FORUM / 2023 / ROČ. XIII / Č. 2

PRO KONZERVÁTORY-RESTAURÁTORY
FORUM FOR CONSERVATORS-RESTORERS

2023 / Vol. XIII / No. 2
Peer-reviewed open access journal
https://www.doi.org/10.61574/fkr.2023.2.049

Chief editor: Ing. Alena Selucká
Editors: Mgr. Pavla Stöhrová, Mgr. Jana Fricová

Editorial Board:
Ing. Ivo Štěpánek (Head of Editorial Board)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič
akad. mal. Igor Fogaš
Ing. Pavel Jirásek
Ing. Jan Josef
doc. akad. soch. Petr Kuthan
prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.
Ing. Radka Šefců
Mgr. Pavla Stöhrová (Secretary)

Open acces since 2019 available for free
on https://mck.technicalmuseum.cz/casopis-fkr/
The journal is indexed and abstracted in EBSCO.

Published by:
Technické muzeum v Brně
Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

Contact for communication:
fricova@tmbrno.cz / stohrova@tmbrno.cz / selucka@tmbrno.cz

© Technické muzeum v Brně, 2023
ISSN (Online) 2571-4384
ISSN (Print) 1805-0050

TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ

METODICKÉ CENTRUM KONZERVACE

POUŽITÍ PLNĚNÝCH ADHEZIV PRO DOPLŇOVÁNÍ NESTABILNÍ ARCHEOLOGICKÉ KERAMIKY

Pavla Dvořáková[1] • Alexandra Kloužková[1] • Ljuba Svobodová[2] Mária Kolářová[1] • Eliška Špotová[1]

1 Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
2 Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i.

Ing. Pavla Dvořáková je absolventkou studijních programů Anorganické nekovové materiály a Konzervování-restaurování objektů kulturního dědictví na VŠCHT Praha se specializací na keramiku. V rámci doktorského studia se zaměřuje na příčiny poškození v keramických materiálech. (pavla.dvorakova@vscht.cz)

Archeologické keramické nálezy bývají často jediným dokladem lidské činnosti pravěkých kultur. V době svého vzniku byly vytvářeny ze surovin z bezprostředního okolí a tepelné zpracování zpravidla nepřesahovalo teploty 800 °C. Takové střepové hmoty obsahují relativně nízký obsah skelné fáze, pozůstatky po jílových minerálech (tzv. metajíly) a vykazují vysokou otevřenou pórovitost. Po užívání a následném uložení ve vlhké půdě taková keramika stárne a stává se nestabilní – vykazuje nízkou pevnost, je křehká a drobí se. Během konzervátorsko-restaurátorského zásahu je nutné všechny tyto aspekty zohlednit. Zejména při volbě výplní je nutné použít materiály nepoškozující původní keramický střep. Předložený příspěvek se zabývá hodnocením různých typů výplňových materiálů zvažovaných pro doplňování nestabilního keramického materiálu: sádry, sádrové hmoty, adheziva (K 498, Lascaux 498 HV, Duvilax BD 20) plněná anorganickými (mramorová moučka, oxid hlinitý, draselný živec, Korest silikat, skleněné vločky, surová glazura) nebo organickými plnivy (Tylose MH 300, Tylose MH 6000, Arbocell BC 200, Arbocell BC 1000).
Vybrané materiály byly následně aplikovány při reálném zásahu v průběhu vytváření výplní archeologických nálezů nestabilní keramiky: směs celulózy (Arbocel BC 1000) a disperze K 498 byla aplikována při restaurování zásobnice jordanovské kultury a sádrová hmota Efkoker pro doplnění ztrát velkoobjemové zásobnice bylanské kultury.
Klíčová slova: archeologická keramika, nestabilní keramika, konzervování, výplně, adheziva, pevnost

USE OF FILLED ADHESIVES FOR FILLS ON UNSTABLE ARCHAEOLOGICAL CERAMICS Archaeological ceramic finds are often the only evidence of human activities in prehistoric cultures. At the time of its origin, prehistoric ceramic was made from natural raw materials coming from the immediate surroundings, and the firing conditions generally did not usually exceed 800 °C. Such ceramic shards contain a relatively low content of the glassy phase, the remains of clay minerals (so-called metaclays), and have relatively high open porosity. After use and subsequent storage in moist soil, the ceramic shards undergo an ageing process and become unstable, i. e. their flexural strength decreases, and they evolve into brittle and crumble shards. All these aspects must be taken into account during conservation-restoration interventions. Especially when choosing a fill, it is necessary to use materials that will not lead to the loss of the original ceramic body. The submitted article focuses on evaluation of different types of fill materials considered for filling unstable ceramics: gypsum, alabaster plaster, modelling plasters, adhesives (K 498, Lascaux 498 HV, Duvilax BD 20) filled with inorganic (marble dust, aluminium oxide, potassium feldspar, Korest silikat, glass flakes, raw glaze) or organic fill materials (Tylose MH 300, Tylose MH 6000, Arbocell BC 200, Arbocell BC 1000).
The selected combination of fill materials was used for real conservation interventions during the formation of fills on archaeological finds of unstable ceramics: a mixture of cellulose (Arbocel BC 1000) and dispersion K 498 was applied during the restoration of the Jordanów culture container and Efkoker plaster was used to fill the losses on a large-volume container of the Bylany culture.
Keywords: archaeological ceramics, unstable ceramics, conservation, fill, adhesives, strength

