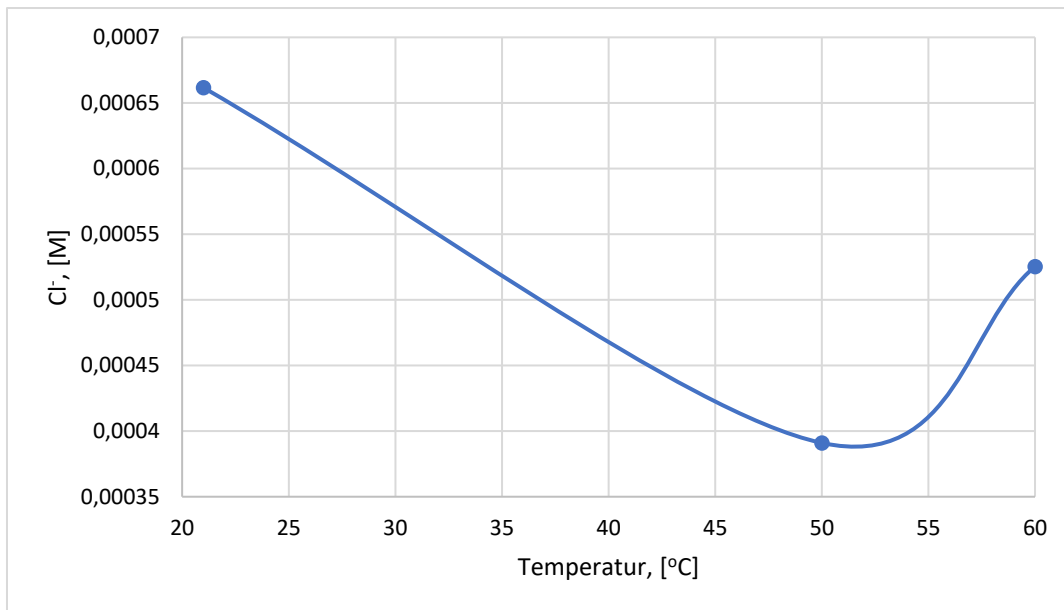
4.2.1 Temperaturprofil etter 4 uker

Gjennomsnittet av kloridmålingene gjort på prøvene etter 4 uker er gitt i Tabell 5. Verdiene for de tre målingene gjort per prøve er vist i Vedlegg 2.

Tabell 5: Gjennomsnitt av kloridmålingene, i molar, etter 4 uker gjort på hver prøve for temperaturene 21°C, 50°C og 60°C.

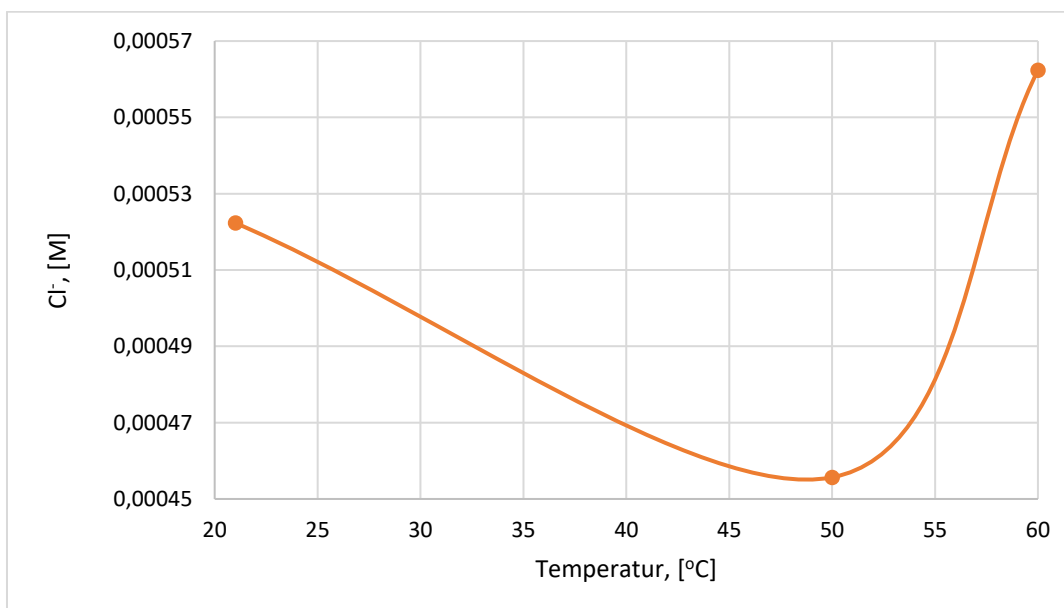
| | 21°C | 50°C | 60°C |
|----------------|----------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000662 | 0,000391 | 0,000525 |
| Prøve, liten 2 | 0,000522 | 0,000456 | 0,000562 |
| Prøve, stor 1 | 0,003398 | 0,000692 | 0,001024 |
| Prøve, stor 2 | 0,002010 | - | 0,001263 |

Verdiene for kloridinnhold i konsentrasjonsprofilene i Figur 22 til Figur 25 er gitt i Tabell 5.



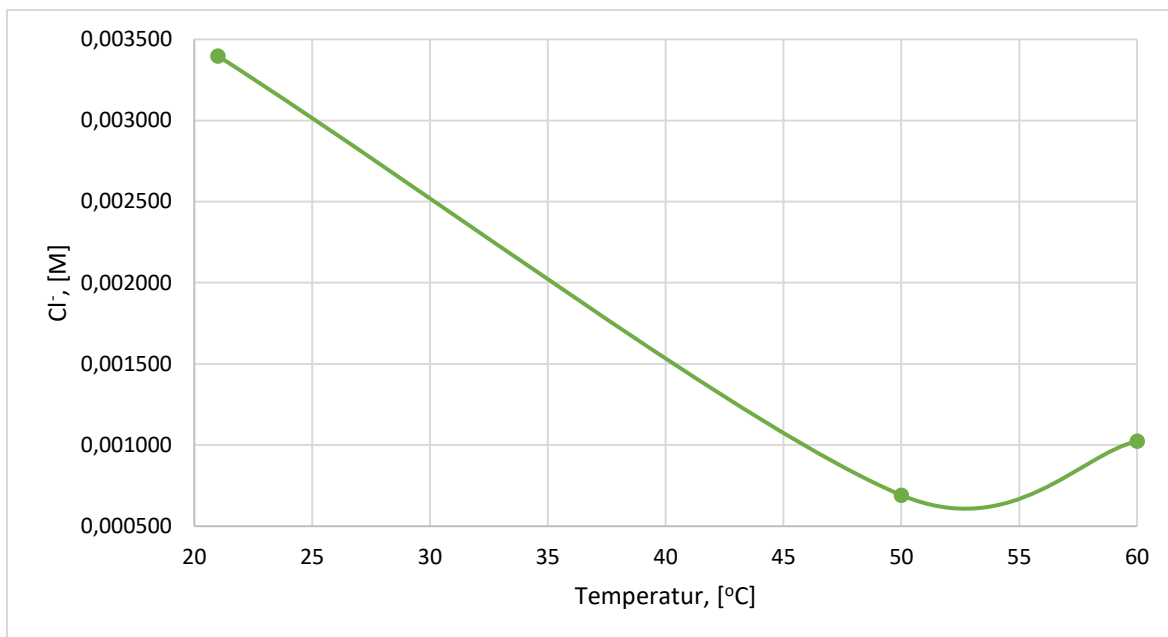
Figur 22: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, liten 1», etter 4 uker.

For «Prøve, liten 1» har prøven i badet på 21°C, romtemperatur, hatt høyest kloridinnhold på i snitt 0,000662 M, som vist i Figur 22. Prøven fra varmeskapet på 50°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,000391 M.



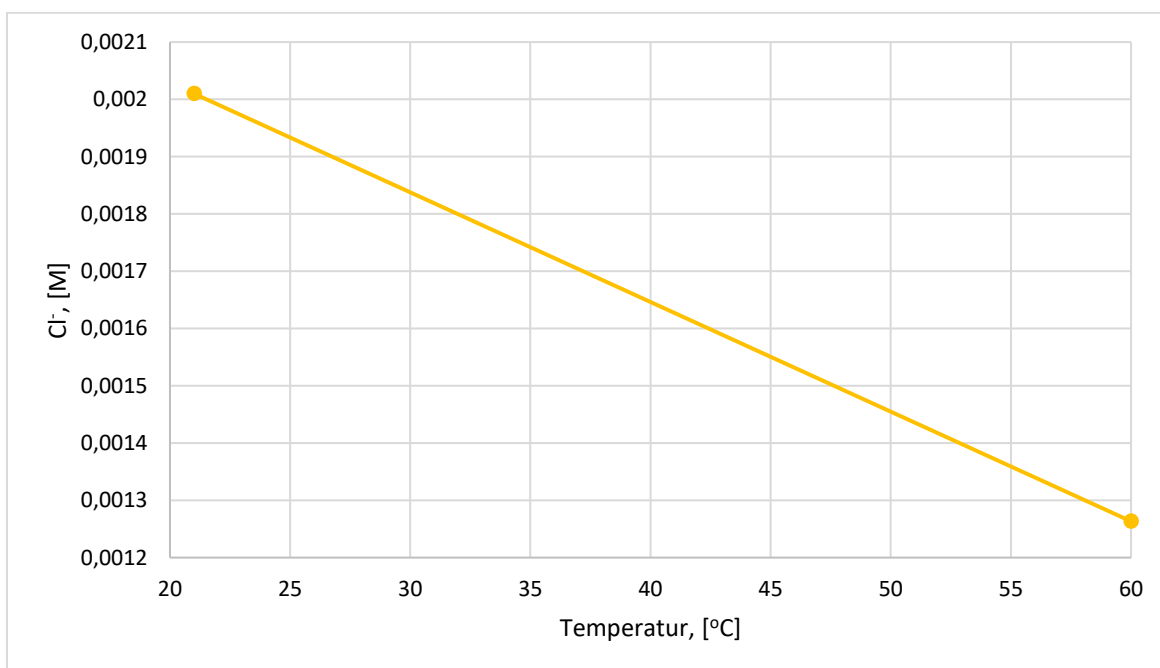
Figur 23: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, liten 2», etter 4 uker.

For «Prøve, liten 2» har prøven i badet på 60°C hatt høyest kloridinnhold på i snitt 0,000562 M som vist i Figur 23. Prøven fra varmeskapet på 50°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,000456 M.



Figur 24: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, stor 1», etter 4 uker.

For «Prøve, stor 1» har prøven i badet på 21°C, romtemperatur, har høyest kloridinnhold på i snitt 0,003398 M, som vist i Figur 24. Prøven fra varmeskapet på 50°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,000692 M.



Figur 25: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, stor 2», etter 4 uker.

For «Prøve, stor 2» har prøven i badet på 21°C, romtemperatur, har høyest kloridinnhold på i snitt 0,002010 M, som vist i Figur 25. Prøven fra varmeskapet på 60°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,001263 M.

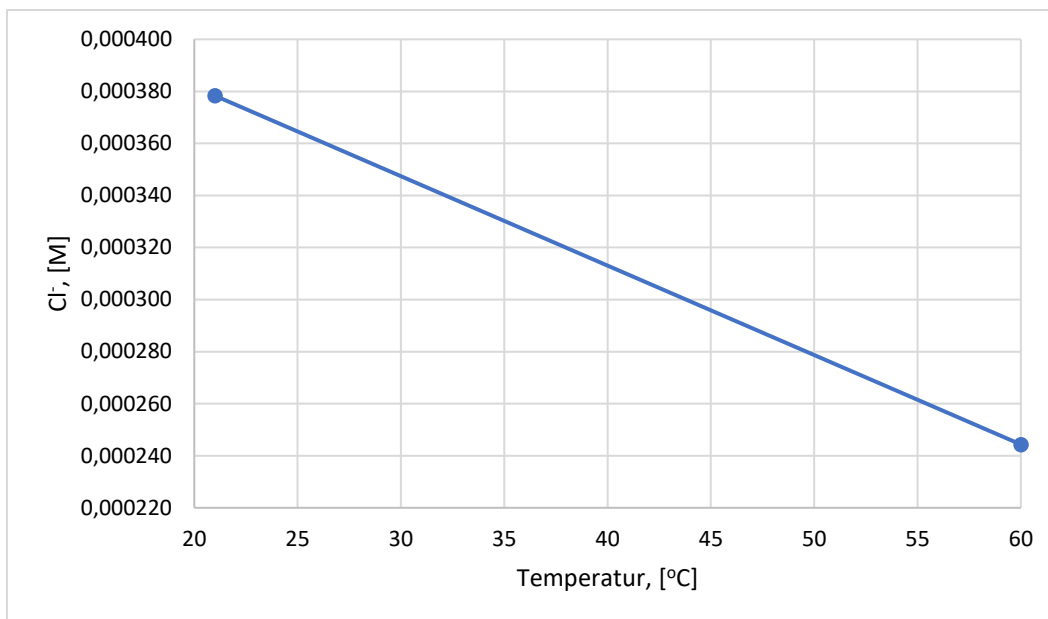
4.2.2 Temperaturprofil etter 8 uker

Gjennomsnittet av kloridmålingene gjort på prøvene etter 8 uker er gitt i Tabell 6. Verdiene for de tre målingene gjort per prøve er vist i Vedlegg 2.

