

# Konservering av tinngjenstander fra sjøfunn

---

IB KJØLSEN

Marinarkeologien har bragt mange funn frem i dagens lys. Dateringen av funnene er ofte presis. Derfor er de så interessante hva enten det dreier seg om skipslaster eller personlige eiendeler. Skipslastene forteller om fornødenheter og luksusartikler fra nære og fjerne himmelstrøk og de personlige ting om nøysomhet og fattigdom.

Blant de mange funn finnes også en mengde tinnsaker. Englenderne kalte det «pewter», og det er bedre enn tinn, som vi sier. Man burde alltid si tinnsaker eller tinntøy, for tinn er et grunnstoff. Tinnsakene er en legering, som består av de to grunnstoffer tinn og bly.

Oppholdet på havbunnen har vært en alvorlig belastning. Overflaten er angrepet og er dekket av et korrosjonsbelegg, hvor sandkorn og småstein er kittet fast.

Forfatteren har undersøkt en rekke fragmenter av støpte tinnsaker og er ved å prøve forskjellige muligheter for å redde og konservere tinnsaker som er funnet i vrak.

For å kunne forstå bakgrunnen for de angrep som metall har vært utsatt for i sjøvann gjennom hundre år eller mer, er det nødvendig å kjenne til miljøet, hvor det har ligget så lenge.

## *Sjøvann*

Helt fra det tidspunkt da jordkloden ble så kald at det første regn falt, har vannet oppløst en lang rekke grunnstoffer fra fjell og jordsmonn. Og det er ufattelige mengder. Oseanene oppgis å dekke 361 millioner kvadratkilometer. Deres volum er beregnet til 1370 kubikk-kilometer. Alt det oppløste materiale beløper seg til  $5 \times 10^{16}$  tons. Det er uoverskuelig.

Tabellen viser hvilke grunnstoffer i mengder større enn 1 mg som er oppløst i 1 kg sjøvann.

Element	kem.tegn	mg/kg	Element	kem.tegn	mg/kg
Klor	Cl	18950	Brom	Br	65
Natrium	Na	10561	Carbon	C	28
Magnesium	Mg	1272	Strontium	Sr	8
Svovel	S	884	Bor	B	4,6
Calsium	Ca	400	Fluor	F	1,4
Kalium	K	380	Silisium	Si	0,02—4,0

Disse grunnstoffer inngår i kjemiske forbindelser, som er oppløst i sjøvannet. Noen av dem er:

Koksalt	natriumklorid	NaCl
Bittersalt	magnesiumsulfat	MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O
Gips	kaliumklorid	KCl
Kalk	calsiumsulfat	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
	calsiumkarbonat	CaCO <sub>3</sub>

Imidlertid er disse salter oppløste, og derfor er de dissosierte. Det betyr at de er spaltet i elektrisk ladede ioner.

*Det faste salt*                      og                      *det samme på ionform, oppløst i vann.*

Koksalt	NaCl	Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>
Kaliumklorid	KCl	K <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>
Bittersalt	MgSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	Mg <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Kalk	CaCO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

er noen eksempler på dette forhold.

Det er årsaken til at sjøvann leder en elektrisk strøm og derfor opptrer som elektrolytt. Av denne grunn vil forskjellige metaller som ligger i sjøvann, danne et element. Derfor etableres lokale elektriske strømmen, som kan utføre et arbeide. Det synlige resultat er korrosjon.

Vi kan derfor resumere:

1. Sjøvann inneholder oppløste dissosiere salter.
2. Sjøvann er en elektrolytt.
3. Saltene kan ta del i kjemiske prosesser.
4. Tilstedeværelse av oppløste gasser som oxygen og carbondioxid påvirker korrosjonsprosessene.

### *Tinnsaker, tinn og bly*

De gamle tinnsaker er støpt i en legering, som hovedsakelig består av metallene bly og tinn. De kalles oldtidsmetaller sammen med kopper og kvikksølv og de edle metaller. Men dengang var man ikke klar over tinn, selv om man kunne lage bronse. Det er først Plinius som setter navn til tinn. Han kaller det for plumbum candida eller alba, som betyr hvitt bly i motsetning til plumbum nigra, som er svart bly. De to metaller har flere likhetspunkter. De har lavt smeltepunkt, og begge er bløte og bøyelige.