Keramické předměty (celé nádoby či fragmenty) patří mezi nejčastější archeologické nálezy a muzejní i sbírkové předměty. Po vyzdvižení z místa nálezu procházejí konzervátorsko-restaurátorským zásahem, jehož cílem je keramický materiál stabilizovat a pokud možno obnovit celistvost předmětu. Zásah zahrnuje řadu kroků, jejichž pořadí ovlivňuje stav artefaktu – předběžný konzervátorský průzkum, vypracování konzervátorsko-restaurátorského záměru a samotný zásah – intervenční konsolidace, čištění (suché, popř. mokré čištění), vyhledávání, trvalá konsolidace, lepení, doplňování, retuše doplněných částí atd. Jednou z částí zásahu bývá dle požadavků zadavatele (například pro výstavní, prezentační, publikační důvody) doplňování ztrát. Zásadním důvodem často bývá zpevnění lepeného artefaktu a zvýšení jeho stability. K tomu mohou být použity různé materiály a jejich volba je dána především stavem archeologického nálezu a zvážením stability spoje mezi keramikou a výplní. Z tohoto důvodu je nezbytné definovat parametry a vlastnosti střepové hmoty, výplně a dále také vytvořeného spoje.
V minulosti se pro doplňování ztrát používaly metody (vkládání střepů z jiných nádob) a materiály (dřevěné piliny, papírová hmota), které jsou dnes z hlediska vnímání etických kodexů nepřijatelné.
Pórovité keramické střepy vytvořené z přírodních surovin se značným podílem zemin (s vysokým obsahem jílových minerálů) s výpalem do 1000 °C, jsou méně odolné vůči stárnutí. U většiny pravěké keramiky byla teplota výpalu max. 800 °C, obvykle se pohybovala při teplotách 500–600 °C [Hanykýř, 2009; Kloužková a kol., 2022a].
Takový střep vykazuje relativně nízký obsah skelné fáze, poměrně vysokou otevřenou pórovitost a často obsahuje pozůstatky po jílových minerálech (tzv. metajíly). Pokud na střep působí dlouhodobě vlhkost, dojde k reakci vody s nestabilními fázemi střepové hmoty. Následně dochází k hydrataci/rehydrataci a rehydroxylaci, při které se OH skupiny naváží do reaktivního zbytku po jílovém minerálu například metakaolinitu. Tyto reakce jsou za běžné teploty nevratné a vedou ke stárnutí keramiky. Jejím významným vnějším projevem je zvětšení objemu střepové hmoty, tzv. nevratná vlhkostní roztažnost střepu [Zemenová a kol., 2014; Kloužková a kol., 2014; Wilson a kol, 2014; Kloužková a kol., 2022].

Obr. 1 *Stav dvojkónického hrnce z Tismic po slepení (před doplněním), detail povrchu střepu / Condition of the double-conical pot from Tismice after gluing (before filling), detail of the shard surface*

Typickým představitelem nestabilní keramiky je například archeologický materiál z období pravěku (obr. 1) a raného středověku. Jedná se o nízkopálený keramický materiál, který je v důsledku dlouhodobého umístění ve vlhkém prostředí výrazně degradovaný, křehký, drobivý, často s nesoudržným povrchem. Snadno dochází při rozpadu předmětu na různě poškozené střepy ke ztrátě materiálu. Při konzervátorsko-restaurátorském zásahu takových nálezů mohou být k doplňování použity různé materiály. Jejich volba je dána především stavem archeologického nálezu a zvážením stability spoje vytvořeného mezi keramikou a výplní [Kloužková a kol., 2022b].

Zásadními požadavky na doplňující materiály pro keramické artefakty jsou [Buys – Oakley, 2011; Heidingsfeld, 2010; Kloužková a kol., 2022b; Sigel – Koob, 1997]:

- Reverzibilita – možnost odstranění přidaných materiálů, aniž by došlo k poškození předmětu při obnovení původního stavu.
- Pevnost spoje (mechanické vlastnosti) – výplň musí vykazovat nižší pevnost než střepová hmota, aby k případnému mechanickému porušení došlo přednostně uvnitř samotné výplně nebo ve spoji keramika-výplň.
- Zpracovatelnost – dobrá opracovatelnost a možnost mechanických retuší, přizpůsobení tvaru, tloušťce, výzdobě originálu.
- Přilnavost – adheze ke spojovanému materiálu a také koheze (soudržnost) v rámci vlastní hmoty výplně.
- Stabilita – odolnost proti působení tepla, UV záření, vlhkosti, chemicky inertní.
- Nezávadnost – fyziologicky nezávadný, nehořlavý materiál.