Tabell 6: Gjennomsnitt av kloridmålingene, i molar, etter 8 uker gjort på hver prøve for temperaturene 21°C, 50°C og 60°C.

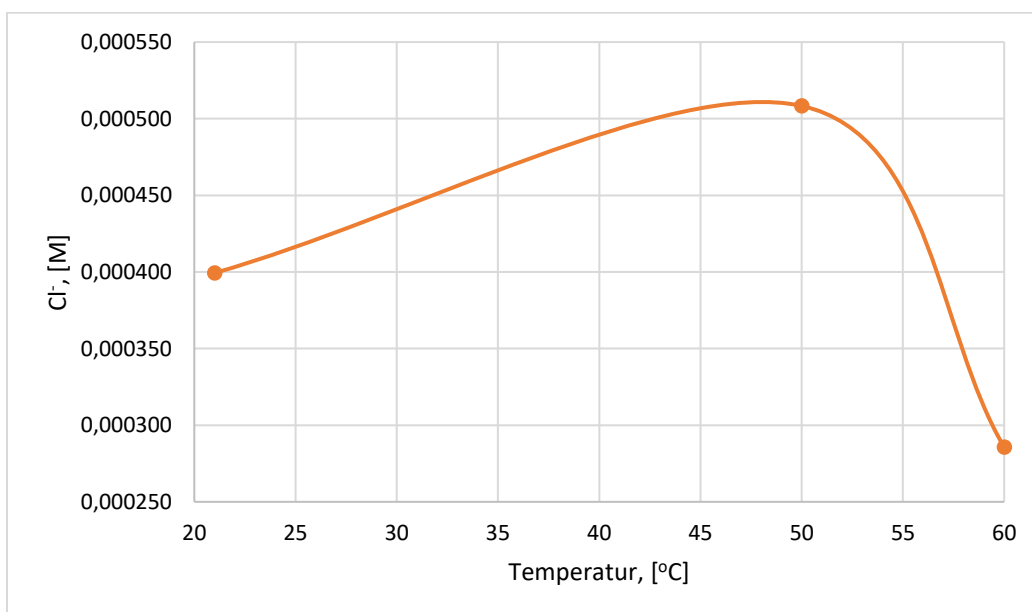
| | 21°C | 50°C | 60°C |
|----------------|----------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000378 | - | 0,000244 |
| Prøve, liten 2 | 0,000399 | 0,000508 | 0,000286 |
| Prøve, stor 1 | 0,000390 | 0,000618 | 0,000291 |
| Prøve, stor 2 | 0,000418 | 0,000641 | 0,000284 |

Verdiene for kloridinnhold i konsentrasjonsprofilene i Figur 26 til Figur 29 er gitt i Tabell 6.



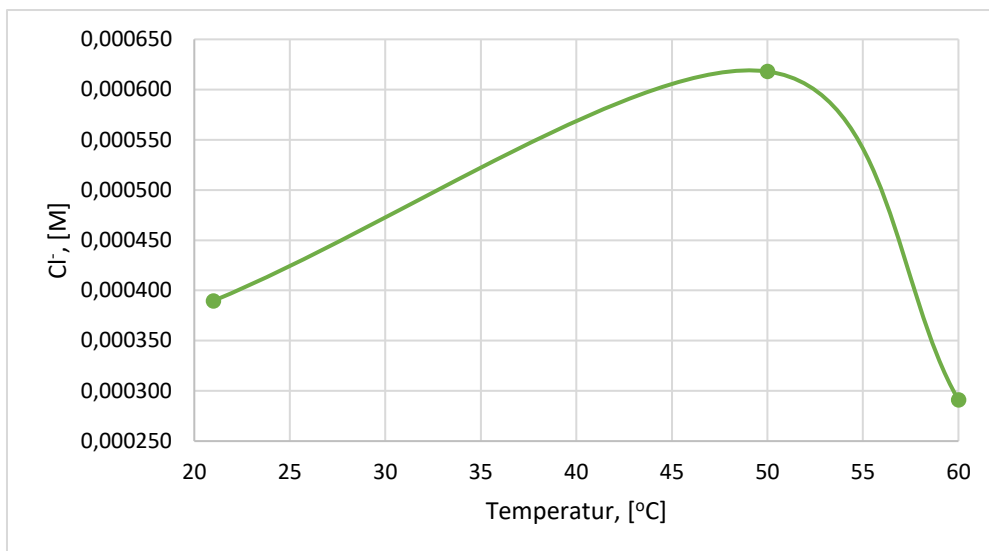
Figur 26: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, liten 1», etter 8 uker.

For «Prøve, liten 1» har prøven i badet på 21°C, romtemperatur, høyest kloridinnhold på i snitt 0,000378 M, som vist i Figur 26. Prøven fra varmeskapet på 60°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,000244 M.



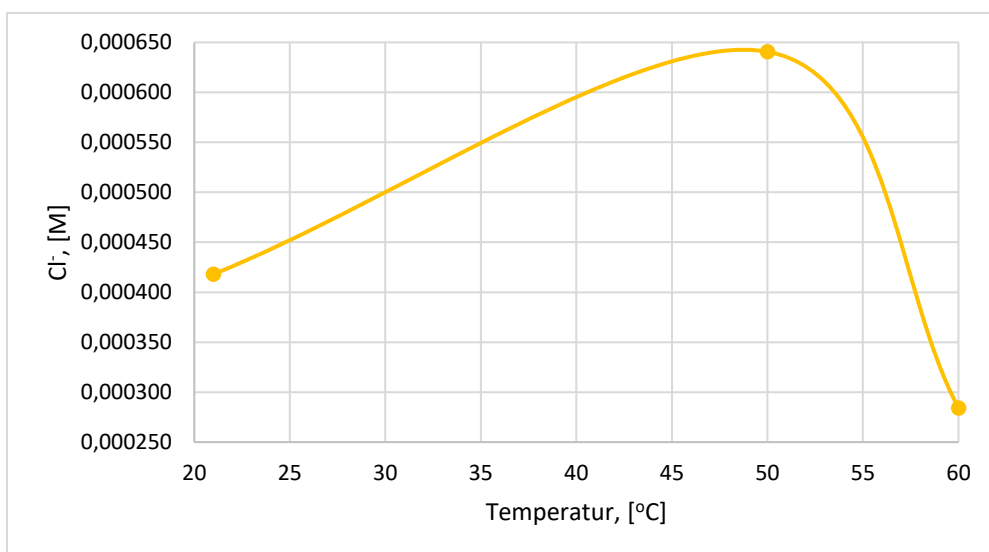
Figur 27: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, liten 2», etter 8 uker.

For «Prøve, liten 2» har prøven i badet på 50°C har høyest kloridinnhold på i snitt 0,000508 M, som vist i Figur 27. Prøven fra varmeskapet på 60°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,000286 M.



Figur 28: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, stor 1», etter 8 uker.

For «Prøve, stor 1» har prøven i badet på 50°C høyest kloridinnhold på i snitt 0,000618 M, som vist i Figur 28. Prøven fra varmeskapet på 60°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,000291 M.



Figur 29: Kloridinnhold som funksjon av temperatur i bad for liten «Prøve, stor 2», etter 8 uker.

For «Prøve, stor 2» har prøven i badet på 50°C høyest kloridinnhold på i snitt 0,000641 M, som vist i Figur 29. Prøven fra varmeskapet på 60°C har lavest kloridinnhold på i snitt 0,000284 M.

4.3 Tidsprofiler

Tidsprofiler er illustrert for standarden i Figur 30 til Figur 33 og forsøk 8 i Figur 34 til Figur 37, med tilhørende målinger vist i Tabell 7 og Tabell 8. Kloridmålinger ble tatt etter 4 uker og 8 uker for hver prøve. Konsentrasjonen til badene har vært 0,1 M NaOH og de har stått på 60°C. Badene har blitt byttet en gang i måneden for standarden, totalt en gang, og kloridinnholdet ble målt to ganger. Først ved byttet etter 4 uker og andre gang da forsøkene skulle avsluttes etter 8 uker. For forsøk 8 ble badene byttet to ganger i måneden, totalt tre ganger, og kloridinnhold ble målt tre ganger for «Prøve, liten 1/2» og fire ganger for «Prøve, stor 3/4». Denne forskjellen skyldes at de små prøvene hadde et kloridinnhold under 0,000400 M etter 6 uker.

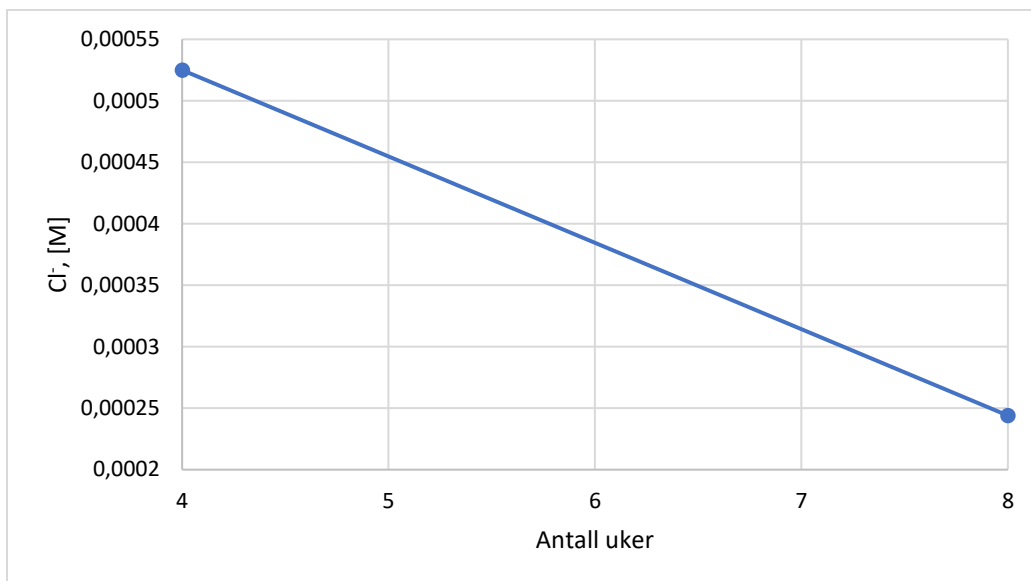
4.3.1 Tidsprofiler for standard

Gjennomsnittet av kloridmålingene gjort på prøvene etter 4 uker er gitt i Tabell 7. Verdiene for de tre målingene gjort per prøve er vist i Vedlegg 2.