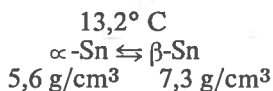
Bly har det kjemiske tegn Pb. Det er tungt med egenvekt  $11,35 \text{ g/cm}^3$  og smelter ved  $327^\circ \text{ C}$ . Blyet er meget bløtt, og man kan lett risse i det med neglen. Det har også den ubehagelige egenskap at det er plastisk. Det siger under sin egen vekt. Bly reagerer med forskjellige syrer og danner salter, som er temmelig tungt oppløselige i vann.

Det andre viktige metall er tinn, som er sølvhvitt i motsetning til blyet. Tinnets kjemiske betegnelse er Sn. Det er lettere enn bly, har vektfyllden  $7,3 \text{ g/cm}^3$  og smelter ved  $232^\circ \text{ C}$ . Tinn er hardere enn bly, men er bøyelig og har en annen egenskap, det «knirker» når det bøyes.

Tinn opptrer i to modifikasjoner  $\alpha$ -tinn og  $\beta$ -tinn.

De to tilstandsformer har samme kjemiske tegn. De er dog forskjellige i det ytre.  $\alpha$ -tinet er et svart pulver, som etter smeltning får  $\beta$ -tinnets ytre.

Den kritiske temperatur er  $13,2^\circ \text{ C}$ .



$\alpha$ -Sn er den stabile form under  $13,2^\circ \text{ C}$ , mens  $\beta$ -Sn er stabil over denne temperatur. Heldigvis går denne omdannelse i praksis så langsomt at man ikke merker noe til den. Det skal langt lavere temperaturer til før det skjer noe. Og det skal lang tid til. Prosessen får først riktig fart ved  $+45^\circ \text{ C}$ . Små tilsetninger av

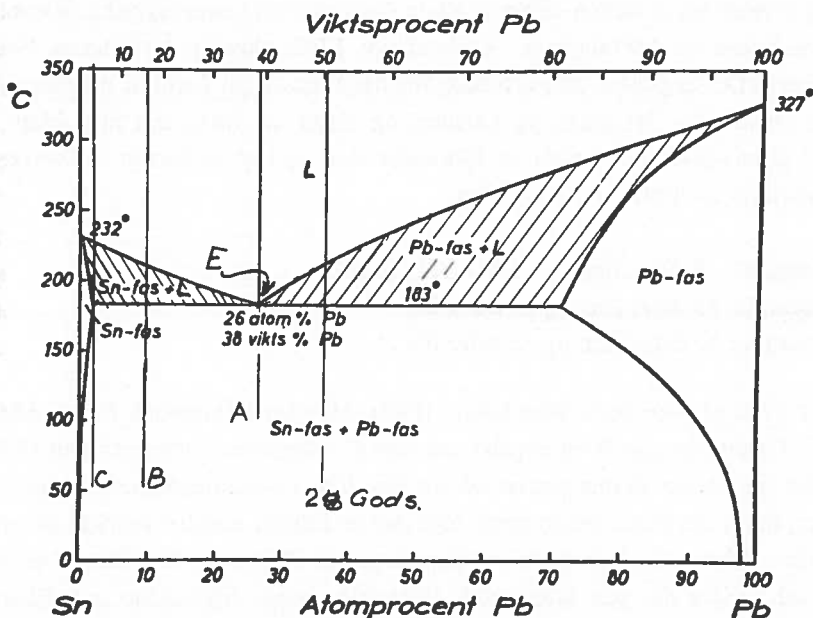
antimon, som tinn ofte er forurenset med, virket meget hemmende på omdannelsen.

Tinnsaker med symptomer på omdannelsen får svarte flekker av  $\alpha$ -tinn, og er det en fremskreden tilstand, kan det oppstå vorter. Denne forandring kalles for «tinnpest». Det er kun en varmebehandling som kan stoppe omdannelsen eller «tinnpesten». Omdannelsen kan også hemmes ved pensling med en alkoholisk oppløsning av pinksalt  $(\text{NH}_4)_2 [\text{SnCl}_6]$ .

Tinnets betydning gjennom årtusener beror på legeringen med kopper til bronse. Bronsen er hardere enn både kopper og tinn hver for seg.

Tinnsakene er støpt av en legering hovedsakelig av tinn og bly. Også her finnes bekræftelse på at to metaller i en bestemt blanding har et lavere smeltepunkt enn de to metaller hver for seg. Den lavtsmeltelige blanding kalles for et eutektikum.