K doplňování nestabilní keramiky se v restaurátorské praxi používají různé typy sáder, sádrových hmot, tmelů či systémy obsahující adhezivum s plnivem. Při použití sádrových výplní je nutné zvážit riziko vyšší pevnosti sádry oproti samotnému střepu, které ve spojení se zatečením sádry do pórů střepu může vést k poškození keramiky. Proto je nutné provést separaci sádrové výplně od střepové hmoty. Vhodnějším systémem pro doplnění chybějících částí nestabilní archeologické keramiky je kombinace adheziva, které bylo použito pro samotné lepení, a plniva (anorganické, příp. organické). V důsledku přidání vhodného plniva do adheziva dochází k úpravě mechanických vlastností vytvořené směsi oproti samotnému adhezivu. Je dosaženo vyšší viskozity a odporu proti tečení – tyto vlastnosti činí z výsledné směsi materiál vhodný pro doplňování. Nutnou podmínkou je homogenní dispergace částic plniva v adhezivu. Mezi anorganická plniva používaná při doplňování ztrát nejen u keramiky patří například mramorová moučka, kaolin, pigmenty, mikrobalotina či křída [Horie, 2010]. Organická plniva (například různé deriváty celulózy, obilné mouky) se používají převážně pro doplňování dřevěných předmětů, jelikož citlivěji reagují na změny RV, dilatují a vyrovnávají pnutí mezi materiálem a výplní. Avšak i pro keramické materiály se některé z nich jeví vhodnými. [Fulcher, 2017; Kloužková a kol., 2022b; Young a kol., 2002; Online 1].

Technologických postupů, jak vytvořit výplň, je několik. Buď je možné doplňování provést přímo na předmětu vtlačením výplňové hmoty do místa ztráty, nebo odlitím do formy tvořené pomocí formely či dentálního vosku. Další možností je doplněk ručně nebo pomocí 3D technologie vymodelovat mimo restaurovaný předmět a následně doplněk po retuši přilepit vhodným adhezivem. U přípravy jakékoliv výplně je však nutné znát její charakteristické vlastnosti. Z hlediska restaurátora je důležitá zpracovatelnost samotné výplňové hmoty a její homogenita, míra smrštění po vytvrdnutí, schopnost kopírovat reliéf, změna barevnosti, pevnost výplně a pevnost systému výplň-keramický střep.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem tohoto příspěvku je uvést možnosti hodnocení přípravy výplňových směsí k doplnění nestabilního keramického střepu a následně posoudit vhodnost pro použití v restaurátorské praxi. Pro práci bylo vybráno několik druhů adheziv plněných organickými i anorganickými plnivy a různé typy tmelů. Velký důraz byl kladen na praktické využití výsledků v restaurátorské praxi.

Výplňové materiály

Pro nestabilní pórovité keramiky byly k doplnění použity: sádrová hmota Efkoker a disperzní adheziva s anorganickými i organickými plnivy. Pro přípravu výplní byla vybrána tři různá adheziva, jejich specifikace je uvedena v tab. 1. Tato adheziva se velmi často používají v restaurátorské praxi k lepení nestabilní keramiky, a proto jsou vhodnými adepty na vytvoření výplní.

Použité analytické metody:

- Viskozita byla měřena pomocí vibračního viskozimetru A&D SV-10 (software RsVisco, dodavatel A&D Company, Ltd., Japonsko), při frekvenci snímacích destiček 30 Hz a amplitudě menší než 1 mm za teploty 23,5 ±0,5 °C.
- Stanovení pH bylo provedeno podle normy ČSN EN 1245 pomocí pH metru HI-5222 (Hanna Instruments Czech, s. r. o.).
- Obsah sušiny byl stanoven podle normy ČSN EN 827, přičemž obsah sušiny zahrnoval nejen samotný polymer, ale i všechna aditiva.

Tab. 1 *Seznam vybraných adheziv / A list of selected adhesives*

Adhezivum	Chemické složení	Výrobce
K 498	akrylátová disperze	Kremer Pigmente, GmbH & Co. KG
Lascaux 498 HV	butylmethakrylátová disperze zahuštěná kyselinou akrylovou	Lascaux Colours & Restauro
Duvilax BD 20	polyvinylacetátová disperze	Duslo, a. s.

Tab. 2 Charakterizace a značení plniv / Characterisation and designation of fills

Anorganická plniva		Organická plniva	
MM	mramorová moučka (XRD – 99 % $CaCO_3$)	•	celulózová vlákna
H	oxid hlinitý (XRD – korund Al_2O_3)	A1	Arbocell BC 1000 (XRD – 100 % celulózová vláknina)
Z	draselný živec (75K20) (XRD – 65 % mikroklin, 20 % křemen, 10 % albit, 5 % muskovit)	A2	Arbocell BC 200 (XRD – 100 % celulózová vláknina)
KS	Korest silikat – syntetický SiO_2 (XRD – amorfní podíl)	•	deriváty celulózy – metylhydroxyetylcelulóza
GP	skleněné vločky – Glasplättchen fein (XRD – amorfní podíl)	T3	Tylose MH 300 (XRD – amorfní podíl, stopy halitu NaCl)
G	sodnohlinitá glazura G0806 (amorfní podíl, stopy hlinitého silikát hydroxidu $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$)	T6	Tylose MH 6000 (XRD – amorfní podíl, stopy halitu NaCl)
EF	Efkoker	sádrová hmota s organickým plnivem (odřezky silanu)	