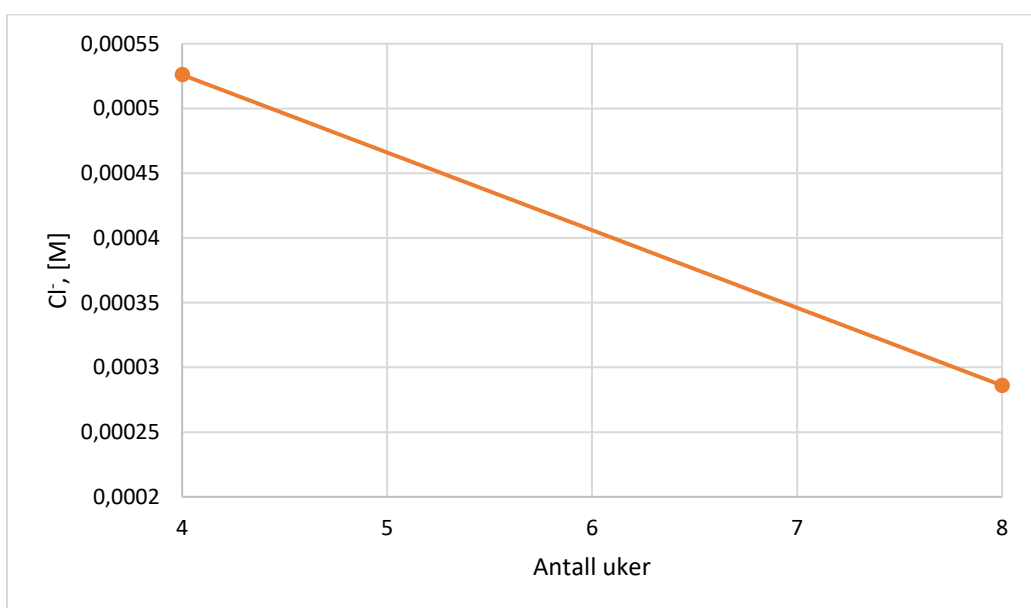
Tabell 7: Gjennomsnitt av kloridmålinger, i molar, for standarden etter 4 uker og 8 uker.

| | Uke 4 | Uke 8 |
|----------------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000525 | 0,000244 |
| Prøve, liten 2 | 0,000526 | 0,000286 |
| Prøve, stor 1 | 0,001024 | 0,000291 |
| Prøve, stor 2 | 0,001263 | 0,000284 |

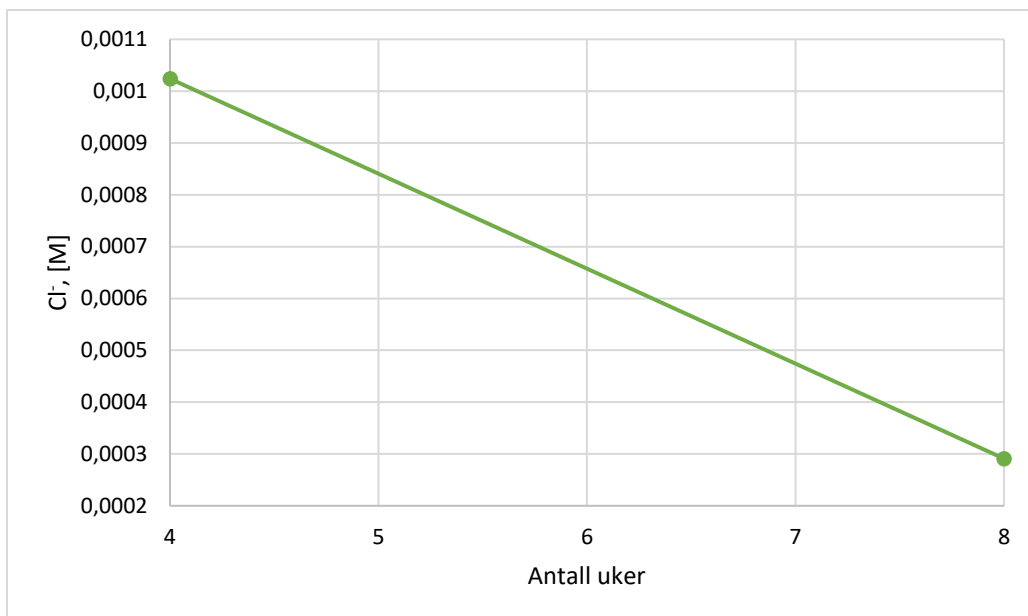
Verdiene for kloridinnhold i konsentrasjonsprofilene i Figur 30 til Figur 33 er gitt i Tabell 7.



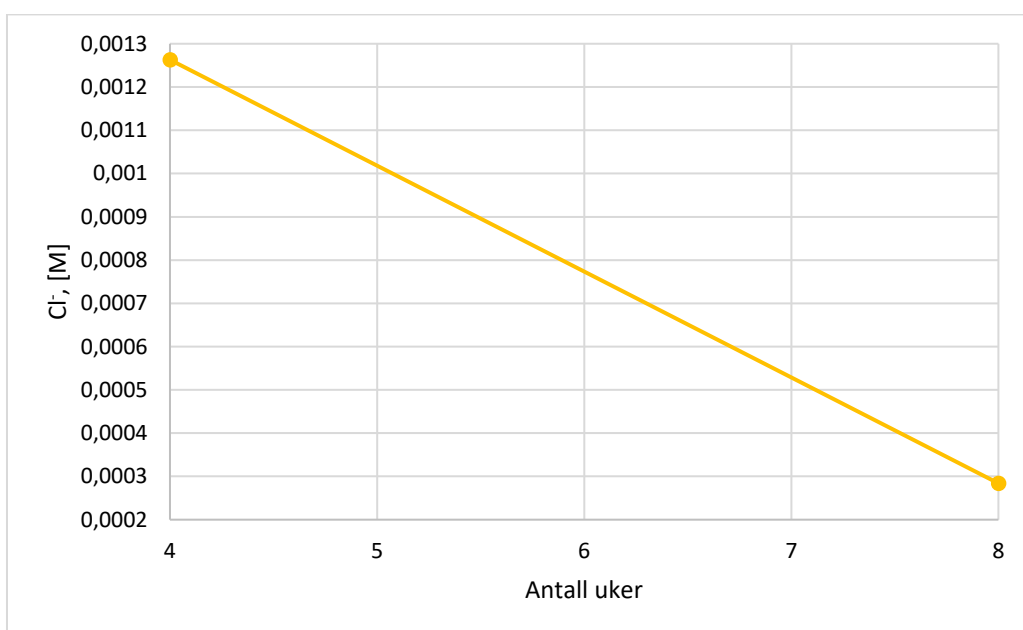
Figur 30: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, liten 1» fra standarden.



Figur 31: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, liten 2» fra standarden.



Figur 32: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, stor 1» fra standarden.



Figur 33: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, stor 2» fra standarden.

Alle prøvene for standarden har et lavere kloridinnhold etter 8 uker enn etter 4 uker, som vist i Figur 30 til Figur 33. Ulike konsentrasjoner har blitt målt for hver av prøvene etter 4 uker og 8 uker, men de har alle negativt stigning.

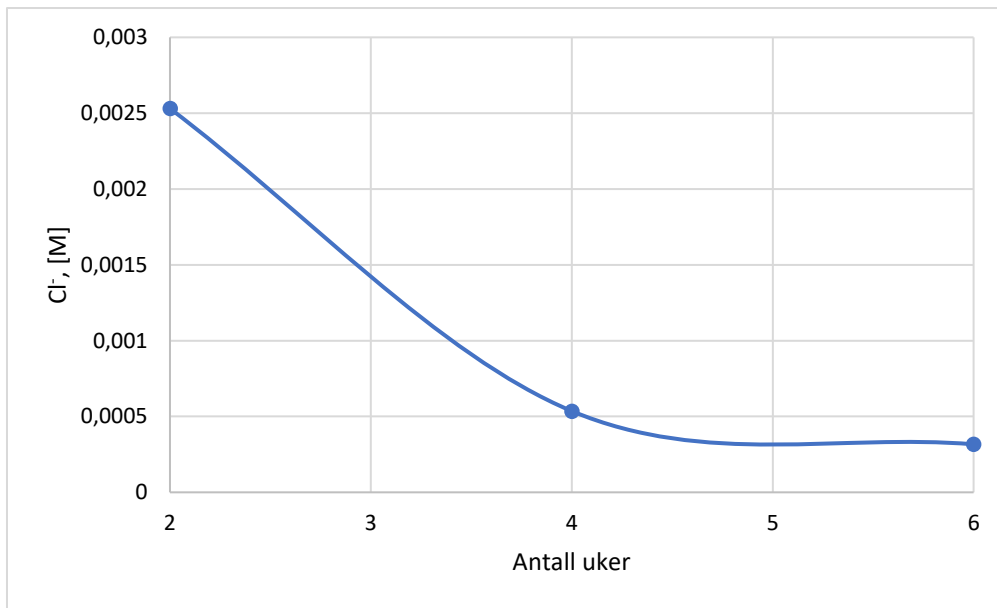
4.3.2 Tidsprofil for forsøk 8

Gjennomsnittet av kloridmålingene gjort på prøvene etter 8 uker er gitt i Tabell 8. Verdiene for de tre målingene gjort per prøve er vist i Vedlegg 2.

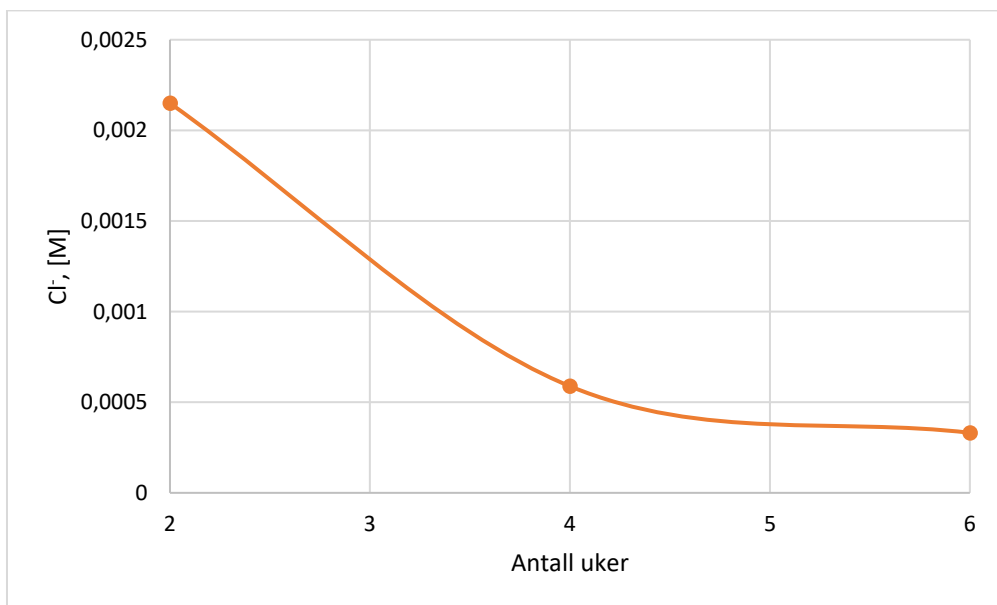
Tabell 8: Gjennomsnitt av kloridmålinger, i molar, for forsøk 8 etter 2 uker, 4 uker, 6 uker og 8 uker.

| | Uke 2 | Uke 4 | Uke 6 | Uke 8 |
|----------------|------------|----------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,00253067 | 0,000536 | 0,000316 | - |
| Prøve, liten 2 | 0,00214967 | 0,000588 | 0,000331 | - |
| Prøve, stor 1 | 0,004576 | 0,000562 | 0,000464 | 0,000315 |
| Prøve, stor 2 | 0,002427 | 0,000601 | 0,000443 | 0,000301 |

Verdiene for kloridinnhold i konsentrasjonsprofilene i Figur 34 til Figur 37 er gitt i Tabell 8.

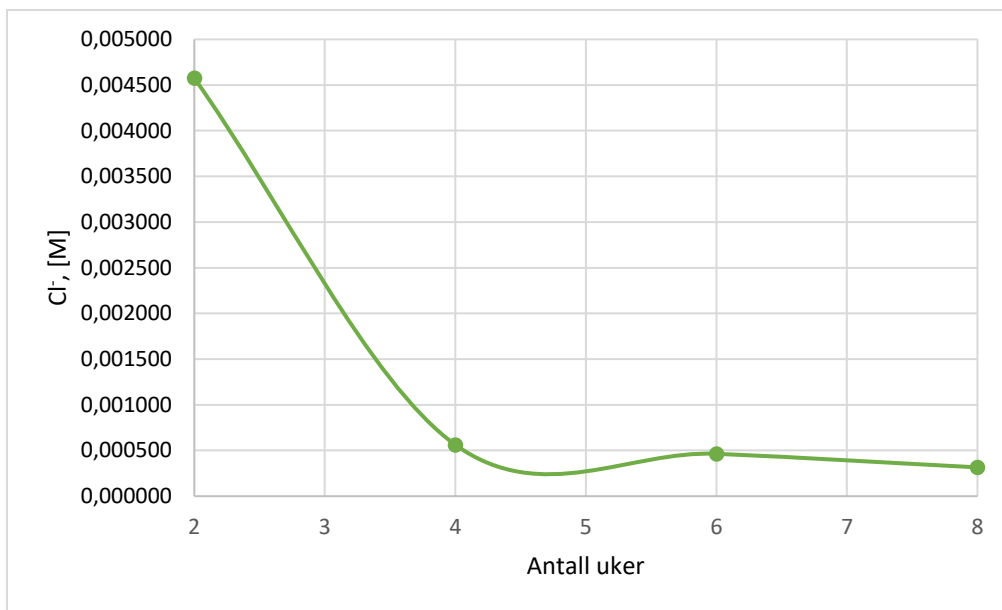


Figur 34: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, liten 1» fra forsøk 8.

