

Koppartvål

Möjligheterna att isolera mässing från läder
och därigenom förhindra att tvål uppstår



Amanda Sörhammar

**Uppsats för avläggande av filosofie kandidatexamen i
Kulturvård, Konservatorprogrammet**

15 hp

**Institutionen för kulturvård
Göteborgs universitet**

2012:22



Koppartvål

Möjligheterna att isolera mässing från läder
och därigenom förhindra att tvål uppstår

Amanda Sörhammar

Handledare: Krister Svedhage

Kandidatuppsats, 15 hp
Konservatorprogrammet
Lå 2011/12

Program in Integrated Conservation of Cultural Property
Graduating thesis, BA/Sc, 2012

By: Amanda Sörhammar
Mentor: Krister Svedhage

Copper Soap – the Possibility to Isolate the Brass from the Leather and Thereby Preventing the Formation of Soap

ABSTRACT

Objects where brass and leather are combined with each other often lead to the brass corroding heavily and turning green. This type of corrosion product is called copper soap and can occur even when the object is stored at low relative humidity (RH) of 30 %. What happens is that the hydrogen ions in carboxylic acids (fatty acids) associated with the leather are replaced by copper ions from the brass. It takes contact between the two materials for this to occur, why the question was asked if the brass in some way could be isolated from the leather. An experimental study was made of the insulation capability of the polyester material Melinex. Eight leather samples were prepared with brass rings around the leather treated with three different fats: lanolin, olive oil and the commercial product Ekol oil. In three of the samples the brass was isolated from the leather by placing a film of the Melinex between the two materials. The rings were examined by energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM-EDX), which showed that they were brass. The leather was investigated with ferritest and vanillin test, which found out that it, was tanned with hydrolysable vegetable tanning agents. Copper soap was simulated in a climate chamber with near 100 % RH and at room temperature for four weeks. The samples without Melinex showed green corrosion while those with Melinex did not. Raman spectroscopy, however, did not prove that it was specifically copper soap. A study using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) showed that it was both copper and zinc soap that had formed. SEM-EDX analysis showed that no copper ions penetrated the leather structure when Melinex were used as insulation.

Title in original language: Koppartvål – möjligheterna att isolera mässing från läder och därigenom förhindra att tvål uppstår

Language of text: Swedish

Number of pages: 27

Keywords: Copper soap, copper carboxylate, leather, brass, insulation, Melinex, SEM-EDX, FTIR

ISSN 1101-3303

ISRN GU/KUV—12/22--SE

Förord

Jag vill tacka min handledare Krister Svedhage för alla råd och tips och fin handledning under uppsatsskrivningen. Jag vill ägna ett stort tack till Jonny Bjurman som hjälpt mig med mina experiment och undersökningar i SEM-EDX, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) och Ramanspektroskopi samt till Maria Höijer för all hjälp i laboratoriet och med fotografering i mikroskop. Ett tack till Anna Adrian på Göteborgs Stadsmuseum för att hon tagit sig tid att ta emot mig för fotografering av föremål. Till sist vill jag tacka mina fantastiska kurskamrater och de lärare som var med under våra givande diskussionsmöten på institutionen och drev uppsatsen framåt.

INNEHÅLL

1. Inledning.....	3
1.1 Bakgrund och problemformulering	3
1.2 Frågeställningar	4
1.3 Syfte och målsättning	4
1.4 Avgränsningar	4
2. Material, koppartvål och isolering.....	5
2.1 Mässing	5
2.2 Läder.....	5
2.3 Koppartvål.....	8
2.4 Isolering.....	10
3. Experimentell undersökning	12
3.1 Förundersökning av mässingsringarna och lädret	12
3.2 Förundersökningar för effektivt klimatförhållande.....	12
3.3 Skapande av koppartvål	13
3.4 Undersökning av isoleringsförmågan hos Melinex.....	14
4. Resultat.....	15
5. Diskussion	16
6. Sammanfattning	19
Bildförteckning.....	21
Käll- och litteraturförteckning.....	22
Otryckta källor.....	22
Tryckta källor och litteratur.....	22
Bilaga 1 ”Mässingsringarnas sammansättning”	I
Bilaga 2 ”Inträngning av kopparjoner i läderstrukturen”.....	II
Bilaga 3 ”Spektrum för koppartvål”	IV
Bilaga 4 ”Spektrum för FTIR”	VI

1. Inledning

1.1 Bakgrund och problemformulering

Under min praktiktermin på konservatorprogrammet tillbringade jag tre månader på myndigheten Livrustkammaren, Skokloster slott och Hallwylska museet (LSH). Där arbetade jag mycket med mässingsföremål och kände att jag ville skriva en uppsats om mässing, som är en legering mellan koppar och zink. Jag kom även i kontakt med ryttarföremål såsom sadlar, seldon och stigläder. Vissa av dessa föremål tar relativt stor plats att förvara. Därför magasineras de ofta mer eller mindre hoprullade. Då lädret torkar ut blir det hårt och föremålet ”fastnar” i den position det ligger i. På så vis förlorar det sitt ursprungliga utseende och kan inte längre ställas ut för att visas upp i sitt rätta syfte. För att bevara lädrets mjukhet och flexibilitet, även då det förvaras i magasin, har många museer tidigare behandlat lädret genom att fetta in det med jämna mellanrum. Idag anses det inte längre vara den optimala lösningen då infettning i dåliga klimatförhållanden lätt leder till problem med mögel och andra mikrobiella angrepp.

Ryttarföremål är endast ett exempel på kompositföremål, där mässing och läder ofta återfinns i kontakt med varandra. En infettning av lädret på sådana föremål leder till ännu ett problem. Många gånger har mässingen korroderat kraftigt och blivit grön. Denna typ av korrosionsprodukt brukar kallas koppartvål och bildas då kopparen i mässingen reagerar med fettsyror i lädret, bland annat från infettning. Den gröna korrosionen missfärgar lädret och missfärgningen går inte att ta bort. Tvålen på mässingen är däremot relativt lätt att avlägsna om korrosionen inte gått för långt, men återkommer tämligen snabbt. Upprepad infettning av lädret innebär att det hela tiden tillsätts nya fettsyror som kan reagera vidare med mässingen. För att kunna åtgärda problemen med koppartvål behövs mer kunskap om varför det uppstår. Därför valde jag att studera problemet närmare.

Det finns en hel del litteratur om hur olika metalltvålar uppstår på målningar då det finns metallpigment och en oljefernissa. En del litteratur finns även om metalltvål som uppstått på föremål av koppar eller kopparlegeringar då de blivit ytbehandlade med ett skydd innehållande fettsyror eller med tendens till att avge syror vid en nedbrytning. Däremot har jag bara hittat en enda text om metalltvål då det uppkommit på ett kompositföremål av mässing och läder. Problemet nämns i vissa andra texter, men bara kort, trots att detta är ett stort problem i vissa samlingar. Artikeln jag hittat som handlar om detta publicerades i *Studies in Conservation* i mars 2012 (Werner, Selwyn, Stone, Ross McKinnon, MacKay, och Grant 2012, s. 3-20). Där beskrivs koppartvål som uppstått på mässingspärlor på ett läderbälte. De beskriver hur koppartvål uppstår och har utfört tester med lösningsmedel för att kunna ge rekommendationer för rengöring. De ger också rekommendationer för förvaring efter att ha utfört tester med kopparplåtar behandlade med olika lädersmörjor och fettsyror i olika klimatförhållanden. Det visade sig att vissa klimat var bättre än andra, men att även förvaring i en relativ luftfuktighet så låg som 30 % gav upphov till koppartvål då mässing kombinerats med vissa fetter. Jag har använt mig särskilt mycket av den här artikeln under mitt uppsatsarbete.

Det är inte alltid möjligt att förvara material i bra klimatförhållanden, särskilt inte om de tar stor plats eller då de tillhör ett museum i historisk miljö. Därför började jag fundera på om det kunde finnas ytterligare sätt att undvika att koppartvål uppstår, till exempel genom att isolera materialen från varandra på något vis. Kanske skulle det gå att ytbehandla mässingen eller isolera genom att föra in ett ur konserveringssynpunkt bra material mellan de båda materialen.

Isoleringen borde då stabilisera föremålet och vara så reversibelt som möjligt (ICOM 2006, s.6).

1.2 Frågeställningar

- Finns det någon metod som skulle kunna användas för att isolera mässing från läder så att koppartvål inte uppstår?
- Hur skulle denna/dessa metoder idag betraktas ur ett etiskt synsätt inom konserveringsyrket?

1.3 Syfte och målsättning

Syftet är att genom litteraturstudier och experimentella undersökningar förstå vad som händer då koppartvål uppstår på föremål där mässing finns i kombination med läder. Målsättningen är att undersöka om det finns en metod där de båda materialen kan isoleras från varandra.

1.4 Avgränsningar

Koppertvål uppstår på alla typer av föremål av koppar och kopparlegeringar som kommer i kontakt med material som innehåller organiska syror. Jag har valt att beskriva koppertvål endast då det uppstår på material där mässing och läder finns kombinerat, och nämner endast kort vad som kan ses som koppertvål i andra sammanhang. Det finns flera olika ytbehandlingar som används på föremål av koppar eller kopparlegeringar och jag har valt att kort nämna en del av dessa i min text och diskuterar för och nackdelar med dessa skydd. För den experimentella delen har jag valt att endast testa hur god isoleringsförmågan är hos Melinex.

2. Material, koppartvål och isolering

2.1 Mässing

Konsten att framställa mässing blev viktig i det antika Rom. Därefter spreds kunskapen vidare (Bayley 1990, s. 21). I Sverige grundades det första mässingsbruket 1571 i Vattholma, ungefär två mil norr om Uppsala. Därefter följde ett flertal bruk, varav Skultuna Messingsbruk utanför Västerås är ett av de mest kända. Än idag har de kvar sin verksamhet och produktionen fortgår i liten skala på samma ställe som vid grundandet 1607 (Skultuna Messingsbruk AB 2012).

Mässing är en legering mellan koppar och zink. Koppar är i ren form en mjuk metall. Genom att legera den med zink uppnås ett hårdare material som inte repas lika lätt. Samtidigt bevaras kopparens smidighet. En vanlig proportion i legeringen är 70 % koppar och 30 % zink. Om det tillsätts mer koppar får legeringen en rödaktig ton, medan mer zink ger en vit/grå ton. En känd legering är guldimitationen Pinchbeck, där det är 85 % koppar och 15 % zink.

En tidig tillverkning av mässing begränsades genom det svåra framställandet av zink i ren form. För att kunna smälta zink krävs en temperatur som överstiger metallens kokpunkt, 907°C (Scott 2002, s. 5). Därför användes från början istället galmeja (lapis calaminosis), vilket är vittrande zinkmalm. Galmejan krossades och maldes ned till ett fint mjöl. Därefter tillsattes kol, vilket reducerade galmejan till metallisk zink (Forsgren 2010, s. 173).

De flesta metaller framställs från malm genom att energi tillsätts. Resultatet blir då ett instabilt ämne som i sin strävan efter ett mer stabilt tillstånd reagerar med andra ämnen, vilket innebär att det sker en mineralisering av metallen.