Pro přípravu výplní bylo vybráno šest anorganických a čtyři organická plniva, viz tab. 2. Některé z těchto materiálů se již používají v jiných oblastech, například Tylose a Arbocell při restaurování papíru a textilií a Efkoker jako modelářská hmota, další anorganické sloučeniny jsou surovinami v silikátovém průmyslu. Pojiva a plniva byla charakterizována pomocí instrumentálních analýz. Stanovení prvkového a fázového složení bylo provedeno pomocí rentgenových analýz (XRD, XRF, specifikace, viz dále) a infračervené spektroskopie (FTIR) na spektrometru Nicolet iS50 technikou ATR s diamantovým krystalem. K hodnocení výplňových materiálů byl použit postup vyvinutý pro měření pevnosti lepených spojů [Kloužková a kol., 2022b, Dvořáková a kol., 2021].
Vybraná adheziva a plniva byla míchána v různém poměru, za účelem vytvoření vhodné výplně pro nestabilní keramický střep. Při hodnocení výplní byl kladen důraz především na zpracovatelnost, homogenitu výplně, smrštění výplňové hmoty, mechanické vlastnosti a změnu barevnosti.

Keramické hmoty (historické a modelové střepové hmoty)
Za účelem tohoto výzkumu byly vybrány keramické nálezy z archeologických lokalit z oblastí Vestec II (2013), Slaný (2018) a Tismice (2019). Na základě chemických a mineralogických analýz těchto střepových hmot byly vytvořeny modelové hmoty, které simulovaly tradiční pórovitý nízkopálený střep (výpal do 500 °C). Na modelových vzorcích byly testovány různé typy výplní a na základě výsledků byly nejvhodnější výplně aplikovány na archeologické nálezy.
Metody použité pro charakterizaci střepových hmot:

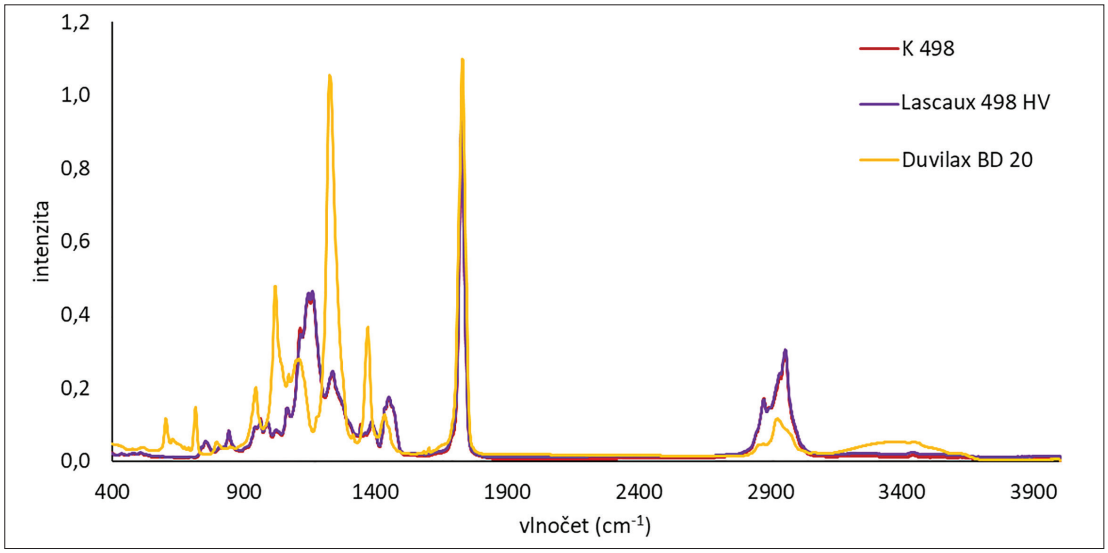
- Chemické složení bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční analýzy (XRF) plně automaticky sekvenčním XRF spektrometrem PERFORM'X (Thermo ARL, Holandsko).
- Krystalické fáze střepových hmot byly identifikovány pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) difraktometrem PANalytical X'Pert³ Powder (Malvern Panalytical B.V., Holandsko).
- Stanovení základních parametrů střepových hmot proběhlo podle normy ČSN EN ISO 10545-3.

Stabilita vybraných výplňových systémů byla hodnocena již dříve publikovaným postupem [Kloužková a kol., 2022b, Dvořáková a kol., 2021]. Princip spočívá v měření pevnosti spoje nestabilní střep-výplň pomocí čtyřbodého ohybu na trhacím stroji MTS Exceed model E43 (MTS Systems Corporation, USA). Tento typ mechanického zatěžování byl vybrán, jelikož nejlépe simuluje tahové pnutí, ke kterému dochází ve střepové hmotě historické keramiky při manipulaci, transportu i uložení v depozitářích.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Hodnocení vlastností výplňových hmot bylo rozděleno do dvou fází. V první byly hodnoceny výplně samostatně. Byla hodnocena jejich celková konzistence, zpracovatelnost, lepivost, tvarovatelnost. Po proschnutí bylo měřeno smrštění výplní, změna barevnosti a schopnosti kopírovat reliéf. V druhé fázi probíhalo hodnocení chování systému výplň-keramický střep.