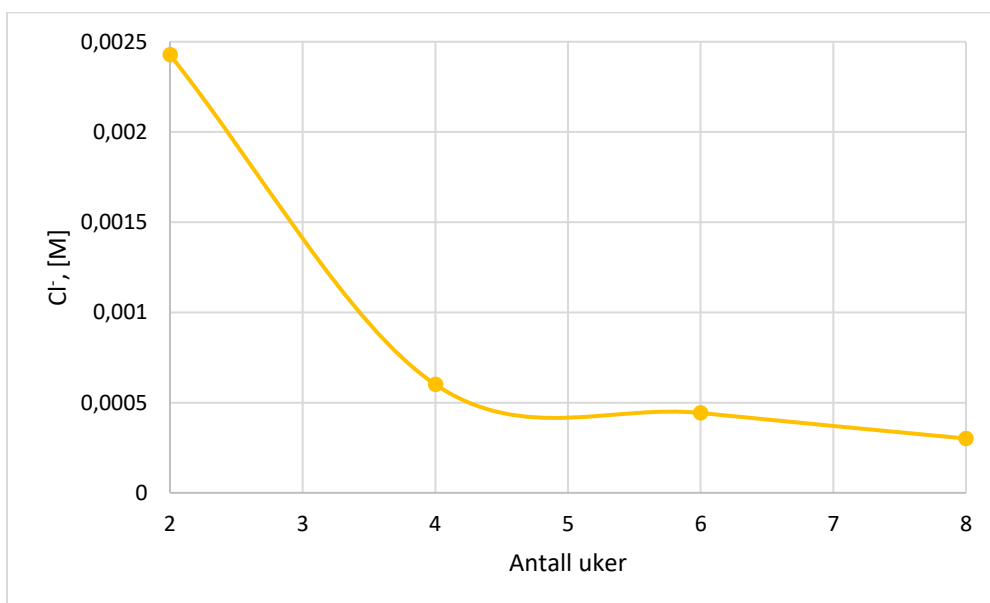


Figur 35: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, liten 2» fra forsøk 8.

For forsøk 8 har de små prøvene et lavere kloridinnhold etter 6 uker enn etter 2 og 4 uker, som vist i Figur 34 og Figur 35. Endringen i målt kloridinnhold er størst mellom 2 og 4 uker. Mellom 4 og 6 uker er det minst endring mellom målingene, men det er her kloridnivået går under grensen på 0,000400 M hvor konserveringen ansees som fullført.



Figur 36: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, stor 1» fra forsøk 8.



Figur 37: Kloridinnhold som funksjon av antall uker mellom bytte av bad for «Prøve, stor 2» fra forsøk 8.

For forsøk 8 har de store prøvene et lavere kloridinnhold etter 8 uker enn etter 2 og 4 uker, som vist i Figur 36 og Figur 37. Endringen i målt kloridinnhold er størst mellom 2 og 4 uker. Mellom 4 og 8 uker er det minst endring mellom målingene, men det er i løpet av dette intervallet at kloridnivået går under grensen på 0,000400 M hvor konserveringen ansees som fullført.

5 Diskusjon

Tilstanden til prøvene har stor betydning for effekten av konserveringen. Prøvene har blitt oppbevart i forseglede plastposer med jord og andre gjenstander i 5 eller 7 år, da de kommer fra utgravingene i 2013 og 2016. Figur 10 og Figur 11 viser at flere av naglene har et tykt lag med korrosjonsprodukt, som i noen tilfeller er oppsprukket. Det oppsprukne laget med korrosjon tyder på at prøvene har vært i et fuktig miljø under jorda, og korrosjonsproduktene krympet da de begynte å tørke over bakken. Som følge av dette kan det antas at korrosjonshastigheten var relativt lav mens prøvene var nedgravd, da de var dekt i et tykt og tett lag med korrosjon, og økte da de ble gravd opp. Lufta rundt og sprekkeene i overflaten vil gi økt tilgangen på oksygen ved jernoverflaten og oksidasjon av metall vil gå raskere [3] [4].

Prøvene ble derimot oppbevart tørt i poser med jord som begrenser både tilgang på oksygen og elektrolytt. De vil fremdeles oppleve noe korrosjon da RH er relativt høy sammenlignet med for eksempel magasiner, men korrosjonshastigheten vil være nærmere den i jorda da innpakkingen reduserer oksygentilgangen som videre begrenser katodereaksjonen [4]. Goethitt og akagnitt er hydroksider som holder på fuktighet, som bidrar til at korrosjon kan oppstå [19]. Oppbevaringen tilsvarer en form for forebyggende konservering hvor det opprinnelige miljøet simuleres best mulig, ved lavest mulig kostnader i dette tilfellet. Korrosjonshastigheten er ikke fullstendig neglisjerbar, og prøvene er sannsynligvis noe mer korrodert enn de var rett etter utgraving. Hastigheten skal derimot ha lite å si for konserveringen som blir gjort [2].

5.1 Korrosjonsprodukters påvirkning på konserveringen

Tiden fra utgraving til utvasking kan ha effekt på korrosjonsproduktene, som videre kan påvirke konserveringen. Gjenstandene vil hovedsakelig ha magnetitt, magemitt og goethitt som korrosjonsprodukt, med noe akagnitt i sprekker og porer. Da akagnitt er et ustabil korrosjonsprodukt vil det sakte transformeres til goethitt eller hematitt, avhengig av fuktigheten til stede [19]. Akagnitt kan inneholde opptil 7 mol% klorider i krystallstrukturen, og disse vil frigjøres under faseformasjonen, og bidra til ujevn og økt korrosjonshastighet i områder hvor det til å begynne med var mye akagnitt [2]. Det at kloridet ikke lenger er i selve strukturen vil dermed gjøre utvasking mer effektiv, da det vil være mindre motstand mot diffusjon når kloridet er løst i fukt, da tilsvarende elektrolytten rundt, enn når det er bundet opp i korrosjonsprodukter. Over enda lengre perioder vil kloridet kunne diffundere inn i jernoverflaten gjennom magnetittlaget, noe som vil ha en omvendt effekt på utvasking [11] [13].

Selv om det kan antas at noe av akagnitten har gått over til goethitt eller hematitt blir det fremdeles observert en del av produktet både før og under selve utvasking. Korrosjonsprodukt som kan antas å være akagnitt ble sett under sandblåsing i form av områder med små rødoransje korn mellom de andre korrosjonsproduktene [2]. Disse ble fjernet i tilfeller hvor det var mulig, men målet var hovedsakelig å fjerne leire og jord fra overflaten til prøvene. Det oransje korrosjonsproduktet på «Prøve, liten 1» til forsøk 2, vist i Figur 16, kan også være akagnitt, men dette er vanskelig å avgjøre uten bruk av for eksempel XRD. Akagnitt er et korrosjonsprodukt som ofte dannes i sprekker og porer i og mellom andre korrosjonsprodukt og er derfor avhengig av at lagene rundt fjernes for å så kunne fjerne akagnitten [12]. De andre produktene, særlig goethitt som det er mest av, er harde og sitter i noen tilfeller veldig godt fast i underlaget [19]. Det er dermed vanskelig å fjerne, noe som medfører at de fleste prøvene, vist i Figur 11, fremdeles har store mengder korrosjon på overflaten selv om leiren er fjernet.

Prøvene har ulik mengde korrosjonsprodukt og dette kan ha innvirkning på klorinnholdet til prøvene, og hvordan de reagerer på utvaskingen. I de fleste tilfeller er det målt et lavere kloridinnhold i badene til de små prøvene, spesielt etter de første fire ukene. Dette kan skyldes forskjellen i størrelsen til prøvene og mengden korrosjonsprodukt. De små prøvene har et mindre overflateareal og dermed mindre overflate og volum hvor klorider kan befinne seg. I tillegg ble de fleste små prøvene sandblåst, og rensket helt for leire og korrosjonsprodukt, sammenlignet med de store prøvene. Da noe av kloridet kan oppholde seg i korrosjonsproduktene vil det å fjerne disse også fjerne klorider [14] [19]. Badene vasket dermed kun ut kloridene fra overflaten i jernet, som naturlig vil være mindre enn kloridinnholdet totalt i jernoverflate og korrosjonsprodukt.

Ulike områder på overflaten til prøvene har blitt utsatt for ulik mengde korrosjon. Dette medfører at formen til den opprinnelige gjenstanden i flere tilfeller er best bevart i korrosjonsproduktene. Den ujevne korrosjonen vil i stor grad skyldes hvor på overflaten jernet har blitt aktivt som følge av klorider, og vil ha en sammenheng med kjemisk sammensetning og forurensninger i prøven. Karboninnhold og innhold av andre elementer kan være ulikt fordelt i gjenstanden som følge av utvinningsprosess og formingen av smijernet [21]. Dette medfører at enkelte områder utsettes for korrosjon tidligere enn andre. Forurensninger som karbon, kobber, nikkel og fosfor vil ha en innvirkning på jernets reduksjonspotensial. Avhengig av type og mengde forurensninger kan det både øke og senke reduksjonspotensialet lokalt [14]. I tilfeller hvor det økes vil flere jernioner oppstå på enkelte områder og tiltrekke seg flere klorider. Konsentrasjonen av klorid, og dermed korrosjonshastigheten, vil bli mye høyere på bestemte områder [3]. Det vil kunne være stor variasjon mellom prøvene da innhold av fremmede elementer mest sannsynligvis er svært forskjellig i gjenstandene. Mengden klorider i prøvene vil ikke bare være avhengig av konsentrasjonen av klorider i miljøet rundt, men også sammensetningen og heterogeniteten til smijernet [22].

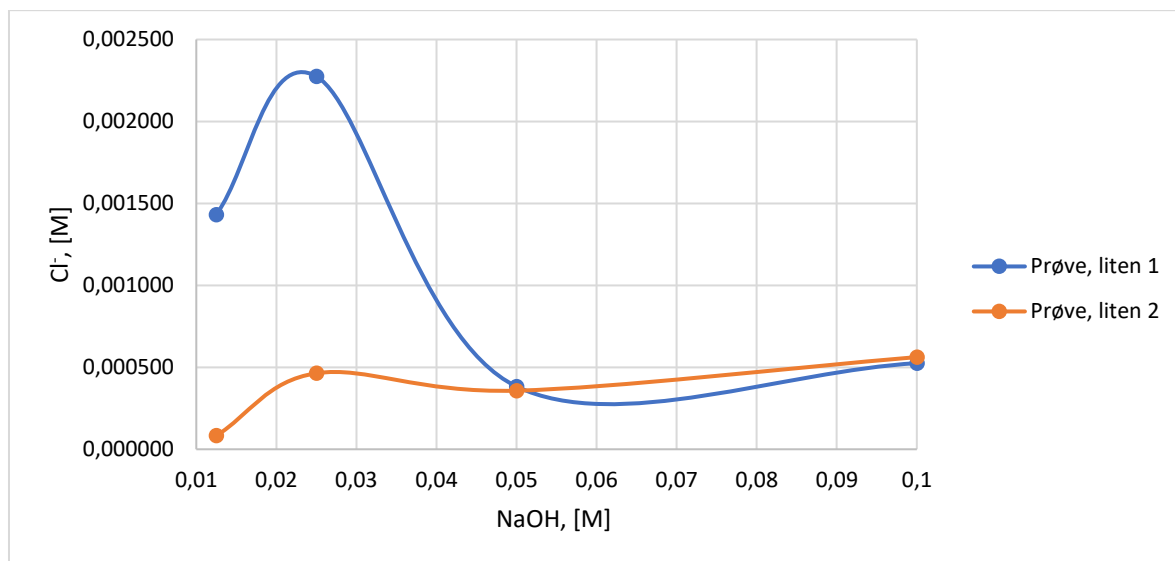
5.2 Effekten av pH, temperatur og bytte av bad på utvasking av salter

Endring av konsentrasjon av NaOH i bad, temperatur på varmeskap og antall bytter av badene kan bidra til å forbedre utvaskingen ved å gjøre den mindre tidkrevende eller mindre ressurskrevende. For at utvaskingen skal regnes som ferdig må kloridinnholdet i badet til prøvene være lavere enn 0,000400 M. Dette betyr ikke at høye målinger av klorider er negativt, spesielt ikke i det første badet. Jo høyere innhold av klorider som måles jo mer har blitt vasket ut av gjenstandene. Utvaskingen regnes som fullført når badet ikke lenger tar til seg en betydelig mengde klorider, noe som tyder på at innholdet i gjenstanden også er lav. Når resultatene evalueres og sammenlignes nedenfor vil det tas hensyn til både hvor raskt enkelte konsentrasjoner av natriumhydroksid gir et lavt nok eller tilnærmet lavt nok kloridinnhold, og hvor store endringer som har skjedd mellom første og andre måling. I tilfeller hvor høye kloridmålinger er blitt gjort på en prøve i det første badet og lave målinger er gjort etter det andre badet, vil dette regnes som en vellykket utvasking, gitt at sluttmålingen er under grensen. Hvis kloridnivået er lavt under første måling, uten å være lavere enn 0,000400 M, og liten endring har oppstått under andre måling, selv om kloridnivået er under grensen, kan det antas at det fremdeles er en betydelig mengde klorider igjen som enda ikke er vasket ut. Dette vil da medføre at korrosjonshastigheten ikke vil være neglisjerbar etter konservering og kan ha en negativ effekt på gjenstanden.