Det finns olika sorters mineralisering. En jämn och fin mineralansamling på metallens yta som är stabil och skyddar metallen under kallas för patina. Ett exempel på patina är cuprit (Cu_2O). Kopparjoner har då reagerat med syret i luften och bildat ett tunt oxidlager. Detta är ofta en slö process, och metallens originalform bevaras. Kopparstearat, kopparklorider och kopparsulfider är exempel på mineralisering som kallas korrosion. Det är mineralavlagringar som inte är jämna och fina och som skadar metallen.

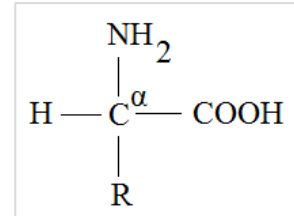
Vissa metaller, såsom koppar, som kommer i kontakt med naturliga polymeriska organiska material, såsom läder, är kända för att accelerera nedbrytningen av dessa. Metalljonerna deltar i en reaktion med syre och organiska molekyler och skapar då fria radikaler och väteperoxid (H_2O_2). Dessa reagerar sedan med de organiska polymererna och det sker ett katalyserat åldrande (Selwyn 2004, s. 38).

2.2 Läder

Ända sedan förhistorisk tid har de djur som dödas för föda även gett skinn och hudar för klädsel och skydd. För att få huden att under en längre tid behålla sina naturliga egenskaper har det behandlats på olika vis. En behandlad hud kallas läder eller skinn. Det resultat som eftersträvas vid en behandling är att göra lädret motståndskraftigt mot vatten och äggvite-spjälkande enzymer (förruttelse) och att behålla hudens styrka, smidighet och isoleringsförmåga (Skans 1999, s. 155). Ofta genomgår huden en garvningsprocess för att uppnå dessa resultat. Det finns flera olika sätt att garva på. Idag är kromgarvning det vanligaste sättet och står för ungefär 90 % av alla garvningar som görs (Covington 2006, s. 23). Tidigare var det vanligast med vegetabilisk garvning, vilket gör att vi ofta finner sådana föremål i våra

kulturhistoriska samlingar (Florian 2006, s. 36). Varje läderföremål är unikt eftersom det är ett så komplext material. Dess egenskaper påverkas av garvningsprocessen, behandlingar såsom infettning och smörjning, samt av omkringliggande miljö. För att kunna förstå hur ett läderföremål är uppbyggt och hur det bryts ned och vad som kan påverka andra material, som exempelvis mässing, måste alla dessa faktorer belysas och kopplas samman.

Läder består till största delen av proteinet kollagen. Det är uppbyggt av 20 olika α -aminosyror. Alla aminosyror innehåller en karboxylgrupp (-COOH), en aminogrupp (-NH₂), en väteatom (-H) och en sidkedja (-R) placerade kring en kolatom (C). Aminosyrans struktur visas i figur 1. Med α -aminosyra menas att aminogruppen är bunden till α -kolatomen, vilket är den kolatom som är närmast hydroxylgruppen (Larsen, Poulsen Vestergaard & Rahme 2009, s. 10). Karboxylgruppen är sur och aminogruppen är basisk.



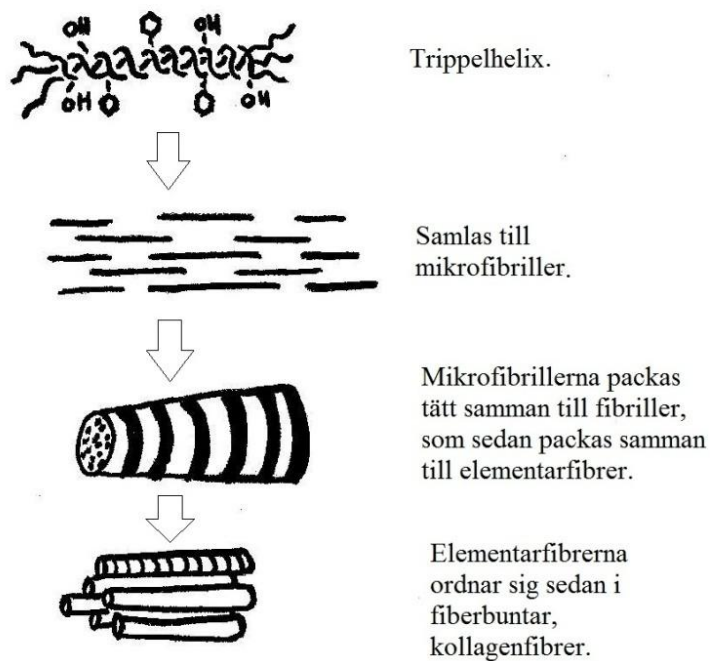
Figur 1 Aminosyrans uppbyggnad med sidkedja betecknad R.

Det som skiljer de 20 olika aminosyrorna åt är sidkedjans kemiska uppbyggnad. Den kan bestå av ett ensamt väte eller av en större sammansatt grupp. Vissa är opolära, inerta alkyl- eller arylgrupper. Andra innehåller basiska, sura eller på andra vis aktiva polärgrupper. Sidkedjan bestämmer den enskilda aminosyrans kemiska och fysiska egenskaper (Larsen et al 2009, s. 10).

I kollagen binds aminosyrorna samman till polypeptider med peptidbindningar. Peptidbindningarna bildas då en karboxylgrupp i den ena kedjan reagerar med en aminogrupp i den andra, vilket innebär att det vid reaktionen avgår en vattenmolekyl (Haines 2006, s. 5). Polypeptiderna har en regelbunden upprepande del som kallas huvudkedja eller ryggrad och en rörlig del bestående av olika sidkedjor. Ryggraden består av upprepande glycin, X, Y där X ofta är prolin eller hydroxyprolin. Eftersom prolin och hydroxyprolin är ringformade får de aminosyrakedjan att sno sig i en vänstervriden helix (Haines 2006, s. 5). I kollagenet snos tre aminosyror samman till en högervriden trippelhelix.

Strukturen och många av kollagenets egenskaper bestäms genom växelverknings mellan sidkedjorna i trippelhelix eller mellan flera peptidkedjor i proteinet. Dessa kan vara vätebindningar, saltbindningar eller kovalenta bindningar. Exempelvis uppstår saltbindningar i kollagen eftersom det finns så många sura och basiska aminosyror som är placerade nära varandra. Dessa är stabiliserande men de påverkas också av fukt, basiska, sura och saltinnehållande upplösningar, vilka löser upp bindningarna (Larsen et al 2009, s. 11)

Flera trippelhelix buntas samman till mikrofibriller som sedan packas samman till fibriller. Dessa i sin tur packas samman till elementarfibrer som ordnar sig i större fiberbuntar. Detta illustreras i figur 2.



Figur 2 Kollagenfiberns uppbyggnad efter en bild i Larsen et al 2009, s. 13.

Genom kollagenets tredimensionella, kristallina struktur får lädret sin styrka. Den täta packningen i superhelixstrukturen ger bra motstånd mot nedbrytande kemikalier så länge den är intakt (Florian 2006, s. 36). I hålrummen i den kristallina strukturen finns lösa proteiner och fritt vatten. För att ett läder ska bli motståndskraftigt mot enzymer och mikroorganismers påverkan avlägsnas de lösliga proteinerna. Om inte dessa proteiner tvättas ur under garvningsprocessen kommer de även att fungera som bindemedel när huden torkar ut och det fria vattnet avgår, vilket kommer göra lädret irreversibelt hårt och torrt (Skans 1999, s.158).

Vid en garvning blir kollagenfibrerna styvare samtidigt som mellanrummen mellan dessa kvarhålls. Det finns i huvudsak två sätt att utföra en garvning på. Antingen genom att fylla ut hålrummen, det vill säga att omge fibrerna med beskyddande skal eller genom armering, det vill säga att bilda små sammanhållande tvärbindingar mellan kollagenmolekylerna (Larsen et al 2009, s. 30). Vegetabilisk garvning är exempel på den första metoden medan kromgarvning är exempel på den andra.

För att förhindra att fibrerna i lädret klistras samman vid uttorkning, för att lädret ska bli vattenavvisande och för att det ska behålla sin mjukhet och smidighet tillsätts fettämnen. Som smörjmedel används fett, oljor och vaxer. De tillsätts lädret antingen som pasta, i fast form eller i löslig form och kan vara vegetabiliskt eller komma från djur. Fett och oljor är i princip samma sak. Det som brukar skilja dessa åt är att fett är i fast form medan oljor är flytande (Mills & White 1994, s. 31). Båda är triglycerider (glycerolestrar), det vill säga salter av den trevärdiga alkoholen glycerol och karboxylsyror med minst fyra, men oftast 18, kolatomer i kedjan. De triglycerider som ingår i fett brukar kallas fettsyror. Fettsyror kan vara mättade eller omättade. Exempel på mättade fettsyror är palmitinsyra, stearinsyra, laurinsyra och myristinsyra. Med mättad menas att det bara är enkelbindingar mellan kolatomerna i strukturen. Exempel på omättade fettsyror är oleinsyra, linolsyra och linolensyra. En omättad fettsyra har en eller flera kolatomer bundna till varandra med dubbelbindingar. Det är möjligt att triglycerider kan innehålla två eller tre olika fettsyror. Djurfett innehåller

exempelvis de fasta fetterna palmitin- och stearinsyra och den flytande fettsyran oleinsyra. Oleinsyra är också huvudsaklig del i vegetabiliska icke-torkande oljor. Vaxer skiljer sig från fetter och oljor genom att deras fetter är av högre molekylvikt och att de inte är kombinerade med glycerol, utan av alkoholer som även de har högre molekylvikt (Landmann 1991, s.30).

På grund av den komplexa struktur som ett läderföremål har, bryts det också ned på ett mycket komplext sätt. I lädrets omkringliggande miljö finns en mängd olika orsaker till nedbrytning; luftföroreningar, värme, ljus, fukt, syre och tungmetaller. De olika faktorerna absorberas av lädret och leder till två huvudorsaker till nedbrytning. Båda sker påverkade av miljön inuti lädret och verkar både på tillsatta ämnen, som garvning och fetter, och på delar av kollagenproteinet, som aminosyror och peptider (Florian 2006, s. 37).

Den ena huvudorsaken är hydrolys vilket innebär att vätejoner bryter bindningar. Vatten innehåller normalt några få positiva hydronium- (H_3O^+) och negativa hydroxyl- (OH^-) joner på grund av vattnets autoprotolys. Om en syra eller bas löses i vattnet produceras fler hydronium- och hydroxidjoner. I läder finns en mängd olika orsaker till en sur miljö. Några av orsakerna är organiska syror och deras nedbrytningsprodukter från garvämnerna, smörjmedel och aminosyror. Från den omkringliggande miljön kan syror exempelvis tillkomma från svaveldioxid från industrier. I solljus omvandlas svaveldioxid till svaveltrioxid som absorberas av garvämnerna i lädret. Vegetabiliska kondenserade garvämnerna absorberas två gånger så mycket svaveltrioxid som hydrolysbara (Florian 2006, s. 38).

Den andra huvudorsaken till nedbrytning är oxidation. Det innebär en förlust av elektroner och alltså en ökad positiv laddning av en molekyl. En oxidation kan ske på olika sätt. En av anledningarna är genom inverkan av fria radikaler, det vill säga starkt reaktiva grupper av atomer som innehåller oparade elektroner (Florian 2006, s. 38-40).