Adheziva
Vybraná adheziva byla charakterizována pomocí kombinace více analytických metod. Hodnocena byla především jejich viskozita, pH (tab. 3) a chemické složení, které bylo identifikováno pomocí infračervené spektroskopie. Naměřená IR spektra byla srovnána z databází. Na ukázku (obr. 2) jsou vykreslena IR spektra jednotlivých adheziv.



Obr. 2 IR spektra vybraných adheziv / Infrared spectra of tested adhesives

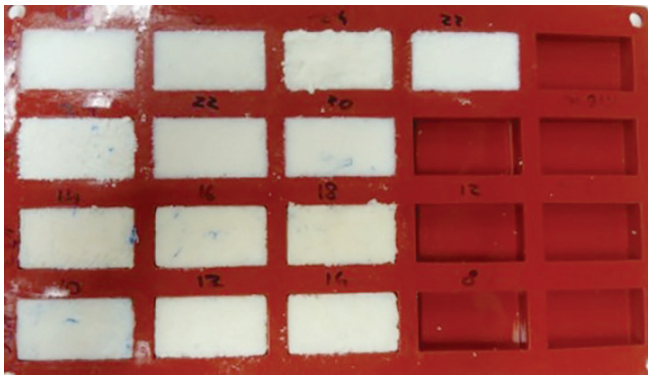
Tab. 3 Specifikace vybraných adheziv / Specification of selected adhesives

	K 498	Lascaux 498 HV	Duvilax BD 20
Chemické složení	akrylátová disperze	butylmethakrylátová disperze zahuštěná kyselinou akrylovou	polyvinylacetátová disperze
Viskozita η [mPa·s]	623	-	146
pH	8,71	9,23	4,15
Tg [°C]	-	13	-
Obsah sušiny [%]	41	42	44

Vybraná plniva (organická i anorganická) a sádrová hmota byly charakterizovány pomocí analýz XRD a infračervené spektroskopie, kde byly identifikovány hlavní krystalické fáze. Tato měření potvrdila kvalitu i čistotu vybraných plniv deklarovanou výrobci.

Výplňové hmoty

U výplňových hmot bylo nutné stanovit vhodnou koncentraci obou složek vedoucí k tvorbě hmoty, se kterou by se při restaurování dobře pracovalo. Z tohoto důvodu byla hodnocena jejich mísitelnost/homogenita, lepivost a tvarovatelnost. Vzorky výplní obsahující organická plniva (Tylose, Arbocell) vytvořily lepivou hmotu, která se dala tvarovat, na rozdíl od výplní s anorganickými plnivy, které vytvořily hmotu konzistencí připomínající formelu. Všechny tyto parametry byly hodnoceny subjektivně. Takto byly stanoveny vhodné koncentrace plnění, které u organických plniv dosahovaly cca 20–25 hm. % a u anorganických plniv cca 60–70 hm. %. Následně byla sledována velikost smrštění výplňových hmot. Vzorky samovolně vysychaly a konečné parametry byly měřeny po sedmi dnech. Největší smrštění vykazovaly kombinace adheziv s organickými plnivy (40–50 obj. %), především vzorky s tylosou. U anorganických výplní docházelo k smrštění o 30–35 obj. %. Z hlediska změny barevnosti vykazovaly největší rozdíly vzorky vytvořené kombinací tylosy s adhezivy.

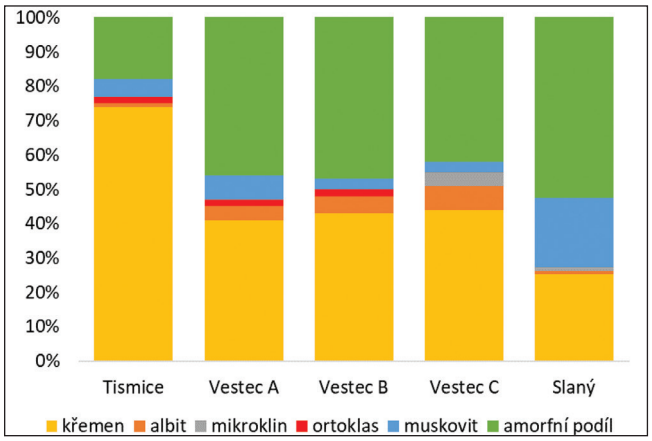


Obr. 3 Ukázka přípravy zkušebních tělísek výplňových hmot / Demonstration of the preparation of test specimens of fill materials

Schopnost výplňové hmoty kopírovat reliéf byla hodnocena na vzorcích ve tvaru oříšku. Na jednotlivých vzorcích byla sledována čitelnost otisku a množství defektů, podle těchto parametrů byly vzorky roztříděny do šesti kategorií. Kategorie 1 zastupovala vzorky s nejlepší schopností kopírovat reliéf a kategorie 6 naopak odpovídala nejhůře hodnoceným. Výplně vytvořené s anorganickými plnivy se řadily do kategorií 1 až 3. Oproti tomu výplně s organickými plnivy byly zařazeny převážně do kategorií 4 až 6, viz tab. 4.