5.2.1 Effekten av konsentrasjon og pH

I forbindelse med konsentrasjonsprofilene i resultatene har alle prøvene i forsøk 4 mye høyere kloridmålinger enn standarden og forsøk 1-3, som vist i Figur 12 til Figur 15 og Figur 17 til Figur 20. Derimot er det tydelige variasjoner i kloridinnhold i badene med lavere konsentrasjoner som kan ha betydning for optimalisering av konserveringsmetoden.

Det er likheter i målt kloridinnhold mellom enkelte prøver som, etter de første fire ukene, blant annet skiller de små prøvene fra de store. Figur 38 viser at ulik mengde klorid har blitt vasket ut av de små prøvene i forsøk 1-3 og standarden, som tyder på at innholdet i overflaten til gjenstandene var relativt ulikt til å begynne med. Det fremdeles likhetstrekk som kommer frem uavhengig av forskjellige utgangspunkt. Konsentrasjonsprofilene for «Prøve, liten 1/2» er vist i Figur 38. I begge profilene fra figuren er det en økning i målt klorid på rundt 0,025 M NaOH. Det er derimot noe variasjon rundt hvilke andre konsentrasjoner som vasker ut mest klorider, men begge kurvene viser liten endring mellom 0,05 M og 0,1 M. Merk her at «Prøve, liten 2» i forsøk 1 og 3, og «Prøve, liten 1» i forsøk 3 ble avsluttet da alle hadde konsentrasjoner under 0,000400 M Cl⁻ som tilsvarer den øvre grensen for når utvaskingen ansees som ferdig. Konserveringen av disse ble avsluttet. Dette kan bety at konsentrasjonene ikke var høye nok til å vaske ut nok klorid, eller at prøvene inneholdt svært lave konsentrasjoner av klorider fra før. For forsøk 1 kan det antas at «Prøve, liten 2» inneholdt svært lite klorider til å begynne med da utvaskingen av «Prøve, liten 1» ga relativt høye målinger for forsøk 1 og løsningen skal derfor ha vært i stand til å vaske ut en betraktelig mengde i første omgang.

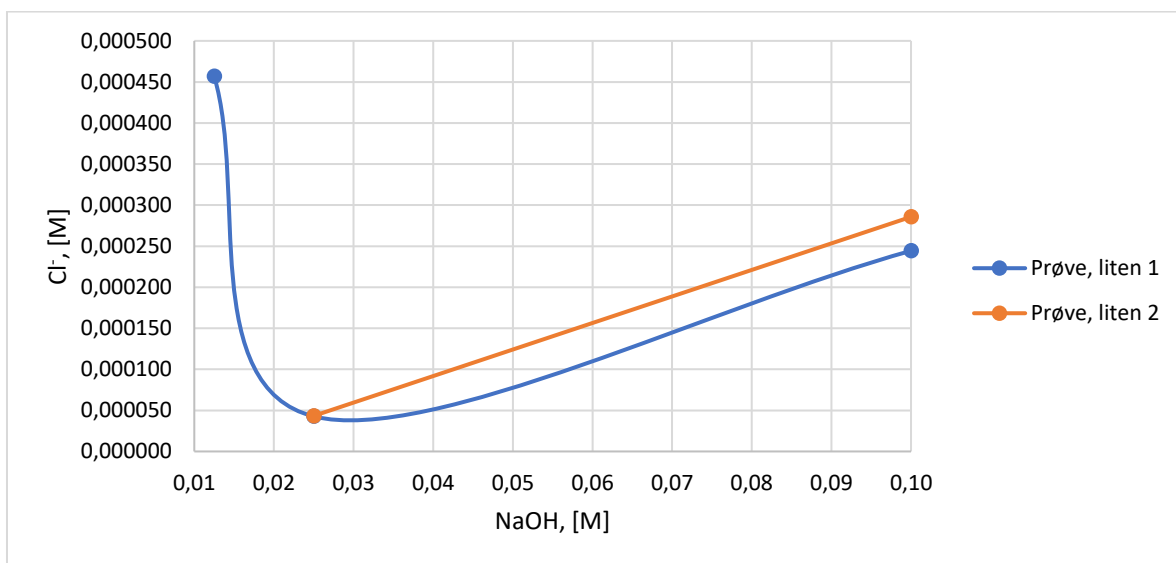


Figur 38: Konsentrasjonsprofilene for de små prøvene etter 4 uker, i bad opp til 0,1 M.

Etter 8 uker er kloridnivået i badene lavere for alle prøvene sammenlignet med etter 4 uker, som vist i Figur 38 og Figur 39. Kloridinnholdet i «prøve, liten 1» i forsøk 1 er derimot ikke under 0,000400 M og konserveringen har ikke blitt fullført i løpet av 8 uker. Konsentrasjonen av klorider er mye høyere etter første badet enn etter det andre som tyder på at forsøk 1 fremdeles har vært ineffektiv. Det er mer naturlig å anta at løsningen på 0,0125 M vasker ut større mengder klorider da verdiene etter 4 og 8 uker er relativt høye, uten at differansen mellom dem er lav.

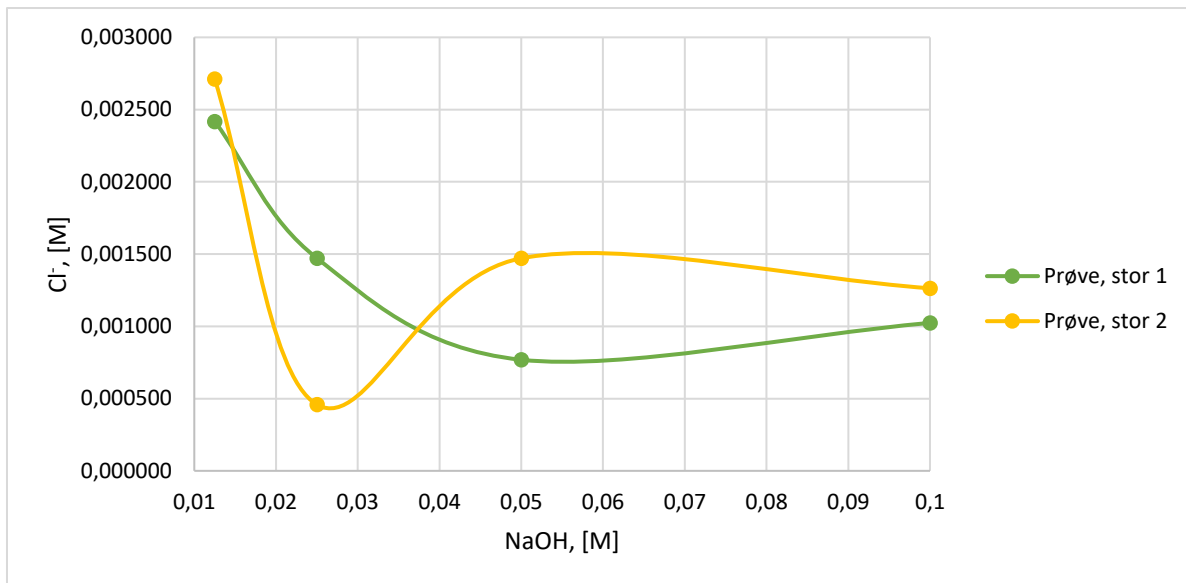
Etter 4 uker ga forsøk 2 relativt høye kloridmålinger for begge prøvene, som vist i Figur 38. Etter 8 uker har disse de laveste innholdene av klorider, og den store forskjellen mellom badene på 4 og 8 uker tyder på at en tilstrekkelig mengde klorider ble vasket ut i første omgang. Dette er svært gunstig da det tyder på at gjenstanden inneholder betraktelig mindre klorider etter utvaskingen uten at det skyldes at badene ikke er i stand til å vaske ut saltene.

De mindre prøvene i standarden har et høyere målt kloridinnhold etter 8 uker sammenlignet med forsøk 1 og 2. Målingene er under grensen for hvor utvaskingen anses som fullført, men sammenlignet med forsøk 2 er derimot forskjellen mellom konsentrasjonene målt hver av ukene svært ulik. Differansen i kloridinnhold mellom 4 uker og 8 uker for forsøk 2 er relativt høy, og kan tyde på at løsningen på 0,1 M vasker ut mindre klorider per bad. Derimot er det standarden som utnyttes i dag som betyr at korrosjonshastigheten etter konserveringen skal være lav nok til å regnes som neglisjerbar under rette forhold. Da utvasking i bad på 0,025 M har gitt like gode resultater, uten at det tyder på at en betydelig mengde klorider fremdeles sitter i gjenstanden, sammenlignet med standarden, kan denne konsentrasjonen være et alternativ til standardløsningen for mindre prøver. En lignende antagelse kan også gjøres for forsøk 1 da tilstrekkelig med klorider ser ut til å ha blitt vasket ut av 0,0125 M løsningen uten at det er under grensen for når utvaskingen er ferdig. Om denne konsentrasjonen skal tas i bruk bør derimot grensen på 0,000400 M Cl^- økes gitt at korrosjonshastigheten etter bruk av denne metoden er lav nok [2] [3]. Dette vil kunne redusere antall bad som byttes i løpet av utvaskingen og konserveringen gjenstander vil ta kortere tid.



Figur 39: Konsentrasjonsprofilene for de små prøvene etter 8 uker, i bad opp til 0,1 M.

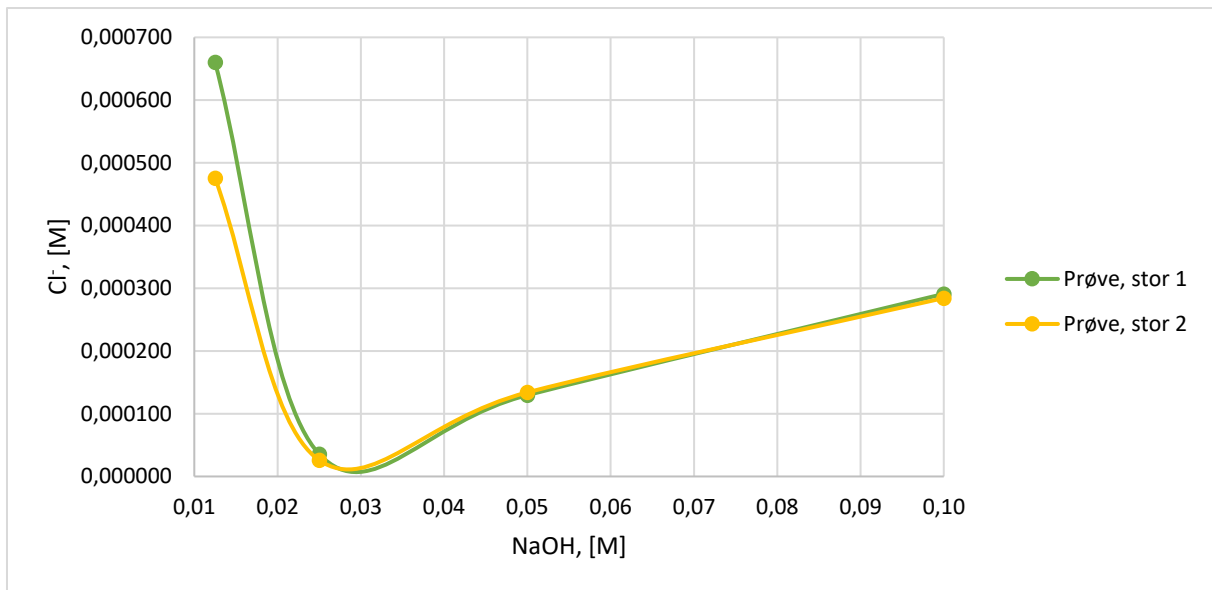
Konsentrasjonsprofilene etter 4 uker for de store prøvene har flere likhetstrekk, og er vist i Figur 40. For «Prøve, stor 1» har forsøk 1 høyest innhold av klorider i badene, mens standarden og forsøk 3 har lavere kloridinnhold. Sammenlignet har «Prøve, stor 2» også høyst kloridinnhold for forsøk 1, mens forsøk 2 har det lavest målte innholdet. Under det første badet virker forsøk 1, med en løsning på 0,0125 M NaOH, mest effektiv på å vaske ut klorider. Det kan også skyldes at begge prøvene generelt har et høyt kloridinnhold. De andre forsøkene er i alle tilfeller mye lavere enn forsøk 1, selv om det er stor variasjon i målt kloridinnhold mellom de forsøk 2 og 3 og standarden. Dermed er det sikrere å anta at variasjonen i disse målingene skyldes større forskjell i klorider i prøvene, og at løsningen på 0,0125 M er effektiv når det gjelder å vaske ut klorider. Til sammenligning har også «Prøve, liten 1» etter 4 uker høye målinger for forsøk 1, som vist i Figur 38.