2.3 Koppartvål

Koppar kan bilda ett stort antal salter med fria organiska syror såsom ättiksyra (CH_3COOH), myrsyra (CHOOH) och citronsyra ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Även då koppar finns i kombination med växter, kådor/hartser och proteiner kan det bildas salter. Generellt används begreppet koppartvål eller kopparkarboxylat då karboxylsyran innehåller 7-22 kolatomer i kedjan (Tilbrooke 1980, s. 51).

De olika organiska syror brukar delas in i flyktiga organiska syror och icke-flyktiga organiska syror och det finns vissa skillnader mellan dessa och de salter som bildas tillsammans med koppar.

Med flyktiga organiska syror menas syror som långsamt avdunstar vid normal temperatur och tryck. Deras kolvätekedja är kortare än icke-flyktiga organiska syror. I museimiljöer avges dessa syror från material som exempelvis en del olämpliga hyllor eller montrar. Vissa träslag, framför allt ek, avger ättiksyra. En del träprodukter, exempelvis plywood, avger ättiksyra, formaldehyd, myrsyra och sulfider. Andra källor är flamskyddsmedel, vissa limmer, färger och tätningsmedel (Selwyn 2004, s. 35). De salter som bildas mellan dessa syror och kopparjoner kallas kopparformater och kopparacetater.

De icke-flyktiga organiska syror är längre och avdunstar inte vid normal temperatur och tryck. Det innebär att det krävs att syror finns i närmre kontakt med kopparjonerna för att det ska uppstå ett salt. Medan de flyktiga syror kan bilda kopparformater och kopparacetater på längre avstånd, behövs kontakt mellan materialen för att salter ska uppstå

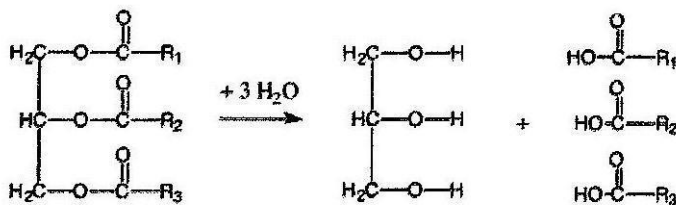
på grund av icke-flyktiga organiska syror. Salter som uppstår på grund av längre syror är olösliga i vatten, till skillnad mot salter som bildas på grund av kortare syror (Stambolov 1985, s. 100). Tvål med metaller av högre valens, exempelvis koppartvål (Cu^{2+}) och zinktvål (Zn^{2+}), är olösliga i vatten. De är även olösliga i fetter (Tilbrook 1980, s. 48).

På föremål där mässing finns kombinerat med läder bildas koppartvål ofta och relativt fort (Werner et al 2012, s. 3). Figur 3 visar en bjällra som finns i kombination med läder. Orsaken till att koppartvål uppstår är fria fettsyror. Vad som händer är att vätejoner i karboxylsyran ersätts av metalljoner från kopparen (Mills & White 1994, s.11). Fria fettsyror finns i naturliga växt- och djurprodukter såsom lanolin, bivax och linolja, och i vissa handelsvaror som lädersmörjor som tillsätts lädret. De frigörs också vid nedbrytning av organiska material som genomgår hydrolys eller oxidation. Om mässingen är oxiderad kan fettsyror attackera metallen med följden att det bildas fettsyrsalter, det vill säga metallsalt (Schrenk 1994, s. 57). Reaktionen kallas förtvålning och illustreras i figur 4.



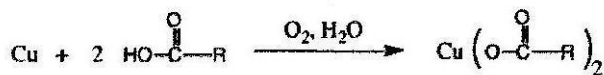
Figur 3 I bilden syns en bjällra som varit i kontakt med läder vilket har resulterat i att det uppstått koppartvål.

Reaktion 1: Hydrolys av fetter och oljor.



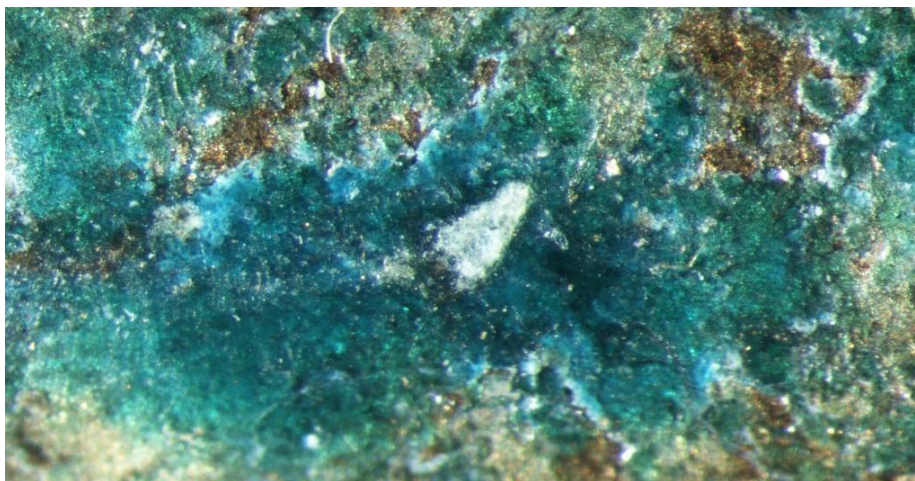
$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$, är långa kolvätekedjor, vanligt innehållande 12, 14, 16, 18, eller 20 kolatomer.

Reaktion 2: Fettsyra angriper kopparen så att det bildas koppartvål.



Figur 4 Bilden visar uppkomsten av koppartvål. Om mässingen är oxiderad kan reaktion 2 ske. Efter en bild i Schrenk 1994, s. 57.

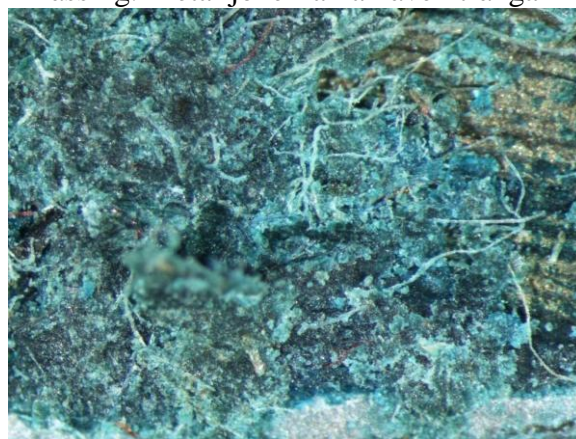
Koppertvål är blågrön i nyansen och ser vanligtvis vaxartad och mjuk ut som i figur 5, men kan även se ut som blågröna fibrer.



Figur 5 Bilden illustrerar hur koppartvål kan se ut i mikroskop med $\times 4$ förstoring.

Koppartvål är en slutprodukt i reaktionskedjan och reagerar på så vis inte vidare med mässingen (Werner et al 2012, s. 7). Däremot kan korrosionen skapa problem på andra vis, till exempel genom missfärgning av lädret. De kopparjoner som frigörs på grund av fria fettsyror kan agera som katalysatorer för att bryta ned lädret eller att frigöra nya fettsyror från oljor och fetter. De nya fettsyrorerna kan sedan reagera med mässingen så att ny koppartvål bildas. Tvålen kan fungera som ett transportmedium för metalljonerna i mässingen så att de transporteras genom tvålen till ytan, där de kan reagera med exempelvis sulfater, så att det bildas annan sorts korrosion. Då koppartvål ibland avlägsnas från ett mässingsföremål kan det upplevas som att underliggande oxidskikt ”ätits upp” av tvålen. Kopparjonerna i en organisk matris orsakar oxidation av dubbelbindningar i omättade fettsyror och estrar vilket kan resultera i lågmolekylära fettsyror eller dikarboxylsyror. Dessa är mer aggressiva än originalprodukterna och attackerar inte bara metallisk koppar och dess legeringar utan även passiverande oxid- och karbonat innehållande skikt (Burmester & Koller 1987, s. 102), vilket medför att det vid en rengöring kommer fram ren mässing. Metalljonerna kan även tränga in i lädret och bilda organiska komplex inuti läderstrukturen. Detta attraherar fler kopparjoner och korrosionsprodukten ersätter fibern bit för bit (Scott 2002, s. 72).

I figur 6 illustreras hur koppartvål kan se ut under mikroskop $3,5 \times$ förstoring. Den vaxartade tvålen har här även fibrer från lädret i strukturen. Ytan kan vid vanlig okulär besiktning se slät och fin ut men uppvisar i mikroskop ett kornigare utseende.



Figur 6 Bilden illustrerar koppartvål fotograferad i mikroskop med förstoring $\times 3,5$.

2.4 Isolering

Eftersom koppartvål uppstår då mässing och läder finns i kontakt med varandra skulle det eventuellt kunna förhindras genom en isolering av de båda materialen från varandra.

Då det gäller föremål av koppar eller kopparlegeringar i inomhusmiljö är det idag inte så vanligt att de skyddas med ytbehandlingar mot korrosion och missfärgning. Tidigare var det betydligt vanligare med behandlingar i form av vaxer, oljor och naturliga hartser (Scott 2002, s. 382). I äldre litteratur finns rekommendationer på behandling med organiska medel, vilket

skulle leda till en förening mellan oljan i medlet och kopparen i metallen, det vill säga koppartvål, vilket ansågs vara skyddande. Dess vattenavvisande egenskaper skulle motverka missfärgning och korrosion (Stambolov 1985, s. 114). Idag anses koppartvål vara skadligt för metallen på sikt och tätare kontakt och tjockare lager ger mer skada (Werner et al 2012, s. 10).

Det är betydligt vanligare att utomhusskulpturer ytbehandlas. Traditionellt var skydden baserade på naturliga vaxer och oljor och var det enda valet innan uppkomsten av syntetiska polymerer och vaxer. Sedan 1939 har en mängd syntetiska skydd kommit och gått. Under mitten av 1900-talet användes bland annat shellack, cellulosacetat och nitrocellulosalacker som Ercalene och Trigilene. Nitrocellulosalacker visade sig brytas ned i solljus och ultraviolett ljus (UV-ljus) och ersattes av akrylharter, bland annat polyvinylklorid (PVC) och butyralmetakrylat i toluen, men även dessa hade nackdelar (Scott 2002, s. 384). En akryl-baserad polymer som används idag inom exempelvis bronskonservering är Paraloid B72, både som lim och som ytbehandling och har hittills visat bra åldringsegenskaper. Det är en sampolymer av metylakrylat och etylmetakrylat (Wilks & Newey 1992, s. 30). En annan syntetisk ytbehandling som används idag är Incralack.