Keramický střep

Modelové střepové hmoty použité při tomto výzkumu byly vytvořeny na základě analýz chemického a mineralogického složení a měření základních parametrů (otevřená pórovitost, nasákavost, objemová hmotnost, zdánlivá hustota) archeologických keramických nálezů.



Obr. 4 Mineralogické složení v hmotnostních procentech archeologických nálezů z Tismic, Vestce a Slaného / Mineralogical composition of archaeological finds from Tismice, Vestec and Slaný in wt%

V grafu (obr. 4) je uvedeno mineralogické složení jednotlivých střepů i s dopočítaným podílem amorfní fáze, která u tohoto typu střepu obsahuje především zbytky jílů v dehydroxylované formě (metajíly). U většiny vzorků se podíl amorfní fáze pohyboval v rozmezí 40–50 hm. %. Výjimkou byla nádoba z Tismic, kde podíl amorfní fáze nepřesáhl 20 hm. %. Hlavní krystalickou fází byl křemen. Dále byly identifikovány sodné a draselné živce a muskovit, který indikuje teplotu výpalu do cca 850 °C.

Kritéria hutnosti vybraných nádob jsou uvedena v tabulce (tab. 5). Všechny střepy vykazují hodnoty typické pro nízkopálený pórovitý střep, kde se hodnota otevřené pórovitosti pohybuje kolem cca 30–35 % a hodnota nasákavosti je cca 20 %.

Tab. 4 Kategorie hodnocení schopnosti kopírovat reliéf / Categories of evaluation of the ability to copy the relief

Kategorie					
1	2	3	4	5	6
čitelný otisk reliéfu	čitelný otisk reliéfu	čitelný otisk reliéfu	méně čitelný otisk reliéfu	méně čitelný otisk reliéfu	nečitelný otisk reliéfu
< 5 defektů, drobné defekty	> 5 defektů nebo více výrazné defekty	poškození vzniklé při vyjmutí z formy	< 5 defektů nebo drobné defekty	> 5 defektů nebo více výrazné defekty	-
K 498 + skleněné vločky	Duvilax BD 20 + mramorová moučka	K 498 + oxid hlinitý	Lascaux 498 HV + Arbocell BC 1000	Lascaux 498 HV + mramorová moučka	Lascaux 498 HV + Tylose MH 6000

Tab. 5 *Charakterizace archeologických střepových hmot – hmotnostní nasákavost E, objemová hmotnost OH, zdánlivá hustota d_{ap} a zdánlivá pórovitost P_{ap} / Characterisation of archaeological ceramic shards – water absorption E, bulk density OH, apparent density d_{ap} and apparent porosity P_{ap}*

	E [hm.%]	OH [g·cm^{-3}]	d_{ap} [g·cm^{-3}]	P_{ap} [hm. %]
Tismice	17,98 ±0,90	1,860 ±0,010	2,687 ±0,010	32,62 ±1,21
Vestec A	17,36 ±0,50	1,792 ±0,014	2,603 ±0,080	31,17 ±0,67
Vestec B	22,54 ±0,85	1,646 ±0,021	2,620 ±0,030	37,15 ±1,08
Vestec C	19,46 ±0,22	1,767 ±0,008	2,695 ±0,005	34,44 ±0,24
Slaný	23,48 ±1,03	1,630 ±0,020	2,630 ±0,020	38,24 ±1,20