Figur 40: Konsentrasjonsprofilene for de store prøvene etter 4 uker, i bad opp til 0,1 M.

Etter 8 uker er tendensene til konsentrasjonsprofilene for de store prøvene svært like, slik de også er for de små prøvene, som kan tyde på at utvaskingen skyller ut en gitt mengde klorider for hver løsning, uavhengig av kloridinnholdet i prøvene til å begynne med. Konserveringen ble ikke fullført for forsøk 1 for de store prøvene. Det er fremdeles stor differanse mellom første og andre måling som tyder på at løsningen på 0,0125 M er tilstrekkelig til å vaske ut en stor nok mengde klorider, selv om ønsket sluttkonsentrasjon ikke oppnås. Slik som for de små prøvene kan det være relevant å øke grensen for kloridinnhold hvis denne metoden skal tas i bruk. Svært lave målinger ble igjen gjort for både forsøk 2 og 3, men spesielt forsøk 2. Da badet på 0,025 M ga svært gode resultater for de små prøvene og det var relativt stor variasjone mellom spesielt «Prøve, stor 1» etter 4 og 8 uker, kan denne metoden igjen være et alternativ til standarden, uten behov for å endre grensen på kloridinnhold. «Prøve, stor 2» i forsøk 2 hadde en mindre endring mellom 4 og 8 uker, og dette skyldes sannsynligvis at innholdet av kloridet i prøven var lavt til å begynne med.

Utvasking i badet på 0,025 M har gitt like gode resultater, uten at det tyder på at en betydelig mengde klorider fremdeles sitter i gjenstanden. Sammenlignet med standarden kan denne konsentrasjonen være et alternativ til standardløsningen for mindre prøver. En lignende antagelse kan også gjøres for forsøk 1 da tilstrekkelig med klorider ser ut til å ha blitt vasket ut av 0,0125 M løsningen uten at det er under grensen for når utvaskingen er ferdig. Skal denne konsentrasjonen tas i bruk bør derimot grensen på 0,000400 M Cl^- økes.



Figur 41: Konsentrasjonsprofilene for de store prøvene etter 8 uker, i bad opp til 0,1 M.

For både de store og de små prøvene gir badene i standarden noen av de høyeste målingene etter 8 uker, av de prøvene med målinger under 0,000400 M. I noen tilfeller kan det skyldes at prøvene hadde et høyt innhold av klorider til å begynne med, men det kan også skyldes en motstand mot diffusjon [11]. Den høye konsentrasjonen av ioner i løsningen kan virke imot kraften som driver diffusjonen av kloridene ut i badet. Om mulig er motstanden lav nok til å være ubetydelig ved konsentrasjoner rundt 0,025 M og 0,0125 M uten at det er så lavt at konsentrasjons- og ladningsforskjellene ikke fremmer høy nok diffusjon av klorider. Ved ekstremt høye konsentrasjoner av NaOH, som for eksempel ved 1 M, kan det antas at motstanden overvinnes av konsentrasjon- og ladningsforskjeller, og kan bidra til å forklare de høye kloridmålingene i badene på 1 M.

Kloridmålingene for prøvene i forsøk 4 var etter både 4 og 8 uker svært høye, som vist i Tabell 3 og Tabell 4. Den høye konsentrasjonen av dissosiert Na^+ som dette gir vil tiltrekke seg kloridet i gjenstanden i så stor grad at motstanden mot diffusjon er neglisjerbar. Under forsøk 4 virket mengden klorider som ble vasket ut etter 8 uker tilnærmet upåvirket av de første 4 ukene. Dette er interessant da det tyder på at det gjenværende kloridet i prøvene som lå i bad med lavere konsentrasjoner fremdeles kan være svært høyt, uten at det anses som et problem i forbindelse med korrosjonshastighet [2] [5]. I løsningen på 1 M, som har pH 14, var det også antatt at prøvene kunne korrodere videre da jern i utgangspunktet er aktivt mellom pH 12 og 14 [7]. Det ble derimot ikke observert noe videre korrosjon på overflaten av «Prøve, liten 1» for forsøk 4, vist i Figur 21, som i utgangspunktet var sandblåst ned til jernoverflaten. Den høye pH-en kan ha hatt en passiverende effekt på jernet slik at korrosjon ikke oppstår, eller den høye temperaturen kan ha minket løseligheten av oksygen i badet slik at katodereaksjonen ble begrenset av oksygentilførsel [3].

5.2.2 Effekten av temperatur

Temperaturprofilene etter de første 4 ukene har flere fellestrekk, både for de små og de store prøvene, som vist i Figur 22 til Figur 25. Badene fra forsøk 6 har i alle tilfeller det laveste innholdet av klorider, med unntak av «Prøve, stor 2» hvor det ikke var mulig å gjøre målinger før byttet. I utgangspunktet skal diffusjonshastigheten være større ved høyere temperaturer, men her har både badene til standarden og forsøk 7 et betydelig høyere innhold av klorider til sammenligning [11]. Det er mulig å anta at kloridinnholdet i alle prøvene på 50°C er lave til å begynne med, men målingene etter 8 uker viser at kloridinnholdet fremdeles er høyt og i alle tilfellene ikke lavt nok til å kunne anse konserveringen som vellykket. Dette er i unntak av «Prøve, liten 1» som hadde et kloridinnhold under 0,000400 M etter 4 uker. Denne spesielt lave verdien skyldes sannsynligvis et lavt innhold av klorider i prøven til å begynne med. I tillegg er målingen etter 8 uker for «Prøve, liten 2» høyere enn etter 4 uker. Det kan tyde på at det oppstår en viss motstand mot diffusjon, men som skyldes temperaturen i stedet for konsentrasjon, som kan være en utfordring ved valg av konsentrasjon. Ved høyere temperaturer vil atomer og molekyler i løsningen ha en høyere aktivitet, noe som kan begrense transporten av Cl⁻ ut i badet.

For «Prøve, liten 1» og de store prøvene har badene til forsøk 7 gitt høyest kloridinnhold etter 4 uker. Etter 8 uker har tre av fire prøver et lavere kloridinnhold enn 0,000400 M. «Prøve, stor 2» har et målt innhold på 0,000415 M. De andre målingene er ikke langt under denne grensen for kloridinnhold. Dette kan tyde på at det ikke er lav diffusjonshastighet da de første målingene viser at badet i romtemperatur har en god evne til å trekke ut klorider, som vist i Tabell 5, spesielt for de store prøvene. Ut ifra verdiene i Tabell 5 og Tabell 6 er det også varierende hvor stor forskjell det er i kloridinnhold etter 4 uker og etter 8 uker. For de små prøvene er forskjellen svært liten, og lite klorider har blitt vasket ut for hvert bad. De store prøvene har en mye høyere differanse mellom første og andre måling, og gjelder både for forsøk 7 og standarden. Kloridet i overflaten og korrosjonsproduktene til prøvene til å begynne med har en stor betydning for mengden som skylles ut av løsningen [19]. Ved høye kloridinnhold i gjenstanden vil konsentrasjon- og ladningsforskjellene være mye høyere og mer klorid vil diffundere ut i badet, og da de store prøvene har en større overflate hvor klorider kan befinne seg vil de naturlig ha høyere målinger i begynnelsen og en større forskjell mellom start- og sluttmålinger [2].

5.2.3 Effekten av bytte av bad

Tidsprofilene gir informasjon om mengden klorider som vaskes ut etter en viss tid. For standarden er det en betydelig forskjell mellom start- og sluttmåling etter henholdsvis 4 uker og 8 uker, som vist i Figur 30 til Figur 33. Alle sluttmålingene er under 0,000400 M som medfører at konserveringen er fullført etter de 8 ukene. I alle tilfeller forventes dette av standarden da det er den som benyttes i dag i forbindelse med konservering gjennom utvasking av salter.

For forsøk 8 er tidsprofilen for alle prøvene svært lik frem til uke 6, som vist i Figur 34 til Figur 37. Det var også mindre forskjell på de små og store prøvene i forbindelse med kloridinnholdet målt i badene etter 2 uker, noe som tyder på at de små prøvene inneholdt en del klorider til å begynne med. Den største forskjellen på målingene er mellom 2 uker og 4 uker. Etter 4 uker er endringen i kloridinnhold i badene mye mindre, men det er også her kloridmålingene til slutt går under grensen. Det tyder på at diffusjonen går raskest i løpet av de to første ukene, men den vil sannsynligvis fortsette med noe lavere hastighet de to ukene videre hvis badene kun byttes en gang i måneden [11].

For de store prøvene, hvor utvaskingen var fullført etter 8 uker slik som for standarden, vil altså økt mengde bytter i løpet av måneden ha liten effekt. For mindre prøver kan derimot økt bytte av bad redusere konserveringstiden, men på bekostning av at mer ressurser brukes på badene. Merk at dette er for gjenstander det var forventet at, ved standard løsning på 0,1 M og temperatur på 60°C, ville være ferdig utvasket etter 8 uker. Hvis gjenstandene må stå lengre og krever at badet byttes mange ganger, som for eksempel ved svært store objekter, vil hyppigere bytte av bad kunne redusere konserveringstiden. Dette gjelder spesielt når forskjellen på målt kloridinnhold mellom badene begynner å avta. Da vil hyppigere målinger og bytte kunne korte ned slutfasen av konserveringen. Dette er da gitt at et kloridinnhold på under 0,000400 M etter 2 uker har like god effekt som 0,000400 M etter 4 uker. Det må tas stilling til om selv om kloridinnholdet i badet vil overstige 0,000400 M etter 4 uker selv om det ligger under grensen etter 2 uker.

5.3 Videre forsøk og undersøkelser

I forbindelse med resultatene oppnådd under dette prosjektet er det flere undersøkelser og videre forsøk som kan være nyttig i forbindelse med videre forbedring av metoden. For prøvene som ble konservert i forsøk 1-8 og standarden burde videre undersøkelser på korrosjonshastighet gjøres [6]. Et korrosjonskammer kan for eksempel benyttes for å se om noen prøver viser større eller mindre tendenser til å korrodere sammenlignet med standarden. Før dette bør prøvene bli sandblåst ned til jernoverflaten, om mulig, slik at det er lettere å observere på hvilke prøver korrosjon oppstår, hvor utbredt den er og hvor mye som eventuelt har korrodert. Dette kan mer informasjon om metodene benyttet i forsøk 1 og 2 er mer eller like effektive som metoden for standarden, da de ut ifra kloridmålingene har gitt gode resultater.

De fleste resultatene har gitt informasjon om hvordan ressursbruk kan begrenses, både i forbindelse med konsentrasjonen til løsningene og temperaturen badene har stått i. Både forsøk 1, 2, 7 og standarden har gitt gode resultater, men bidrar ikke til å begrense tiden konserveringen tar, som i noen tilfeller er mer ønskelig. For forsøk 4 var alle målingene svært høye både etter 4 uker og 8 uker. Det hadde vært relevant å finne ut hvordan disse prøvene gjør det i et korrosjonskammer da forsøket tyder på at en større mengde klorider har blitt vasket ut. Eventuelt kan et nytt forsøk utføres hvor prøver kan være i et bad på 1 M NaOH i 4 uker, og deretter erstattes av et bad på 0,1 M for de neste 4 ukene for å se hvor stor effekt det første badet har hatt. Da en løsning på så høy konsentrasjon ikke ser ut til å aktivere overflaten betydelig kan dette i fremtiden føre til en ny metode som er mindre tidkrevende, men som går på bekostning av at mye større mengder natriumhydroksid trengs.