Som isolering kan ett beständigt material placeras mellan mässingen och lädret. I Werner et al (2012, s. 17) rekommenderas att placera en polyesterfilm mellan de båda materialen. En polyesterfolie består av biaxiellt sträckt polyester, vilket innebär en film som sträcks ut i två riktningar. Det finns flera handelsnamn för polyesterfolie beroende på vilka som är tillverkarna, exempelvis Melinex (ICI). Melinex används ofta inom målerikonservering eftersom den är temperaturbeständig, fri från mjukgörare och har god transparens. Den angrips inte heller av de lösningsmedel som används inom konservering av konstverk (Nicolaus 2001, s. 145). Enligt datasäkerhetsbladet från ICI är Melinex handelsnamn för biaxiellt orienterade filmer tillverkade från polyetylentereftalat (PET). Den har en hög smältpunkt på 255-260° C. Melinex ska inte förvaras i extrema temperaturer eller luftfuktigheter. Då polymeren bryts ned avges upplösningsprodukter och flyktiga rester av den kemiska processen (Polyester Converters Lfd 2006). Polyester och PET är i stort sett samma sak. Båda tillverkas genom en kemisk reaktion mellan en karboxylsyra och en alkohol (Nord & Tronner 2008, s. 29). Skillnaden är att PET inte är tvärbundet och därmed en termoplast, medan härdad polyester är tvärbunden och därmed en härdplast (Shashoua 2008, s. 244). Skillnaden märks genom att termoplaster mjuknar och smälter vid uppvärmning medan härdplaster förkolnar till en svartbrun massa (Nord & Tronner 2008, s. 27-30).

3. Experimentell undersökning

Eftersom en film av polyester rekommenderas enligt Werner et al (2012, s. 17) som isolering mellan mässing och läder valdes att undersöka isoleringsförmågan hos polyester materialet Melinex i en experimentell undersökning. Till undersökningen införskaffades klämringar i mässing och ett läderbälte på second hand. För att få ett mer konkret resultat gjordes en del förundersökningar på materialen var och ett för sig samt en del klimatundersökningar för att få ett effektivt klimat att utföra experimentet i.

3.1 Förundersökning av mässingsringarna och lädret

Först placerades klämringarna i svepelektronmikroskop med energy dispersive x-ray spektroskopi (SEM-EDX) av märket Hitachi S-3400N scanning electron microscope, för att undersöka om ringarna verkligen bestod av mässing.

Lädret genomgick två undersökningar för att ta reda på vilken garvningsmetod som använts. Först gjordes ett ferritest. Genom ett sådant går det att ta reda på om lädret blivit garvat med vegetabiliska garvännen eller inte. Fenoler, som finns i växter som används till vegetabilisk garvning, reagerar lätt med järnsalter och ger en intensiv färg. I ett ferritest uppstår det en snabb mörkfärgning, ibland med blå ton, om lädret är vegetabiliskt garvat (Larsen et al 2009, s. 114). Därför togs två små fiberprover från lädret och placerades i varsin ände av ett objektglas. En droppe vatten droppades över båda proverna varefter ett täckglas placerades över. Med en pasteurpipett avsattes sedan en droppe 2 % ferrisulfat (2 % järn (III) sulfat i destillerat vatten) vid kanten av det ena täckglaset. Med hjälp av ett filterpapper som placerades på andra sidan om täckglaset, sögs sedan droppen in under glaset. Testet utfördes tre gånger.

Det finns två grupper av vegetabiliska garvännen, hydrolysbara och kondenserade (Covington 2006, s. 23). Därför gjordes ett vanillintest för att kunna bestämma vilken sort som hade använts. Om lädret är garvat med kondenserade garvännen uppstår en kraftigt röd färg i en sur upplösning (Larsen et al 2009, s. 114). På samma vis som i ferritestet togs två fiberbuntar från lädret och placerades på ett objektglas. På det ena provet droppades en droppe koncentrerad saltsyra (HCl, 37 %), och över det andra droppades en droppe vanillinreagens (2,0 g vanillin upplöst i 96 % etanol till sammanlagt 50 ml). Över varje prov lades ett täckglas. En droppe HCl droppades sedan på sidan av proven och sögs in med hjälp av filterpapper på samma sätt som i ferritestet. Testet utfördes tre gånger.

3.2 Förundersökningar för effektivt klimatförhållande

Efter materialundersökningarna gjordes förundersökningar på klimatförhållanden att utföra skapandet av koppartvål i. Först placerades en läderbit med mässingsring runt på en ställning av plast i en plastlåda med stängt lock. Botten av lådan fylldes med avjoniserat vatten till ungefär en centimeters djup för att få en relativ luftfuktighet på ungefär 100 %. Att avjoniserat vatten valdes var för att det inte skulle vara några andra joner i rörelse som kunde påverka mässingen och bilda annan korrosion än den önskvärda. Lådan placerades i värmeskåp med 60°C, eftersom detta är en temperatur som utnyttjas bland annat i Oddy-test för att accelerera uppkomsten av korrosion på metall (Green & Thicket 1995, s. 145). Efter bara två dagar hade det uppstått lite grön korrosion på mässingen. Eftersom det var så lite beslöts att ha kvar provet ett tag till. Efter ytterligare några dagar hade dock lädrets struktur

förändrats radikalt. Det hade blivit mjukt och runnit ut och fått samma konsistens som smält choklad. Antagligen hade fukten och värmen tillsammans orsakat en omvandling av lädret till gelatin (Florian 2006, s. 38). Ett nytt prov sattes ihop och denna gång placerades filtrerpapper runt om kanterna på plastlådan så att papperets nedersta delar doppades ned i vattnet. Tanken var att genom effektiv avdunstning på så vis hålla luftfuktigheten hög inne i lådan. Lådan placerades i rumstemperatur. Efter ungefär en vecka hade det inte kommit någon grön korrosion men det hade uppstått mögel på lädret. Det hade inte kommit något mögel närmast mässingsringen med en omkrets på några millimeter i diameter. Antagligen hade det uppstått en hämningszon just omkring mässingen. Lådan placerades då återigen i värmeskåpet fast med en lägre temperatur på 40°C. Detta gjordes eftersom flertalet mögelsvampar är mesofila, det vill säga de trivs bäst i temperaturer mellan 20°C och 35°C, och en högre temperatur hämmar då tillväxten (Ekroth Edebo 1999, s. 334). Efter några dagar observerades att detta inte hade skett utan tillväxten hade snarare gynnats av temperaturhöjningen.

Efter att ha gjort dessa förundersökningar drogs slutsatsen att det vore bäst att utföra experimenten i en plastlåda med destillerat vatten i botten, utan filtrerpapper, och att lådan skulle placeras i rumstemperatur.

3.3 Skapande av koppartvål

Lädret delades upp i 7 mindre bitar på ungefär 25×20 mm². Prov 1 och 2 smordes in med Eldorado olivolja extra jungfru. Det klämdes fast en mässingsring runt prov 1 medan det placerades en bit Melinex mellan lädret och mässingsringen på prov 2. Prov 3 och 4 behandlades med lädersmörjan Ekol-olja från EKOL AB innehållande solventraffinerade mineraloljor, naturliga animaliska och vegetabiliska fetter. Runt prov 3 klämdes det fast en mässingsring medan prov 4 fick en bit Melinex mellan ringen och lädret. Prov 5 och 6 smordes in med smält lanolin från Alfa Aesar GmbH & Co KG. Prov 5 fick endast en mässingsring medan prov 6 även fick en bit Melinex mellan de båda materialen. Prov 7 och 8 var referensprov. Prov 7 behandlades inte med något fett utan det placerades endast en mässingsring runt läderbiten. Prov 8 var endast en mässingsring utan läder och infettning. I tabell 1 visas en kort översikt över de olika proven.

	Läder	Mässingsring	Infettning	Melinex
Prov 1	x	x	Olivolja	–
Prov 2	x	x	Olivolja	x
Prov 3	x	x	Ekol-olja	–
Prov 4	x	x	Ekol-olja	x
Prov 5	x	x	Lanolin	–
Prov 6	x	x	Lanolin	x
Prov 7 (referens)	x	x	–	–
Prov 8 (referens)	–	x	–	–

Tabell 1 Tabellen visar de olika prov som gjordes för att undersöka bildandet av koppartvål och möjligheterna till isolering med Melinex. Ett kryss innebär att detta fanns med i provet medan ett streck betyder att det inte fanns med.

Proverna placerades i en plastlåda med lock. Botten fylldes med avjoniserat vatten till ungefär 1 centimeters djup för att få en luftfuktighet närmare 100 % i plastlådan. De olika proven lades i en plastkopp för att eventuell koppartvål skulle kunna samlas upp om det skulle rinna av provet. Plastkopparna placerades på ett plastgaller för att inte bli blöta av det avjoniserade

vattnet på botten. Därefter fick proverna stå i klimatkammaren under fyra veckor. Figur 7 illustrerar hur proven såg ut då de placerades i klimatkammaren.



Figur 7 Åtta prover bereddes och placerades i klimatkammare under fyra veckor. De två till höger är referensprov. De tre ytterst till vänster har Melinex som isolering mellan mässingen och lädret.

3.4 Undersökning av isoleringsförmågan hos Melinex

Efter fyra veckor togs proverna ut ur klimatkammaren och det gjordes tre undersökningar på isoleringsförmågan hos Melinex.

Det gjordes en undersökning med SEM-EDX på prov 1 och 2 för att undersöka om det hade trängt in några kopparjoner och bildat organiska komplex inuti läderfiberstrukturen. Ett tvärsnitt togs från lädret under mässingsringen och placerades i svepelektronmikroskopet.

Genom att göra en okulär bedömning kunde en grön korrosion konstateras på vissa av proverna. För att kunna säga vilken sorts korrosion detta var gjordes en undersökning med FT Raman Bruker MultiRam. Som referenser skapades tre prover med artificiellt tillverkad koppartvål. Detta gjordes genom att först blanda tre lösningar med 1 gram koppar(II)-sulfat-pentahydrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) i 50 ml avjoniserat vatten i varje. Därefter tillsattes det olika fetter till varje prov efter de fetter som använts vid skapandet av koppartvålen på mässings- och läderproverna. Hur många gram fett som skulle hållas i för att få ett förhållande på 1:1 mellan kopparjonerna och fettet användes molekylvikten hos stearinsyra, 284,47 gram/mol. Att just stearinsyra användes var för att det är en vanligt förekommande fettsyra och därför att den innehåller 18 kolatomer i sin kolvätekedja, vilket är den vanligaste längden på fettsyror i triglycerider. I referensprov 1 tillsattes ungefär 1,139 gram olivolja, i referensprov 2 tillsattes ungefär 1,139 gram Ekol-olja och i referensprov 3 tillsattes ungefär 1,139 gram lanolin. Referensprov 3 värmdes sedan för att lanolinet skulle smälta. Då fetterna var tillsatta lösningen vispades små granulat av natriumhydroxid (NaOH) i tills det blev en utfällning av koppartvål.

Det gjordes även en undersökning med Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) på prov 1 för att undersöka om det var koppartvål som hade bildats.

4. Resultat

Resultaten av förundersökningen av mässingsringarna i SEM-EDX visade att dessa innehöll endast koppar och zink, vilket visas i Bilaga 1 ”Mässingsringarnas sammansättning”. Förundersökningarna av lädret visade vid ferritestet att det snabbt uppstod en mörkfärgning med en antydning till blått. I vanillintestet uppstod direkt en kraftigt röd färg. Detta innebär att lädret blivit garvat med kondenserade vegetabiliska garvämmen. Undersökningarna av lädret genomfördes tre gånger på varje prov med samma resultat.

Förundersökningarna för effektivt klimatförhållande ledde fram till många intressanta resultat. Lädret omvandlades till gelatin i en luftfuktighet närmare 100 % i kombination med en temperatur på 60°C och förmodat sur miljö i lädret och de tillsatta fetterna. I rumstemperatur uppstod istället mögel, som i en högre temperatur på 40°C gynnades snarare än hämmades. Det visade sig även att mässingsringen gav upphov till en hämningszon på ungefär fem millimeters radie från ringens kant och utåt. Då experimentet med bildandet av koppartvål utfördes i rumstemperatur utan filterpapper efter kanterna i plastlådan uppstod inget mögel.