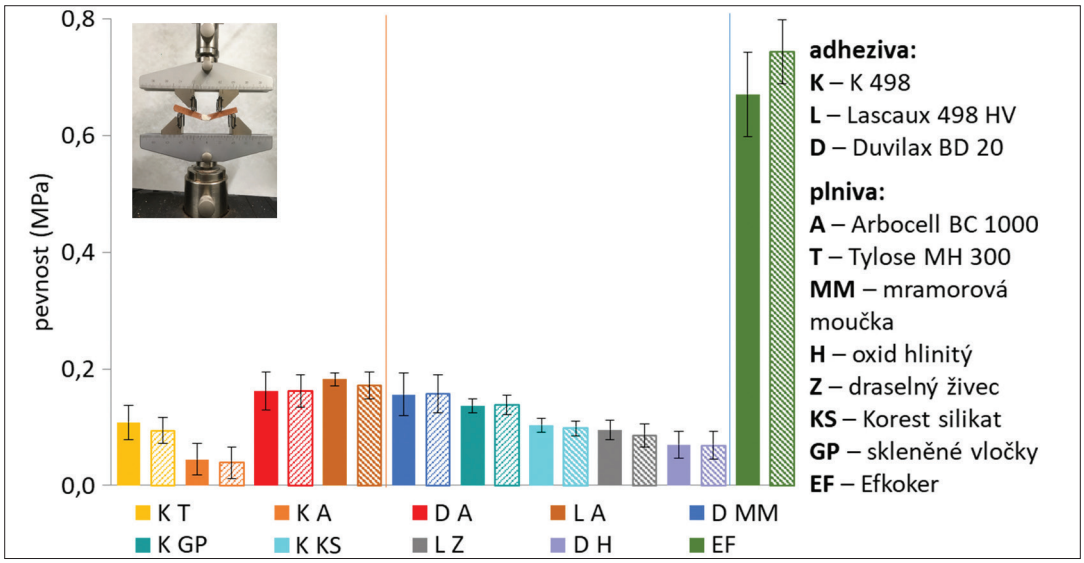
Systém keramický střep-výplň

V druhé fázi byl hodnocen celý systém střep-výplň pomocí měření mechanických vlastností, v tomto případě měření pevnosti v 4bodém ohybu [Dvořáková a kol, 2021]. Pro měření byly vytvořeny vzorky s přesně definovanou plochou spoje a velikostí výplně [Kloužková a kol., 2022b]. Naměřené pevnosti vybraných systémů adhezivo-plnivo po sedmidenním vysychání v laboratorním prostředí (teplota 20 ±2 °C, vlhkost cca 40–50 %) a po 120denním kondiciování v klimaboxu se silikagelem (teplota 20 ±2 °C, vlhkost cca 50 ±3 %) jsou uvedeny v grafu (obr. 5).

U všech vzorků došlo k lomu na rozhraní mezi výplní a střepovou hmotou, což je nutná podmínka pro použití v restaurátorské praxi. Modelové vzorky nestabilní střepové hmoty dosahovaly pevností cca 5 MPa hned po výpalu a po volnoprostorovém 120denním stárnutí cca 4,5 MPa, lze však předpokládat, že reálné vzorky dosahují nižších pevností. Žádný z testovaných systémů nepřekročil pevnost modelové střepové hmoty [Dvořáková a kol, 2021].

Aplikace na restaurované předměty

Vybraná směs celulózy (Arbocel BC 1000) a disperze K 498 byla aplikována při restaurování zásobnice převzaté *in situ* z období jordanovské kultury nalezené v Tismicích (obr. 6). Připravená výplňová hmota byla nanášena špachtlí zvenčí nádoby do prostoru jednotlivých ztrát na voskovou formu. Tvar doplňku byl vytvořen postupným vrstvením materiálu a následně uhlazován do požadovaného tvaru a tloušťky střepu. Po zaschnutí je možné výplň i mechanicky doupravit/obrousit, případně dobarvit. Výhodou této výplňové hmoty jsou vhodné mechanické vlastnosti (pružnost) a její přirozený vzhled, který kopíruje strukturu restaurovaného předmětu. Nemusí se provádět dočasná separace, jelikož viskozita výplně umožňuje přesné nanášení do oblasti ztrát.



Obr. 5 *Graf pevností spojů modelových vzorků s různými typy výplní (plněná adheziva, sádrová hmota), šrafované sloupce znázorňují hodnoty pevností vzorků měřených po 120 dnech / Graph of the joints strength in model samples with different types of fill (filled adhesives, modelling plaster), the hatched columns indicate the values of sample strengths measured after 120 days*

Obr. 6 *Vlevo ukázka částečně doplněné nádoby, vpravo stav nádoby po restaurování / An example of partially filled container (on the left), condition of the container after restoration (on the right)*

Obr. 7 *Vlevo stav nádoby před doplňováním, uprostřed postupné doplňování ztrát doléváním a tmelením, vpravo stav nádoby po restaurování / Container before filling (on the left), gradual filling of losses by pouring and binding (in the middle), condition of the container after restoration (on the right)*

Další restaurovanou nádobou byla zásobnice z naleziště ve Slaném. Jednalo se o velmi rozměrný předmět se silnostěnným střepem a poměrně rozsáhlými ztrátami. Z tohoto důvodu byl vybrán Efkoker (sádrová hmota) jako výplňová hmota. Při měření mechanických vlastností dosahovala tato hmota nejvyšších pevností, a tedy i po vytvrzení poskytuje předmětu dostatečnou mechanickou oporu. Ztráty byly doplněny litím nebo stěrkováním do otevřených forem vyrobených na míru dle profilace předmětu, například z formely pro modeláře. Následně byla podkladová vrstva z Efkokeru kompletně po celé zásobnici překryta druhou vrstvou sádrové suspenze Resin Plaster, aby došlo k překrytí viditelných vláken obsažených v Efkokeru.