Bruk av andre konsentrasjoner i badene er sannsynligvis det letteste å endre. Da er det mulig å kontrollere konsentrasjonen til hvert enkelt bad uavhengig av de andre. Dette er mer utfordrende i forbindelse med temperatur da flere bad ofte plasseres i samme varmeskap, og er dermed avhengig av å ha lik temperatur på alle. Forsøk 7 har indikert at bad plassert i romtemperatur også kan være effektive, men her burde flere prøver undersøkes for å kunne bekrefte dette. Da 60°C har blitt brukt på alle forsøkene med varierende konsentrasjon er det sikrere å anta at denne temperaturen bidrar til at konserveringen er effektiv ved disse konsentrasjonene. Det hadde også vært interessant å finne ut hvor effektive metodene fra forsøk 1 og 2 er for større gjenstander sammenlignet med standard metode. Dette vil gi et innblikk i om disse er effektive kun ved mindre prøver eller om de også er like effektive på større. Eventuell testing i korrosjonskammer gi informasjon om det er relevant å gå videre med disse metodene, og om for eksempel grensen for kloridinnhold i bad på 0,0125 M burde økes.

Kunstig fremstilte prøver med kjent kloridinnhold kan benyttes til videre forsøk, da resultatene vil være mer sammenlignbare. Det ukjente kloridinnholdet i prøvene brukt i dette prosjektet gjør det noe utfordrende å bedømme resultatene, men fordelen er at de er mer virkelighetsnære og dermed mer anvendbare for dette spesifikke bruksområdet. Å utføre samme forsøk på prøver med kjent kloridinnhold kunne derimot gi et interessant sammenligningsgrunnlag, og bidratt til å gi informasjon om eventuelle andre faktorer som påvirker korrosjonshastigheten enn kloridinnhold.

6 Konklusjon

Ved konservering av arkeologisk jern gjennom utvasking av salter vil flere faktorer ha en innvirkning på hvor effektiv og ressurskrevende metoden er. Mengden og type korrosjonsprodukt på en gjenstand har en innvirkning på innhold av klorider i gjenstanden før utvaskingen. Ved å redusere mengden korrosjonsprodukt med for eksempel sandblåsing, vil utvaskingen kunne ta kortere tid da prøven uten korrosjonsprodukt vil inneholde mindre klorider.

I forbindelse med hvilken konsentrasjon av natriumhydroksid som er best egnet til konserveringen, er alle konsentrasjonene fra forsøkene i stand til å vaske ut en betydelig mengde klorider med hensyn på grensen på 0,000400 M, med unntak av forsøk 1 for «Prøve, liten 1», «Prøve, stor 1/2.» Løsningen på 0,025 M gir gode sammenlignet med hvor lav konsentrasjonen er, og vil i forbindelse med å senke forbruket av NaOH være best egnet. Ved bruk av denne konsentrasjonen kan fremdeles den standard grensen på 0,000400 M klorider tas hensyn til. Forsøk 1 vasket også ut en betydelig mengde klorider, men hadde ikke et lavt nok innhold av klorider til at utvaskingen kunne anses fullført. Det antas derimot at dette ikke skyldes at prøvene har et høyt kloridinnhold til å begynne med, men at løsningen er i stand til å trekke ut mye klorider og vil dermed kunne trenge en ny grense for lavest målte kloridinnhold hvis denne metoden skal tas i bruk. Forsøk 4 ga i alle tilfeller veldig høye kloridmålinger, og videre forsøk kan gjøres på denne metoden da den eventuelt kan brukes til å korte ned konserveringstiden, mot et høyere forbruk av NaOH, hvis den er i stand til å vaske ut store mengder klorider for hvert bad og på kort tid.

Temperaturprofilene viste at i alle tilfeller vil enten romtemperatur eller en temperatur på 60°C være mest effektiv. Det mistenkes at temperaturer opp mot 60°C gir en stor nok motstand i løsningen til at diffusjonen ikke er lite effektiv, men at denne motstanden overvinnes på rundt 60°C. Da forsøk 1-4 er gjort med konstant temperatur på 60°C vil det være en fordel å fortsette med bruk av denne temperaturen hvis en annen konsentrasjon skal brukes. Resultatene tyder på at ved konservering i 0,1 M løsning vil prøver også kunne stå i romtemperatur uten at dette vil ha en betydelig effekt på konserveringen.

Ved å oftere bytte bad vil særlig konserveringen av små prøver kunne avsluttes raskere. Resultatene tyder på at å øke antall bytter har lite effekt på diffusjonen, annet enn å bekrefte at diffusjonshastigheten av klorider i badet minker jo lengre badet står. Å øke antall bytter per måned har gitt et godt innblikk i når de største endringene i konsentrasjon av klorider er og hvor store de er. Derimot er det noe usikkert om grunnen til at konserveringen kunne avsluttes i tide for alle prøvene i forsøk 8 skyldes at kloridinnholdet i prøvene etter 6-8 uker er lavt nok, eller om det ikke har gått nok tid til å se om nok klorid har diffundert ut i henhold til grensen på 0,000400 M.

For å kunne bekrefte om metodene brukt ovenfor har vært effektiv nok eller ikke, burde alle prøvene ideelt testes i et korrosjonskammer. Dette er for å avgjøre om korrosjonshastigheten er lav nok til at den over tid, i rett miljø, kan anses som neglisjerbar.

Referanser

- [1] B. Solberg, «Store Norske Leksikon,» 01 Februar 2018. [Internett]. Available: <https://snl.no/Jernalderen>. [Funnet 2021].
- [2] M. B. Rimmer, «Investigating the treatment of chloride-infested archaeological iron objects,» UMI, Cardiff, 2010.
- [3] E. Bardal, Korrosjon og korrosjonsvern, Oslo: Tapir, 1994.
- [4] J. M. Cronyn, The Elements of Archaeological Conservation, London: Routledge, 1990.
- [5] D. Burgess, Chemical Science and Conservation, London: MACMILLAN EDUCATION LTD, 1990.
- [6] J. Scully, The Fundamentals of Corrosion, Oxford: Pregamon Press Ltd., 1975.
- [7] M. Ystenes, «Pourbaix-diagrammer.,» Januar 1998. [Internett]. Available: <https://folk.ntnu.no/ystenes/pedagogikk/tmt4105/pourbaix/>.
- [8] B. Chatterjee, «ResearchGate,» Januar 2015. [Internett]. Available: https://www.google.no/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2F5chematic-drawing-of-an-anodic-polarization-curve_fig3_286359930&psig=AOvVawOOiQ48nxb2MCJ9nYVcPg8n&ust=1618052702647000&source=images&cd=vfe&ved=0CAMQjB1qFwoTCMitrq2C8e8CFQAA. [Funnet 2021].
- [9] UiO, «Jord,» Institutt for biovitenskap, 3 Mai 2021. [Internett]. Available: <https://www.mn.uio.no/ibv/tjenester/kunnskap/plantefys/leksikon/j/jord.html#:~:text=De%20flest%20jordtyper%20i%20fuktige,myrjord%20kan%20ha%20pH%203>. [Funnet 2021].
- [10] E. Bratberg, «Jordreaksjon,» 30 November 2014. [Internett]. Available: <https://snl.no/jordreaksjon>. [Funnet 2021].
- [11] W. Callister og D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering, John Wiley & Sons Inc, 2014.
- [12] B. Knight, Conservation of Iron, 1982.
- [13] Britannica, «Magnetite and chromite,» 9 August 2018. [Internett]. Available: <https://www.britannica.com/science/dolomite-mineral/Uses>. [Funnet 2021].
- [14] D. A. Scott og G. Eggert, Iron and Steel in Art, London: Archetype Publications Ltd., 2009.
- [15] Geoderma, *Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds*, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706100000045>, 2000.
- [16] A. Ito og M. Kamihira, «Nanoparticles in Translational Science and Medicine,» ScienceDirect, 2011.
- [17] A. B. Seabra og P. S. Haddad, «Antimicrobial Applications of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles,» ScienceDirect, 2017.

- [18] Britannica, «Maghemite,» 20 Desember 2006. [Internett]. Available: <https://www.britannica.com/science/maghemite/additional-info#history>. [Funnet 2021].
- [19] Britannica, «Goethite,» 9 januar 2019. [Internett]. Available: <https://www.britannica.com/science/goethite>. [Funnet 2021].
- [20] B. Solberg, «Jernvinna,» Store norske leksikon, 1 September 2020. [Internett]. Available: <https://snl.no/jernvinna>. [Funnet 2021].
- [21] A. Cottrell, *An Introduction to Metallurgy*, London: Edward Arnold Ltd., 1975.
- [22] Britannica, «Wrought Iron,» 12 September 2018. [Internett]. Available: <https://www.britannica.com/technology/wrought-iron/additional-info#history>. [Funnet 2021].
- [23] R. Tylecote, *The early history of metallurgy in Europe*, Essex: Longman Group UK Ltd., 1987.
- [24] C. H. Lorencic, «An Introduction to Iron Smelting – Part IV: Furnace Design,» Harald the Smith, 9 April 2018. [Internett]. Available: <https://www.haraldthesmith.com/iron-smelting-part-iv-furnace-design/?fbclid=IwAR1c-pahFvWLM1zm7MAjsdjF5IDxGvskVWX1eolTThG2WyldzNE3EQ48f0U>. [Funnet 2021].
- [25] U.S. General Services Administration, 29 Januar 2018. [Internett]. Available: https://www.gsa.gov/node/88166?Form_Load=88547. [Funnet 2021].
- [26] Cambridge University, *Low carbon steel*, GRANTA EduPack, 2020.
- [27] B. Appelbaum, *Conservation Treatment Methodology*, Oxford: Elsevier Ltd., 2007.
- [28] ICOM-CC Metal, *Metal 2010*, Charleston, 2010.
- [29] Journal of the International Institute for Conservation - Canadian Group, *The Storage of Archaeological Iron in Deoxygenated Aqueous Solutions*, Ottawa: National Printers Inc., 1987.
- [30] A. Doménech-Carbó, M. T. Doménech-Carbó og V. Costa, *Electrochemical Methods in Archaeometry, Conservation and Restoration*, Springer Nature Switzerland AG, 2009.
- [31] N. Hjelm-Hansen, *Metallkonservering*, København: Konservatorskolen, 1986.
- [32] B. Schmutzler, *Investigations into the alkaline sulfite treatment for conservation of large quantities of archaeological iron objects*, Stuttgart, 2006.
- [33] H. L. Aannestad, «Sverd (vikingtid),» Store norske leksikon, 15 Juli 2019. [Internett]. Available: https://snl.no/sverd_-_vikingtid. [Funnet 2021].
- [34] E. Sandmo, «Fant 1200 år gammelt sverd ved E39 i Trøndelag,» NRK, 26 August 2020. [Internett]. Available: <https://www.nrk.no/trondelag/fant-1200-ar-gammelt-vikingsverd-ved-e39-pa-vinjeora-1.15133363>. [Funnet 2021].

Vedlegg 1

Risikovurdering gjort i forkant av forberedelser av prøver og laboratorieforsøk er vist i Tabell 9.