De prover som haft Melinex som isolering mellan de båda materialen visade ingen bildning av koppartvål. Det visade inte heller de båda referensproven, prov 7 och 8 med bara läder och mässing samt enbart mässingsring. Prov 1 (mässing, läder, olivolja) och prov 2 (mässing, läder, Ekol-olja) visade en grön korrosionsprodukt i suspension som runnit av mässingen och samlats upp i plastkoppen under. Prov 5 uppvisade ingen suspension i plastkoppen, men det hade däremot uppstått grön korrosion på mässingsringens insida, där den varit i direkt kontakt med lädret. Resultaten illustreras i tabell 3.

	Med Melinex	Utan Melinex	Obehandlat
Olivolja	Ingen grön korrosion kunde påvisas.	Grön suspension på botten av plastkoppen.	–
Ekol-olja	Ingen grön korrosion kunde påvisas.	Grön suspension på botten av plastkoppen.	–
Lanolin	Ingen grön korrosion kunde påvisas.	Grön korrosion på mässingsringen.	–
Utan insmörjning	–	–	Ingen korrosion kunde påvisas.
Bara mässingsring	–	–	Ingen korrosion kunde påvisas.

Tabell 3 Tabellen illustrerar resultaten av undersökningen av isoleringsförmågan hos Melinex.

Undersökningen med SEM-EDX på tvärsnittet från lädret visade att det inte hade trängt in några kopparjoner i läderstrukturen där det varit Melinex som isolering mellan materialen. Däremot hade det trängt in både koppar- och zinkjoner i lädret där det inte varit någon Melinex mellan mässingen och lädret. Detta visas i Bilaga 2 ”Inträngning av kopparjoner i läderstrukturen”. Undersökningen av den gröna suspensionen i Ramanspektroskopi visade en del spektra som visas i Bilaga 3 ”Spektrum för koppartvål”. Det första spektrumet visar referensprovet med Ekol-olja medan de två andra visar spektra för grön suspension som uppstått mellan mässing och olivolja samt mässing och Ekol-olja. Undersökningen med FTIR på prov 1 gav ett spektrum som visas i Bilaga 4 ”Spektrum för FTIR”.

5. Diskussion

I min text nämner jag några ytbehandlingar som har använts på föremål av koppar och kopparlegeringar i inomhusmiljö under åren. Jag har även nämnt en del som används på utomhusskulpturer eftersom jag tänkte att dessa kanske kunde användas inomhus också. Efter att ha läst om olika skydd tyckte jag att det fanns fler nackdelar än fördelar med att ytbehandla mässingen på ett föremål där det även ingår läder. För det första har tjockleken och jämnheten hos en ytbehandling primär betydelse för beläggningsens skyddsverkan. Om de organiska skydden inte förs på i tillräckligt tjocka lager är de inte vatten- och lufttäta, och uppfyller då inte sin funktion (Stambolov 1985, s. 113). Om det blir för tjocka lager kommer föremålet dessvärre att se fett ut och få ett grådaskigt utseende. Det har även visat sig att tätare kontakt ger större skada på metallen. Det är viktigt att föremålet är ordentligt rent om det ska kunna ytbehandlas, eftersom fett, smuts och andra föroreningar annars blir kvar under och leder till att ytbehandlingen endast stänger inne problemen. Detta innebär att lacker ofta kan vara mer till skada än nytta (Norgren, Törnquist, & Werner 1990, s. 13). För det andra kan det vara svårt att utföra en ytbehandling av mässingen på ett föremål där även läder finns. Mässingen kan till exempel vara stucken rakt genom lädret, exempelvis som nitar, eller så är lädret fäst runt mässingen, som fallet är exempelvis vid spännet på ett bälte. För att kunna utföra en ordentlig ytbehandling skulle mässingen i så fall behöva plockas bort först, vilket skulle kunna vara ett alltför stort ingrepp för att anses som en berättigad åtgärd inom dagens syn på konservering, där så små ingrepp som möjligt är att föredra. Det är heller inte helt säkert att det skulle vara en reversibel åtgärd då det kan ge stor skada på de båda materialen.

Flera av ytbehandlingarna jag läst om använts inte idag på grund av de nackdelar som de för med sig. Exempelvis är PVC idag förbjudet i många europeiska länder på grund av att det är farligt för barns hälsa och för miljön (Shashoua 2008, s.28). Det ger inte heller något bra skydd mot korrosion eftersom det innehåller klor, vilket kan reagera med metalljonerna i mässingen så att det bildas en saltkorrosion. Mjukgörare som ingår, exempelvis ftalater, kan genomgå hydrolys så att det bildas karboxylsyror, vilket innebär att det istället för att motverka kan medföra att det bildas koppartvål. Anledningen till att butyralmetakrylat inte längre används är för att det bryts ned genom att det tvärbinder i UV-ljus (Scott 2002, s. 384).

På utomhusskulptur är det vanligt att det görs ytbehandlingar för att metallen ska skyddas. Det har visat sig att även utomhusbronser tar skada av naturliga organiska ytbehandlingar eftersom det även då formas koppartvål som är skadligt för metallen (Burmester & Koller 1987, s. 102). Idag används istället Incralack eftersom det är ett syntetiskt material som inte bildar organiska komplex med kopparen. Nackdelen med detta lack är att det med tiden kommer att brytas ned, och har då visat sig vara mer eller mindre olösligt (Scott 2002, s. 384). Många ytbehandlingar som innehåller syntetiska hartser har fettsyror som sekundär mjukgörare och de som innehåller asfalt är vanligtvis blandade med oljor (Burmester & Koller 1987, s. 102), vilket gör att även dessa kan medföra att koppartvål bildas.

På grund av dessa nackdelar som en ytbehandling av mässingen kan medföra, drog jag slutsatsen att det inte vore ett så bra sätt att isolera på. Därför valde jag att pröva hur väl det skulle fungera att föra in Melinex mellan mässingen och lädret. Många gånger är det inte möjligt att föra in något extra material mellan dessa eftersom kontakten är för tät. I de undersökningar jag gjort visade det sig att Melinex har mycket god förmåga att isolera de båda materialen från varandra. I SEM-EDX kunde inga metalljoner påträffas i läderstrukturen då Melinex förts in som isolering. Däremot fann jag både koppar- och zinkjoner i det prov

som inte hade haft någon Melinex. Detta tyder på att polyestermaterialet Melinex kan stänga ute inträngning av metalljoner till det organiska materialet.

Vid skapandet av koppartvål uppstod det en grön suspension under provet. Det var endast de prover som inte haft Melinex som isolering som hade fått korrosionen. Koppartvål är inte lösligt i vatten eller fett, men det är skillnad mellan upplösning och suspension. Det är förmodligen det sistnämnda som hänt i min undersökning. Vid en suspension är de fasta partiklarna finfördelade och spridda i en blandning med en vätska, i det här fallet vatten och fett.

Vid undersökningen av suspensionen med Ramanspektroskopi kunde inte något tydligt resultat utläsas i de spektra som visas i Bilaga 3. Vid avläsningen jämfördes diagrammen med en tidigare undersökning som gjorts med Ramanspektroskopi där det visades spektra över kopparpalmitat, stearinsyra och palmitinsyra (Robinet & Corbeil 2003, s. 31-35). De spektra jag fick genom undersökningen i Ramanspektroskopi hade högre vågtal än de spektra som visades i denna artikel, vilket gjorde att de båda resultaten inte kunde jämföras med varandra. Proven jämfördes då med det spektrum som blev resultatet av koppartvålen som framställdes som referens, men de gick inte att jämföra med varandra på ett tillfredställande vis. Detta skulle kunna bero på att det blev så lite koppartvål som bildades så att de fria fettsyror som inte hade reagerat dominerade över de som reagerat till tvål. För att kunna få ett säkert resultat på om det var koppartvål som bildats skulle det behöva göras ett kromatografiskt steg för att rena proverna. Detta skulle dock ha tagit väldigt lång tid vilket inte skulle ha hunnits med under tiden för uppsatsskrivningen. Eftersom den gröna suspensionen följde med fettsyror borde det ändå vara koppartvål eftersom det annars inte skulle ha betett sig på det viset (Informant 1).

Undersökningen med FTIR visade toppar som låg i rätt område i spektrumet, nämligen i området mellan 1500 och 1600 inversa cm, som indikerar både zink- och koppartvål. Den gröna suspensionen kan därför konstateras vara koppartvål. Zinktvål är ofärgad, vilket gör att den inte syns tillsammans med koppartvålen.

Eftersom det bildats grön korrosion som var koppartvål endast på de prover som saknade isolering, bevisar det att det behövs kontakt för att det ska uppstå tvål och att en isolering med Melinex kan motverka att det bildas någon. Eftersom Melinex stängde ute kopparjonerna från lädret och att det inte bildades någon grön korrosion eller suspension då filmen var placerad mellan materialen, kan Melinex vara en bra lösning i de fall där det går att föra in ett extra material mellan mässingen och lädret.

Nackdelen med att föra in ett sådant tätt material som Melinex mellan mässingen och lädret är att det skulle kunna uppstå ett mikroklimat under filmen så att det uppstår påväxt av mögel på lädret. Under de fyra veckor som jag utförde min undersökning uppstod det inget mögel trots att luftfuktigheten var mycket hög, men det skulle kunna hända om Melinex-filmen får vara placerad där under en längre tid. Då Melinex bryts ned avges upplösningssprodukter och flyktiga rester av den kemiska processen (se sid. 11). Därför är det viktigt att byta ut filmen med jämna mellanrum så att detta inte sker. Det skulle annars kunna bidra till bildandet av de mer lösliga salterna och skulle orsaka korrosion på mässingen. Det är ofta svårt för en konservator, om det finns en sådan anställd på ett museum, att hinna med och ha uppsikt över alla föremål på ett museum, vilket innebär att det är en viss risk med att placera en Melinex-film som isolering. Ett utbyte av materialet skulle kunna glömmas av eller prioriteras bort till

förmån för mer akuta åtgärder, vilket då skulle kunna medföra negativa konsekvenser med tiden.

Eftersom det finns så få texter om problemet med koppartvål och eventuella lösningar för att undvika uppkomsten av sådan, känner jag att min undersökning kan komplettera tidigare kunskapsläge. Genom att ha undersökt möjligheten med att föra in Melinex som isoleringsmaterial mellan mässingen och lädret finns ännu ett alternativ att använda sig av för att förebygga uppkomsten av koppartvål.

Den metod jag valde att använda mig av i min undersökning var lätt att utföra samtidigt som det gav mig tydliga resultat, med undantag för Ramanspektroskopin. Det finns dock felkällor som kan ha uppstått under undersökningarna. Eftersom det inte fanns någon klimatkammare tillgänglig vid undersökningstillfället tillverkade jag en egen. Tyvärr gick det då inte att mäta luftfuktigheten i kammaren, utan jag fick endast anta att den relativa luftfuktigheten kom upp till ett värde nära 100 %. De undersökningar som gjordes i SEM-EDX, FTIR och med Ramanspektroskopi kan ha brister som har med instrumenten att göra samt med fel som uppstår genom den mänskliga faktorn, exempelvis feltolkning. Då det gjordes tvärsnitt i lädret för att undersöka om det trängt in några kopparjoner i läderstrukturen kan det vara missvisande om just de tvärsnitt som togs saknade metalljoner medan andra delar av lädret hade det. Det fanns inte möjlighet att undersöka hela läderbitarna.