ZÁVĚR

Testování materiálů pro doplnění ztrát nestabilních střepových hmot archeologických nálezů prokázalo možnost použití plněných adheziv. Příprava výplňových systémů umožňuje zvolit dvojici vhodného adheziva a plniva, tak aby byla splněna kritéria konzervátorsko-restaurátorského zásahu na nestabilním materiálu. Zásadním splněným parametrem bylo vytvoření systémů, které nepřevyšovaly svou pevností pevnost střepové hmoty a při jejich zatížení docházelo k lomům na rozhraních výplň-střep. Výhodou je také použití stejného adheziva o různé koncentraci ke konsolidaci, k lepení i k tvorbě doplňku. Testovanými adhezivy byly zástupci různých disperzí: akrylátových (K 498), butylmethakrylátových (Lascaux 498 HV) a polyvinylacetátových (Duvilax BD 20). Z anorganických a organických plniv byly použity: mramorová moučka, oxid hlinitý, draselný živec, Korest silikat, skleněné vločky a surová glazura, Tylose MH 300, Tylose MH 6000, Arbocell BC 200, Arbocell BC 1000. Dobrou zpracovatelnost a mechanické vlastnosti vykazoval například systém skleněné vločky/disperze K 498. Pokud není třeba replikovat reliéf, dosahuje vhodnou zpracovatelnost například směs Arbocel BC 1000/disperze K 498, která byla aplikována při reálném zásahu pro výplň nestabilní keramické zásobnice jordanovské kultury. Pro velkoobjemové předměty s velkými ztrátami byla testována a následně ověřena sádrová hmota Efkoker, která poskytla dostatečnou oporu zásobnici bylanské kultury.

LITERATURA

- BUYS, S. – OAKLEY, V. *The conservation and restoration of ceramics*. London: Routledge, 2011. ISBN 978-0-7506-3219-5.
- DVOŘÁKOVÁ, P. – KLOUŽKOVÁ, A. – KAVANOVÁ, M. – VOKÁČ, M. – SVOBODOVÁ, L. – KUČEROVÁ, I. Hodnocení pevnosti systémů pórovitá keramika-pojivo pro aplikace v restaurátorské praxi. *Fórum pro konzervátory-restaurátory*, 11, 2021. ISBN 987-80-87896-98-3, s. 122–133.
- FULCHER, K. An investigation of the use of cellulose-based materials to gap-fill wooden objects. *Studies in Conservation*, 2017, 62(4). ISSN 2047-0584.
- HANYKÝŘ, V. – KLOUŽKOVÁ, A. – BOUŠKA, P. – VOKÁČ, M. Stárnutí pórovitého keramického střepu. *Sborník ze semináře Objemové změny pórovité keramiky*. Hevlín: Silikátový svaz, 2009. ISBN 978-80-86821-54-2, s. 33–43.
- HEIDINGSFELD, V. Lepení a lepidla, *Sborník přednášek z odborného semináře STOP* 12, 2010, s. 6–13.
- HORIE, V. *Materials for conservation – Organic consolidants, adhesives and coatings*. 2nd. Oxford: Routledge, 2010. ISBN 978-0-75-066905-4.
- KLOUŽKOVÁ, A. – ZEMENOVÁ, Z. – KOHOUTKOVÁ, M. Ageing of fired-clay ceramics: Comparative study of rehydroxylation processes in a kaolinitic raw material and moon-shaped ceramic idol from the Bronze Age. *Applied Clay Science*. 2016, 119(2). ISSN 0169-1317, s. 358–364.
- KLOUŽKOVÁ, A. – KOLÁŘOVÁ, M. – BLAŽKOVÁ, G. – DVOŘÁKOVÁ, P. – SVOBODOVÁ, L. – KOHOUTKOVÁ, M. – ŽÁČEK, V. – ADÁMEK, F. – ZAVŘEL, J. –ŠEFCŮ, R. *Příběh keramiky hradčanských paláců*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2022a. ISBN 978-80-7592-141-3.
- KLOUŽKOVÁ, A. – SVOBODOVÁ, L. – DVOŘÁKOVÁ, P. – KOLÁŘOVÁ, M. – KOHOUTKOVÁ, M. – VOKÁČ, M. – RANDÁKOVÁ S. *Metodika konzervování-restaurování nízkopálené nestabilní keramiky*, 2022b. Metodika projektu MK ČR programu NAKI II, id. Č. DG18P02OVV028, „Technologie ošetření a identifikace degradačních procesů keramických nálezů z hradčanských paláců – Metody restaurování a konzervování pórovité i slinuté keramiky a porcelánu". Dostupné z: https://invenio.nusl.cz/record/511519
- SIGEL, T. – KOOB, S. Conservation and restoration under field conditions: Ceramics treatments at Sardis, Turkey. *Objects Specialty Group Postprints*. 1997, 202(5), s. 98–115.
- WILSON, M. A., CLELLAND, S., CARTER, M. A., INCE, C., HALL, C., A. HAMILTON, A., BATT, C. M. Rehydroxylation of fired-clay ceramics: factors affecting early-stage mass gain in dating experiments. *Archaeometry*. 2014, 56(4). ISSN 0003- 813X, s. 689–702.
- YOUNG, C. – ACKROYD, P. – HIBBERD, R. – GRITT, S. *The Mechanical Behaviour of Adhesives and Gap Fillers for Re-joining Panel Paintings*. National Gallery Technical Bulletin. 2002, ISSN 01407430, s. 23.
- ZEMENOVÁ, P. – KLOUŽKOVÁ, A. – KOHOUTKOVÁ, M. – KRÁL, R. *Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, 116(2). ISSN 1388-6150, s. 633–639.

ONLINE ZDROJE

- [Online 1] FOX, M. Searching for the filler of my dreams – and Odyssey in gaps and glues. Dostupné z: http://preparation.paleo.amnh.org/assets/Fox-gapfillerpaper.pdf