Tabell 9: Sikker jobbanalyse for klargjøring av prøver og laboratorieforsøk.

| Aktivitet/arbeidsoppgave | Mulig uønsket hendelse | Eksisterende risikovurderende tiltak | Sannsynlighet (1-5) | Risiko | | | | Risikoverdi |
|------------------------------|--|--|------------------------|-------------------|---------------------|---------------------------------|------------------|-------------|
| | | | | Menneske (1-5) | Ytre miljø (1-5) | Økonomi/ materielle (1-5) | Omdømme (1-5) | |
| Finne og klargjøre prøver | Kan få kutt eller irritert hud av korrosjonsprodukt | Bruker hansker | 3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 3 |
| Ta røntgenbilder | Utsatt for røntgenstråling | Røntgenmaskin blassert i eget, isolasjonskammer. Ekstern veileder er til stede og veileder/utfører hele prosessen | 2 | 4 | 1 | 1 | 3 | 8 |
| Bruk av NaOH 1 M | Kan gi alvorlige etseskader på hud og øyne | Bruker hansker og vernebriller. Nødvendig utstyr for høyespyling er tilgjengelig på lab | 2 | 4 | 1 | 1 | 3 | 8 |
| Bruk av NaOH 0,1 M | Kan gi alvorlige etseskader på hud og øyne | Bruker hansker og vernebriller. Nødvendig utstyr for høyespyling er tilgjengelig på lab | 2 | 3 | 1 | 1 | 3 | 6 |
| Bruk av NaOH > 0,01 M | Kan gi irritert hud og alvorlig øyeirritasjon | Bruker hansker og vernebriller. Nødvendig utstyr for høyespyling er tilgjengelig på lab | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 4 |
| Bruk av varmeskap, max. 70°C | Fare for å klemme fingrene i døren. Kan brenne seg når prøvene skal tas ut | Bruker hansker som isolerer mot varme. Forsiktighet ved lukking av skap | 2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Fare for smitte av COVID-19 | Det er en hvis risiko for å bli smittet av viruset. Dette gjelder både det vanlige- og mutantviruset | Nødvendige smittervernstiltak som bruk av munnbind, hansker, antibac og holde 2 meters avstand vil bli tatt hensyn til under alt opphold på lab, eller generelt på | 3 | 2 | 3 | 1 | 2 | 9 |

Vedlegg 2

Rådata for kloridmålinger. Tre kloridmålinger ble tatt av hver prøve, og er vist i Tabell 10 til Tabell 21. Disse ble brukt til å beregne gjennomsnittsverdiene brukt i resultatene.

Tabell 10: Kloridmålinger for forsøk 8 etter 2 uker.

| | |
|----------------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,002587 |
| | 0,002520 |
| | 0,002485 |
| Prøve, liten 2 | 0,002163 |
| | 0,001917 |
| | 0,002369 |
| Prøve, stor 1 | 0,004280 |
| | 0,004636 |
| | 0,004811 |
| Prøve, stor 2 | 0,002207 |
| | 0,002458 |
| | 0,002616 |

Tabell 11: Kloridmålinger for forsøk 8 etter 4 uker.

| | |
|----------------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000557 |
| | 0,000532 |
| | 0,000518 |
| Prøve, liten 2 | 0,000605 |
| | 0,000601 |
| | 0,000559 |
| Prøve, stor 1 | 0,000467 |
| | 0,000607 |
| | 0,000613 |
| Prøve, stor 2 | 0,000555 |
| | 0,000647 |
| | 0,000600 |

Tabell 12: Kloridmålinger for standarden etter 4 uker.

| | |
|----------------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000420 |
| | 0,000611 |
| | 0,000545 |
| Prøve, liten 2 | 0,000490 |
| | 0,000645 |
| | 0,000552 |
| Prøve, stor 1 | 0,000889 |
| | 0,001137 |
| | 0,001046 |
| Prøve, stor 2 | 0,001346 |
| | 0,001239 |
| | 0,001205 |

Tabell 13: Kloridmålinger for forsøk 1 og 2 etter 4 uker.

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,001400 | 0,002276 |
| | 0,001460 | 0,002244 |
| | 0,001435 | 0,002304 |
| Prøve, liten 2 | 0,000091 | 0,000459 |
| | 0,000060 | 0,000437 |
| | 0,000097 | 0,000495 |
| Prøve, stor 1 | 0,002579 | 0,001464 |
| | 0,002318 | 0,001457 |
| | 0,002358 | 0,001495 |
| Prøve, stor 2 | 0,002599 | 0,000421 |
| | 0,002718 | 0,000416 |
| | 0,002817 | 0,000539 |

Tabell 14: Kloridmålinger for forsøk 3 og 4 etter 4 uker.

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000369 | 0,010862 |
| | 0,000382 | 0,012356 |
| | 0,000398 | 0,012144 |
| Prøve, liten 2 | 0,000316 | 0,015458 |
| | 0,000383 | 0,012872 |
| | 0,000374 | 0,012356 |
| Prøve, stor 1 | 0,000785 | 0,017375 |
| | 0,000761 | 0,016516 |
| | 0,000760 | 0,015645 |
| Prøve, stor 2 | 0,001365 | 0,015226 |
| | 0,001476 | 0,014339 |
| | 0,001572 | 0,011008 |

Tabell 15: Kloridmålinger for forsøk 6 og 7 etter 4 uker.

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000719 | 0,000354 |
| | 0,000628 | 0,000342 |
| | 0,000638 | 0,000477 |
| Prøve, liten 2 | 0,000514 | 0,000418 |
| | 0,000459 | 0,000462 |
| | 0,000594 | 0,000487 |
| Prøve, stor 1 | 0,003170 | 0,000626 |
| | 0,003398 | 0,000743 |
| | 0,003626 | 0,000706 |
| Prøve, stor 2 | 0,002224 | - |
| | 0,002006 | - |
| | 0,001800 | - |

Tabell 16: Kloridmålinger for forsøk 8 etter 6 uker.

| | |
|----------------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000366 |
| | 0,000311 |
| | 0,000272 |
| Prøve, liten 2 | 0,000271 |
| | 0,000337 |
| | 0,000386 |
| Prøve, stor 1 | 0,000518 |
| | 0,000411 |
| | 0,000463 |
| Prøve, stor 2 | 0,000476 |
| | 0,000405 |
| | 0,000447 |

Tabell 17: Kloridmålinger for forsøk 8 etter 8 uker.

| | |
|----------------|----------|
| Prøve, liten 1 | - |
| | - |
| | - |
| Prøve, liten 2 | - |
| | - |
| | - |
| Prøve, stor 1 | 0,000347 |
| | 0,000274 |
| | 0,000325 |
| Prøve, stor 2 | 0,000315 |
| | 0,000304 |
| | 0,000284 |

Tabell 18: Kloridmålinger for standarden etter 8 uker.

| | |
|----------------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000241 |
| | 0,000248 |
| | 0,000244 |
| Prøve, liten 2 | 0,000241 |
| | 0,000344 |
| | 0,000272 |
| Prøve, stor 1 | 0,000254 |
| | 0,000342 |
| | 0,000277 |
| Prøve, stor 2 | 0,000246 |
| | 0,000340 |
| | 0,000267 |

Tabell 19: Kloridmålinger for forsøk 1 og 2 etter 8 uker.

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000496 | 0,000041 |
| | 0,000448 | 0,000046 |
| | 0,000427 | 0,000041 |
| Prøve, liten 2 | - | 0,000032 |
| | - | 0,000055 |
| | - | 0,000043 |
| Prøve, stor 1 | 0,0006 | 0,000037 |
| | 0,000693 | 0,000038 |
| | 0,000687 | 0,000032 |
| Prøve, stor 2 | 0,000438 | 0,000016 |
| | 0,000518 | 0,000026 |
| | 0,00047 | 0,000036 |

Tabell 20: Kloridmålinger for forsøk 3 og 4 etter 8 uker.

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | - | 0,006469 |
| | - | 0,006243 |
| | - | 0,005016 |
| Prøve, liten 2 | - | 0,005096 |
| | - | 0,007341 |
| | - | 0,005621 |
| Prøve, stor 1 | 0,000142 | 0,010633 |
| | 0,000128 | 0,010353 |
| | 0,000119 | 0,010905 |
| Prøve, stor 2 | 0,000137 | 0,008722 |
| | 0,000141 | 0,008195 |
| | 0,000124 | 0,009444 |

Tabell 21: Kloridmålinger for forsøk 6 og 7 etter 8 uker.

| | | |
|----------------|----------|----------|
| Prøve, liten 1 | 0,000373 | 0,000342 |
| | 0,000377 | 0,000537 |
| | 0,000385 | 0,000646 |
| Prøve, liten 2 | 0,000398 | 0,000546 |
| | 0,000400 | 0,000618 |
| | 0,000400 | 0,000690 |
| Prøve, stor 1 | 0,000392 | - |
| | 0,000383 | - |
| | 0,000394 | - |
| Prøve, stor 2 | 0,000411 | 0,000507 |
| | 0,000419 | 0,000591 |
| | 0,000424 | 0,000824 |

Vedlegg 3

Kunsten å konservere



Se for deg at du er på et museum. Vitenskapsmuseet for eksempel. Det henger gamle sverd og redskap på rekke og rad, hvor flere ser ut som de kommer rett ut av Game of Thrones. Skinnende, kanskje utsmykkede og med et par skader her og der. Disse er derimot ikke gamle fordi de kommer fra sesong 1, men fordi de kommer fra utgravninger og er datert flere hundre år tilbake. Ser disse gjenstandene virkelig så bra når de kommer rett opp av jorda? Nei. Nei, det gjør de ikke. De ser sånn ut:



Figur 42: Sverd etter utgraving (før konservering, spoiler! [34])

Så hvordan går gamle rustne sverd fra å se ut som det der, til dette?



Figur 43: Vikingsverd (etter konservering) [33].

Svaret er konservering. God konservering. Nå viser kanskje «før»- og «etter»-bildene en litt vel drastisk endring i tilstand, og det skyldes nok at det ikke er samme sverd, men god konservering av sverdet etter utgraving er essensielt for å gjenopprette den opprinnelige tilstanden og hindre videre degradering, så godt det lar seg gjøre. Her er fokuset spesielt på å hindre degradering, for gjettt hva, bare fordi sverdet er tatt opp av bakket så slutter det ikke å ruste!

Det rustet faktisk mer. For at jern skal kunne ruste må det være bløtt eller fuktig (bare fuktig luft er nok), og ha god tilgang på oksygen [3]. I jorda er det noe, men ikke så mye at jernet i sverdet rustet bort med en gang [14]. Det kan ta ganske lang tid, men nede i bakken er det jo akkurat tid det har hatt (et par hundre år) og gjenstandene er derfor ganske gjennomrustede. Over bakken derimot er det masse luft, og dermed masse oksygen, og ting begynner å ruste. Raskt [5].

Når jernet ligger i jorda trekker det til seg klorider, som er ionene til klor (Cl^-), og disse gjør at jernet rustet enda raskere når de tas opp av bakken [9]. Hvis jernet og lufta er helt tørr vil ikke sverdet ruste, men dette er nesten umulig å få til. Kloridet gjør at det kan ruste raskere enn man vil, selv i veldig tørr luft. Hvis disse kloridene kan fjernes er det mye lettere å hindre at sverdet ødelegges [4].

Løsningen på rustproblemet er konservering. For jern er en av de vanligste konserveringsmetodene utvasking av salter. Dette er en metode som fjerner klorider fra gjenstander. Da legges gjenstanden man ønsker å korrodere i et bad med natriumhydroksid, NaOH , som er en sterk base. Det vil si at alle molekylene deles opp og blir til natriumioner (Na^+) og hydroksider (OH^-). Natriumionene trekker kloridet fra jernet, binder seg til det og vi får den kjente kjemiske formelen NaCl , altså vanlig salt. Dette er derimot en tidkrevende prosess som kan ta et år, og bruker mye NaOH da badene må byttes ut etter hvert som de fylles opp med klorider, og væsken kan ikke brukes på nytt. I tillegg bør badene stå i varmeskap på 60°C . Det er her jeg, forfatteren av teksten, kommer inn i bildet. Jeg har forsket på å gjøre utvasking raskere og mindre ressurskrevende [2].

Armert med en gamle nagler fra tidligere utgravninger, masse NaOH , to varmeskap, litt måleutstyr og en drøm satte jeg i gang med å prøve å forbedre denne prosessen. Flere forsøk ble kjørt parallelt med en standard, som tilsvarer metoden de bruker i dag. Det ble testet ulike tre konsentrasjoner på badene som var lavere enn den for standarden og en konsentrasjon som var høyere. Konserveringen ble også gjort i romtemperatur og på 50°C , i stede for 60°C som standarden bruker. Det ble også forsøkt å bytte bad oftere på noen av prøvene.



Figur 44: Prøvene brukt i eksperimentet.

Konklusjonen var at de to laveste konsentrasjonene som ble testet var i stand til å trekke ut mye klorider fra naglene og kan derfor være et alternativ til standarden da de bruker mindre NaOH . Det er kanskje ikke så nødvendig å endre temperatur, men forsøket viste at romtemperatur også fungerte helt greit, som er fint å vite hvis varmeskapene er fulle. For litt mindre prøver kan det å oftere bytte bad gjøre at konserveringen blir ferdig fortere, men da trengs det mer NaOH enn vanlig.

Konservering av arkeologiske gjenstander er et viktig fagområde da det gjør det mulig å ta vare på kulturarven vår, og gir oss mulighet til å studere dem og lære mer om tiden de kommer fra.

Skrevet av: Marie R. Sørli