För att få ett mer omfattande resultat hade jag kunnat välja att testa ett material till så att jag kunde ställa de båda materialen mot varandra och jämföra dessa. Eftersom Paraloid B72 hittills visat sig ha bra åldringsegenskaper och används inom konservering av exempelvis kopparföremål hade det kunnat vara ett bra material att pröva, även om jag genom litteraturstudier konstaterade att det är svårt att göra en isolering genom ytbehandlingar av mässingen.

Med de resultat jag ändå kommit fram till, kan jag ge en del rekommendationer för att undvika koppartvål på föremål med mässing och läder i kombination. I den litteratur jag läst rekommenderas att hålla den relativa luftfuktigheten (RF) så låg som möjligt vid förvaring av föremålen. Läder rekommenderas att inte förvaras i RF lägre än 40 % eftersom det då blir torrt och stelt, vilket gör att RF inte får understiga detta. Eventuellt skulle temperaturen kunna hållas lägre för att sakta ned migrationen av fetterna att tränga ut från lädret till mässingen (Werner et al. 2012, s. 17). Dessutom kan det, utifrån min undersökning, också rekommenderas att försöka isolera materialen från varandra med Melinex, förutsatt att detta går att föra in mellan de båda materialen utan att de kommer till skada. Det förutsätter även att föremålen kontrolleras med jämna mellanrum så att inget mögel uppstått och att folien byts ut då det blir nödvändigt.

6. Sammanfattning

Kompositföremål där mässing och läder finns i kombination med varandra leder ofta till problem för museer då mässingen många gånger korroderar kraftigt och blir grön. Denna typ av korrosionsprodukt kallas koppartvål. Det finns relativt få texter skrivna om detta, trots att det är ett stort problem i vissa samlingar. I *Studies in Conservation* publicerades en omfattande text skriven av Werner, Selwyn, Stone, Ross McKinnan, MacKay och Grant i mars 2012 som berör problemet koppartvål då det uppstår mellan mässing och läder. De konstaterar där bland annat att en förvaring i så låg relativ luftfuktighet som 30 % ger upphov till koppartvål då mässing finns i kontakt med vissa fettsyror.

Syftet med denna uppsats är att genom litteraturstudier och experimentella undersökningar förstå vad som händer då koppartvål uppstår på föremål där mässing finns kombinerat med läder. Målsättningen är att undersöka om det finns någon metod att isolera de båda materialen från varandra.

Mässing är en legering mellan koppar och zink och en vanlig proportion är 70 % koppar och 30 % zink. Alla läderföremål är unika eftersom deras uppbyggnad och egenskaper inte bara bestäms av lädret i sig utan även påverkas av garvningsprocessen, behandlingar såsom infettning och smörjning, samt av omkringliggande miljö.

Koppertvål uppstår då vätejoner i en fri karboxylsyra (fettsyra) ersätts av metalljoner från kopparen. Begreppet koppertvål används generellt då karboxylsyran innehåller 7-22 kolatomer i kedjan. Fria fettsyror finns i naturliga växt- och djurprodukter och i vissa handelsvaror som till exempel lädersmörjor. De frigörs också vid nedbrytning av organiskt material som genomgår hydrolys och oxidation. Om mässingen är oxiderad kan fettsyrorna angripa metallen med följden att det bildas tvål. Koppertvål är blågrön i nyansen och ser antingen vaxartad eller fibrig ut. Korrosionen skapar problem i form av missfärgning av lädret, genom att kopparjonerna katalyserar nedbrytning av lädret och genom att tvålen fungerar som transportmedium för metalljoner som tränger ut till ytan och bildar annan sorts korrosion.

Idag skyddas vanligtvis inte föremål av koppar eller kopparlegeringar i inomhusmiljö med ytbehandlingar mot korrosion. Det var betydligt vanligare förr, och en förening mellan oljan i ytbehandlingen och kopparen i metallen, det vill säga koppertvål, ansågs vara skyddande. På utomhuskulpturer är det fortfarande idag vanligt med ytbehandlingar. Förr var dessa baserade på naturliga vaxer och oljor, men numera är det oftast syntetiska polymerer och vaxer.

Efter att ha läst om olika skydd tyckte jag att det fanns fler nackdelar än fördelar med att ytbehandla mässingen på ett föremål där det även ingår läder. Eftersom tjockleken på skydden är viktigt för att de ska uppfylla sin funktion bör det därför påföras i tjocka lager. Samtidigt blir tjockare skikt en nackdel för det estetiska utseendet. Det är även svårt att ytbehandla mässingen ordentligt eftersom det är svårt att komma åt all metall utan att dela upp de båda materialen. Att skilja dem åt kan vara en alltför hård åtgärd och kan skada materialet och åtgärden kan vara icke-reversibel. Många ytbehandlingar används inte idag på grund av de nackdelar de medför. Exempelvis har vissa ytbehandlingar dåliga åldringsegenskaper, vissa medför uppkomst av korrosion såsom koppertvål, och vissa är farliga för miljön och de människor som kommer i kontakt med dessa.

Mellan mässingen och lädret kan ett beständigt material, exempelvis en film av polyester, placeras som isolering. Eftersom detta rekommenderas enligt Werner et al (2012, s. 17) valde jag att göra en experimentell undersökning av isoleringsförmågan hos polyesterprodukten Melinex. Till undersökningen användes ringar av mässing och läder. För att få ett mer konkret resultat gjordes en del förundersökningar av materialen var för sig. Ringarna undersöktes med svepelektronmikroskop (EDX) vilket bekräftade att de var av mässing. Lädret genomgick ett ferritest och ett vanillintest vilket visade att det var garvat med hydrolysbara vegetabiliska garvämmen. Förundersökningar gjordes även för att ta reda på det mest optimala klimatförhållandet att skapa koppartvål i. Det resulterade i att jag valde en klimatkammare med nära 100 % relativ luftfuktighet i rumstemperatur. I denna klimatkammare placerades mässingsringarna kring läderbitar behandlade med olika fetter. Sammanlagt gjordes åtta prover, varav två stycken användes som referenser och var därför obehandlade. De tre olika fetterna som användes var lanolin, olivolja och Ekol-olja, och varje fett användes för två prov. Tre av proverna isolerades med Melinex mellan de båda materialen medan de tre andra inte fick någon isolering. Efter fyra veckor togs proverna ut ur kammaren och uppvisade grön korrosion på de prover som saknat Melinex, medan de som hade Melinex inte uppvisade någon korrosion. Korrosionsprodukterna undersöktes med Ramanspektroskopi vilket inte gav något tydligt resultat. En undersökning med FTIR visade däremot att det var koppartvål som hade bildats. Genom att undersöka ett tvärsnitt av lädret i SEM-EDX kunde konstateras att det inte hade trängt in kopparjoner i läderfiberstrukturen då Melinex fanns som isolering.

Efter de undersökningar som gjordes, både genom litteraturstudier och genom experiment, drogs slutsatsen att föremål där mässing och läder finns i kombination med varandra bör förvaras i klimat med så låg relativ luftfuktighet som möjligt, men inte under 40 % eftersom detta gör lädret torrt och hårt. Temperaturen kan gärna hållas låg eftersom det eventuellt saktar ned migration av fetterna ut från lädret till mässingen. En isolering med Melinex verkar fungera bra och kan rekommenderas i de fall då det är möjligt.

Bildförteckning

Omslagsbild: Bilden illustrerar en bjällra och nitar där det uppstått koppartvål på grund av fettsyror associerade till lädret. Göteborgs stadsmuseum. Foto: Amanda Sörhammar.

Figur 1: Aminosyrans uppbyggnad med sidkedja betecknad R.

Figur 2: Kollagenfibers uppbyggnad efter en bild i Larsen et al 2009, s. 13.

Figur 3: I bilden syns en bjällra som varit i kontakt med läder vilket har resulterat i att det uppstått koppartvål. Göteborgs stadsmuseum. Foto: Amanda Sörhammar.

Figur 4: Bilden visar uppkomsten av koppartvål. Om mässingen är oxiderad kan reaktion 2 ske. Efter en bild i Schrenk 1994, s. 57.

Figur 5: Bilden illustrerar hur koppartvål kan se ut i mikroskop med $\times 4$ förstoring. Foto: Amanda Sörhammar.

Figur 6: Bilden illustrerar koppartvål fotograferad i mikroskop med förstoring $\times 3,5$. Foto: Amanda Sörhammar.

Figur 7: Åtta prover bereddes och placerades i klimatkammare under fyra veckor. De två till höger är referensprov. De tre ytterst till vänster har Melinex som isolering mellan mässingen och lädret. Foto: Amanda Sörhammar

Käll- och litteraturförteckning

Otryckta källor

Informant 1: Jonny Bjurman, FD, Docent, Professor, Institutionen för Kulturvård muntligt samtal 3/5 2012

Polyester Converters Ltd (2006)

<http://www.polyesterconverters.com/dupont-safety-data-sheet.htm> (2012-04-28)

Skultuna Messingsbruk AB (2012)

<http://skultuna.com/page/1-om-skultuna.html> (2012-04-13)

Tryckta källor och litteratur

Bayley, J. (1990). The production of brass in antiquity with particular reference to Roman Britain In: Craddock, P. T (red.) *2000 Years of Zinc and Brass*. London: British Museum, s. 7-27

Burmester, A. & Koller, J. (1987). Known and new corrosion products on bronzes – Their identification and assessment particularly in relation to organic protective coatings In: Black, J. (red.) *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*. London: Summer Schools Press, s. 97-103

Covington, A.D (2006). The chemistry of tanning materials. In: Kite, M. & Thomson, R. (red.) *Conservation of Leather and Related Materials*, Oxford: Butterworth-Hainemann, s. 22-35

Ekroth Edebo, M. (1999). Mikroorganismer I: Fjæstad, M. (red) *Tidens tand* Stockholm: Riksantikvarieämbetet s. 327-346

Florian, M-L. E. (2006). The mechanisms of deterioration in leather. In: Kite, M. & Thomson, R. (red.) *Conservation of Leather and Related Materials*, Oxford: Butterworth-Hainemann, s. 36-57

Forsgren, N. (2010). *Mässingsbruk och bruk av mässing*. Lidingö: Nifo

Green, L.R., & Thicket, D. (1995) Testing materials for use in storage and display of antiquities – a revised methodology. *Studies in Conservation*, 40: s. 145-152

Haines, B.M (2006). Collagen: the leathermaking protein. In: Kite, M. & Thomson, R. (red.) *Conservation of Leather and Related Materials*, Oxford: Butterworth-Hainemann, s. 4-10

ICOM (2006). *ICOM code of ethics for museums* Paris: NORY

http://icom.museum/fileadmin/user_upload/pdf/Codes/code2006_eng.pdf (2012-04-28)

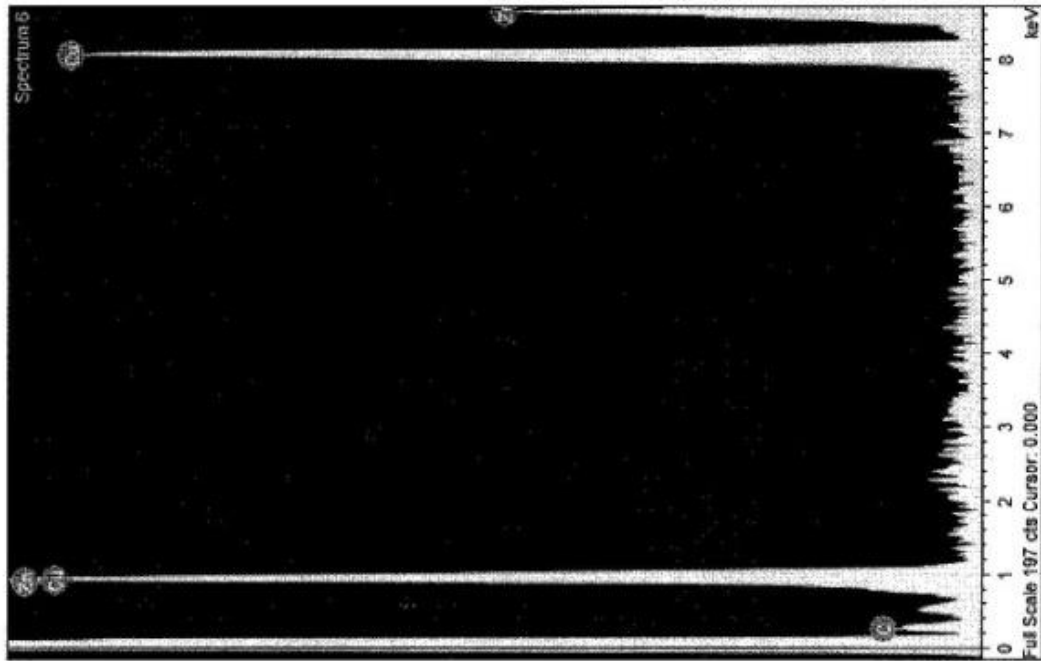
Landmann, A.W (1991). Lubricants. In: Calnan, C.N. & Haines, B.M (red.) *Leather: its Composition and Changes with Time*. Northampton: Leather Conservation Centre

- Larsen, R., Poulsen Vestergaard, D. & Rahme, L. (2009). *Læder, pergament og skind. Framstilling, historie og nedbrydning*. 5. Utgåvan. København: Det Kongelige Danske Kunstakademi
- Mills, J.S & White, R (1994). *The Organic Chemistry of Museum Objects*. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann
- Nicolaus, K. (2001). *Handbok för restaurering av målningar*. Köln: Könemann
- Nord, A G. & Tronner, K. (2008). *Plast: morgondagens kulturobjekt: projekt för bevarande av plastföremål: terminologi, analys, skador, nedbrytning, förvaring*. Stockholm: Riksantikvarieämbetet
- Norgren, E., Törnquist, E., & Werner, U. (1990). Vård och underhåll av kyrkliga föremål av metall. I: Borggren, A. & Werner, G. (red.) *Konserveringstekniska studier. Silver, mässing, tenn*. Stockholm: Institutionen för konservering, Riksantikvarieämbetet och Statens historiska museer.
- Robinet, L. & Corbeil, M-C. (2003). The characterization of metal soaps. *Studies in Conservation*, 48: s. 23-40
- Schrenk, J.L (1994). The royal art of Benin: surfaces, past and present, In: Scott, D.A., Podany, J. & Consideine, B. (red.) *Ancient and Historic Metals: Conservation and Scientific Research*. Marina del Rey: Getty Conservation Institute, s. 51-62
- Scott, D.A. (2002). *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute
- Selwyn, L. (2004). *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. Ottawa: Canadian Conservation Institute
- Shashoua, Y (2008). *Conservation of Plastics: Materials Science, Degradation and Preservation*. Oxford: Butterworth-Heinemann
- Skans, U. (1999). Hud, skinn och läder. I: Fjæstad, M. (red.) *Tidens Tand*. s. 153-164
- Stambolov, T. (1985). *The Corrosion and Conservation of Metallic Antiquities and Works of Art*. Amsterdam: Central Research Laboratory for Objects of Art and Science.
- Tilbrooke, D (1980). The fatty acid corrosion of copper alloys and its treatment. *ICCM Bulletin*, 6: s. 46-52
- Werner, U., Selwyn, L.S., Stone, T., Ross McKinnon, W., MacKay, A., Grant, T. (2012). The removal of metal soaps from brass beads on a leather belt. *Studies in Conservation*, 57: s. 3-19
- Wilks, H & Newey, C (red) (1992). *Science for conservators. Vol. 3, Adhesives and Coatings*. London: Conservation Unit of the Museums & Galleries commission in conjunction with Routledge

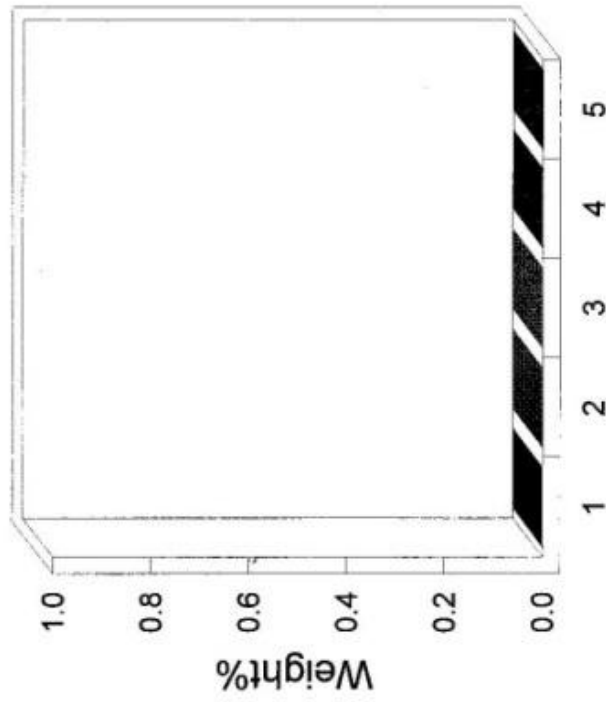
Bilaga 1 "Mässingsringarnas sammansättning"

Project 1

3/17/2012 11:15:26 AM



No Quantitative results



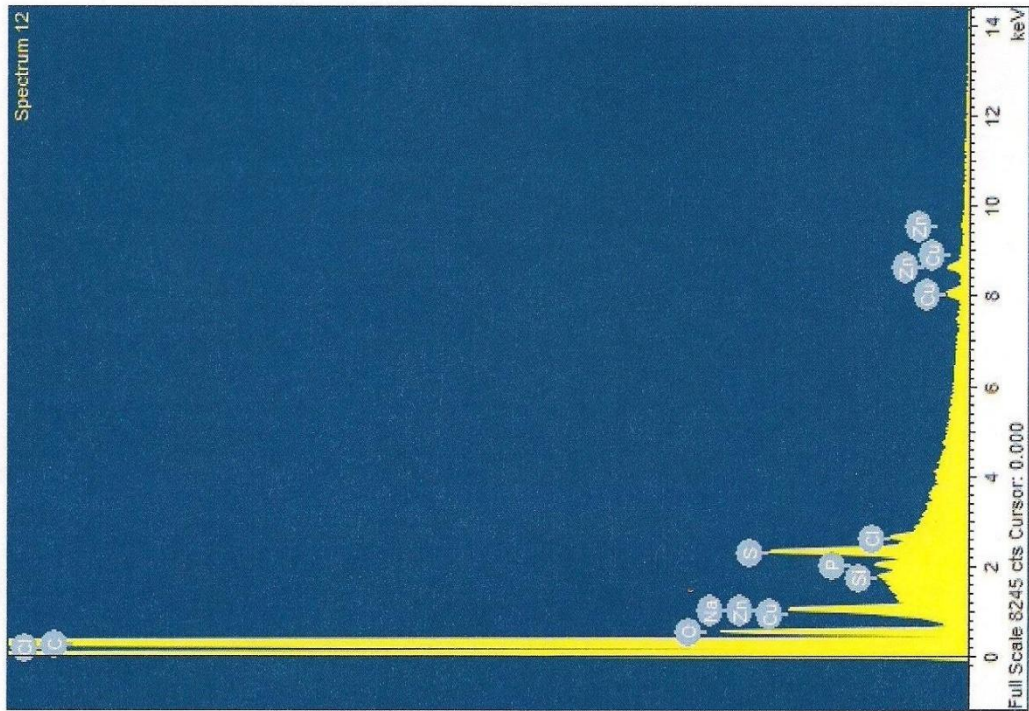
Comment: Spektret visar de grundämnen som ingår i ringarna. Resultatet bevisar att det är mässing på grund av innehållet av koppar (Cu) och zink (Zn).



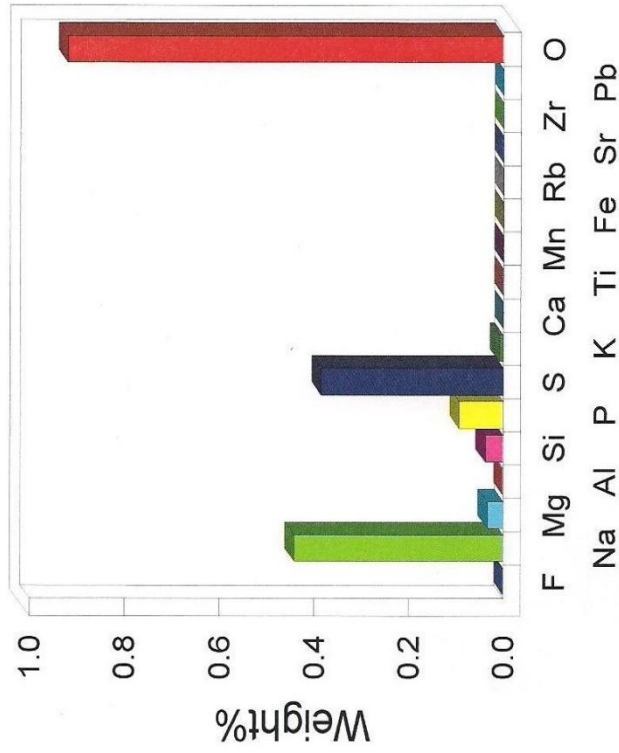
Bilaga 2 ”Inträngning av kopparjoner i läderstrukturen”.

Project 1

4/19/2012 6:59:48 PM

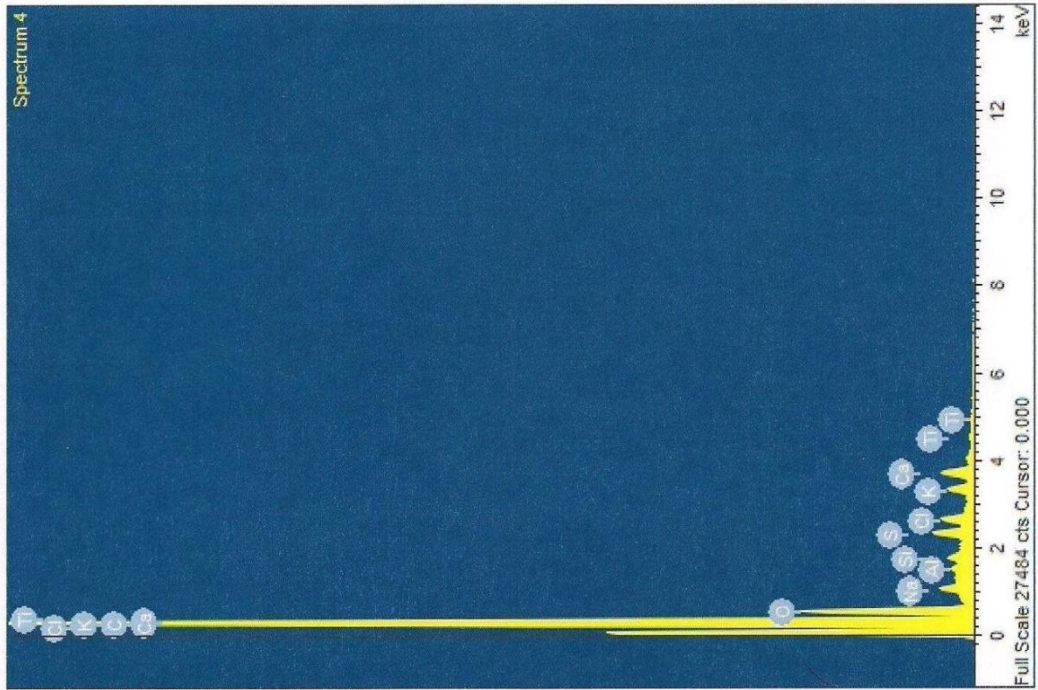


Quantitative results

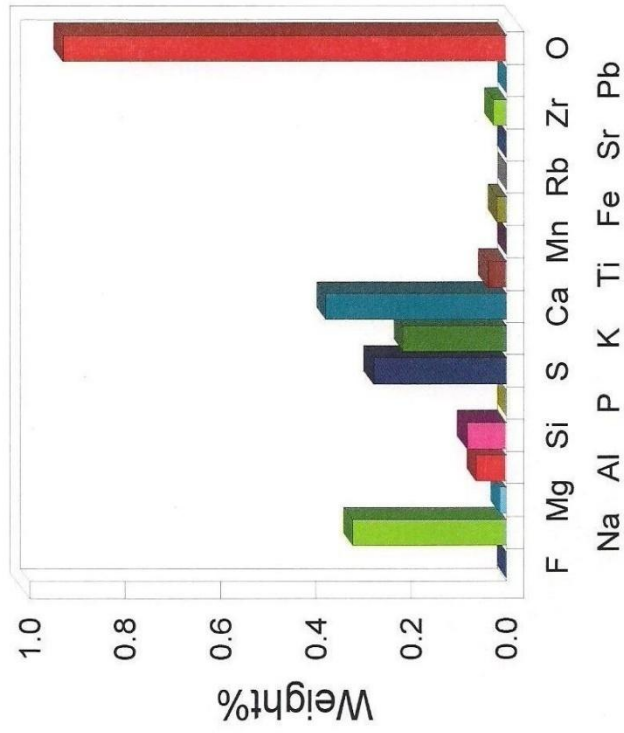


Comment: Spektret visar tvärsnitt i lädret utan melinex. Både kopparjoner och zinkjoner har trängt in i läderstrukturen.





Quantitative results

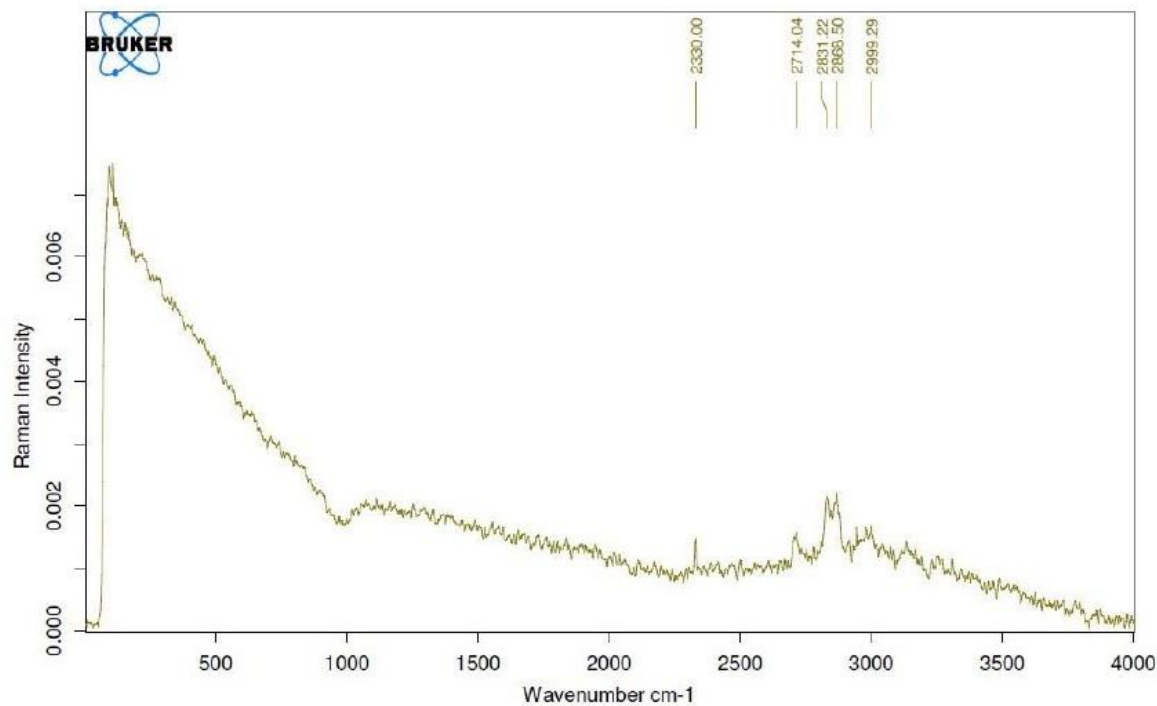


Comment: Spektret visar tvärsnitt av läder där melinex har funnits som isolering mellan mässingen och lädret. Det har inte trängt in några kopparjoner eller zinkjoner i läderstrukturen.

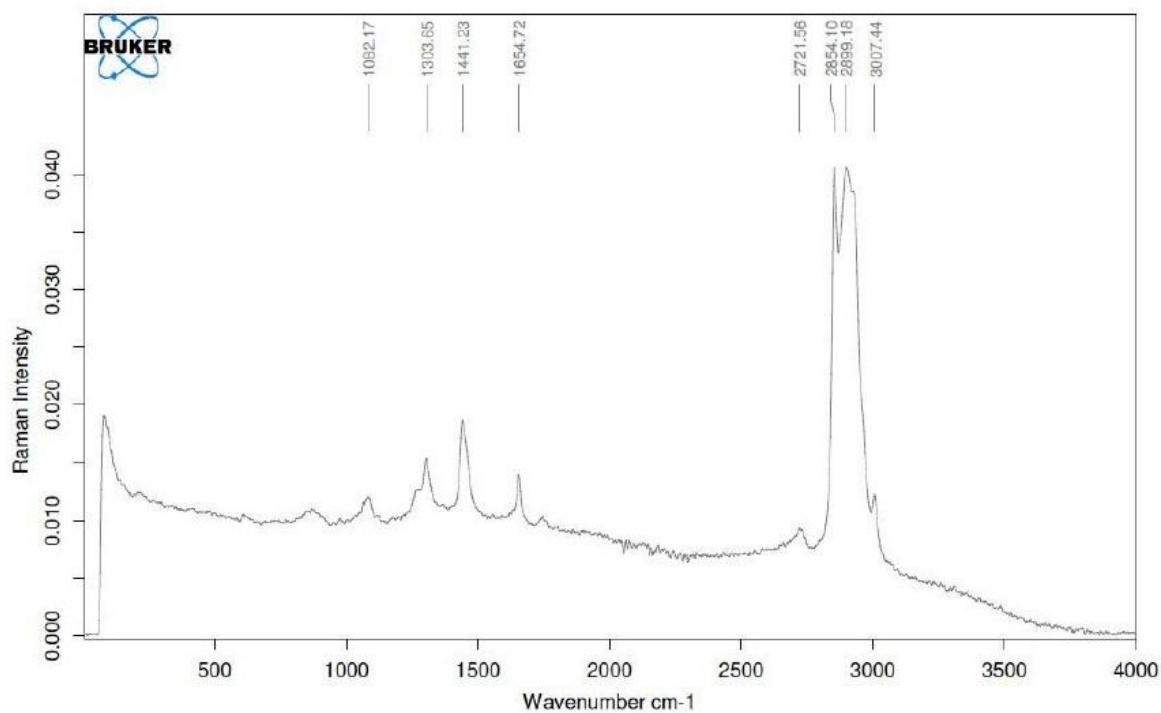


Bilaga 3 ” Spektrum för koppartvål”

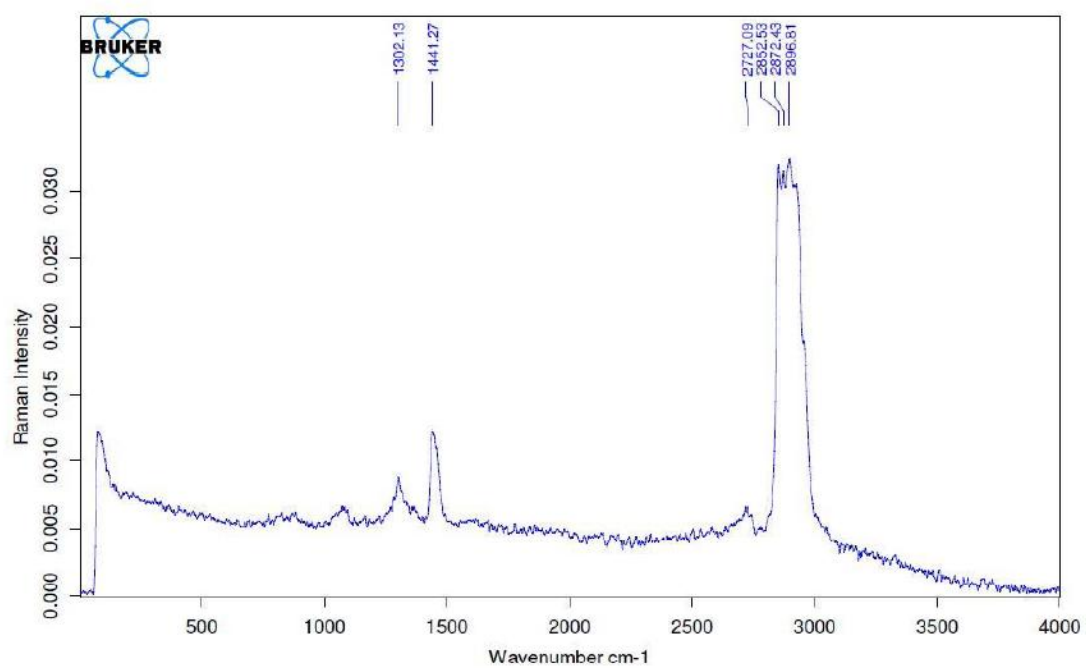
Referens Koppartvål



Koppartvål-Olivolja



Koppartvål - EKOL-olja



Bilaga 4 ” Spektrum för FTIR”