Bly smelter ved  $327^\circ \text{C}$  og tinn ved  $232^\circ \text{C}$ , men en blanding som består av to deler tinn og en del bly, smelter ved  $183^\circ \text{C}$ . I systemet tinn-bly er dette systemets eutektikum.



I smeltdiagrammet finnes det laveste smeltepunkt merket E på den vannrette linje som foruten å vise det laveste smeltepunkt også danner grensen mellom fast metall og smeltet legering. Den skraverte trekant til venstre, der det

står Sn-fas+?, begrenser det område hvor smeltet eutektisk blanding inneholder fast tinn, inntil temperaturen blir høyere enn den skrå linje som går fra tinnets smeltepunkt til den eutektiske temperatur E. Til høyre finner man en tilsvarende trekant merket Pb-fas+L som viser det område hvor den eutektiske smelte eksisterer sammen med fast bly.

Sagt på en annen måte så er det kun blandingen merket E som går fra fast stoff til smelte. De skraverte områder viser konsentrasjoner av såvel tinn som bly som er usmeltet sammen med den smeltede eutektiske blanding. Området over linjene fra tinnets smeltepunkt 232° C til E, videre til blyets smeltepunkt 327° C, inneholder bare smeltet metall.

Når man støper med en blanding som er forskjellig fra E, vil det utskilles enten tinn eller blykrystaller, før hele blandingen er blitt fast ved 180° C. Smelten blir «grøtete» før den størkner.

Den eutektiske blanding E kalte kannestøperne for «snel». De kunne kontrollere sine blokker ved å varme den, nettopp forde «snellet» piplet frem som små svettedråper på blokken når den hadde en annen sammensetning enn 1 del tinn og 2 deler bly. I boken «Forsøg til en Naturhistorie over Saltene. Biergene. Biergværkerne og Metallerne», København 1782, skriver forfatteren Esaias Fleischer: «Det engelske tinn erholdes for det reneste thi foruten messing eller kopper forat give det glans og hårdhet og klang en liden del bly. Men det tyske 2 punds-gods som består av like deler tinn og bly, er farligt. I Sverige er det forordnet av 1692 til 3 slags tinn.

A tostemplet 2 deler tinn og 1 del bly (snel)

B trestemplet 83 deler tinn og 17 deler bly

C firstemplet 97 deler tinn og 3 deler bly

Etter 1752 er bare de to sidstnevnte tillatt. Hos oss i Danmark har vi Mangods E, Krongods som B og engelsk tin som C.» Deretter formaner han til forsiktighet og nevner denne prøve: «Man kan bite i tinn tallerkenen og hvis det knirker, da er det rent. Desto mere blye der er i desto mindre knirker det eller slet ikke. Eller man kan gøre en annen prøve: Vil man haardkoge et Æg, skale det, skiere det paa langs midt igiennem, lægge Stykkerne paa Flaaden paa et Tinkar, og helde saa megen Ædikke derpaa, at den staaer en tomme høj paa Tallerkenen, eller hvar det er, saa skal man efter en Dags eller Nats forløb befinne, dersom Tinnet er noget stærkt blyblandet, at Ægget er fuld af sorte Striber eller Pletter, og vil man da give en Hund eller Kat deraf at æde, skal man se, hvor ondt den samme faaer det, især om Ægget er kogt i salt Vand.»

Nicolai Tychsen skriver i «Apothekerkonsten», utgitt 1804, at Eddik og sure bær er farlige, og man kan kontrollere med «Hahnemanns Viinprøve» om tinnnet avgir bly.

Blyet hadde to betydninger. Det reduserte prisen på tinntøyet, og det medvirker til at formene fylles bedre slik at mønster og forsiringer avtegnes bedre. Det gamle kannestøperhåndverk eksisterer ikke lenger. Det blomstret i flere hundre år. Det er nesten ikke den husholdningsgjenstand som ikke ble støpt i tinn. Nattpotter, sukkerskåler, fat, tallerkener, spisebestikk og lystaker. Støpingen foregikk i former av bl.a. brent leire, og etterpå ble gjenstanden slepet eller dreiet. Man graverte også mønstre, og det var ikke vanskelig selv å risse navnetrekk og årstall inn på tinnsakene.

I husstellet ble tinnsakene skurt med treaske og holdt rene på den måte

I dag er tinnsakene ettertraktede antikviteter. Noen skinner nesten som nypusset sølv, andre er mørkere, og jo høyere blyinnholdet er jo mørkere blir det.

Svært mørke tinnsaker kan man skaffe en ren blyfri overflate som holder i lang tid.

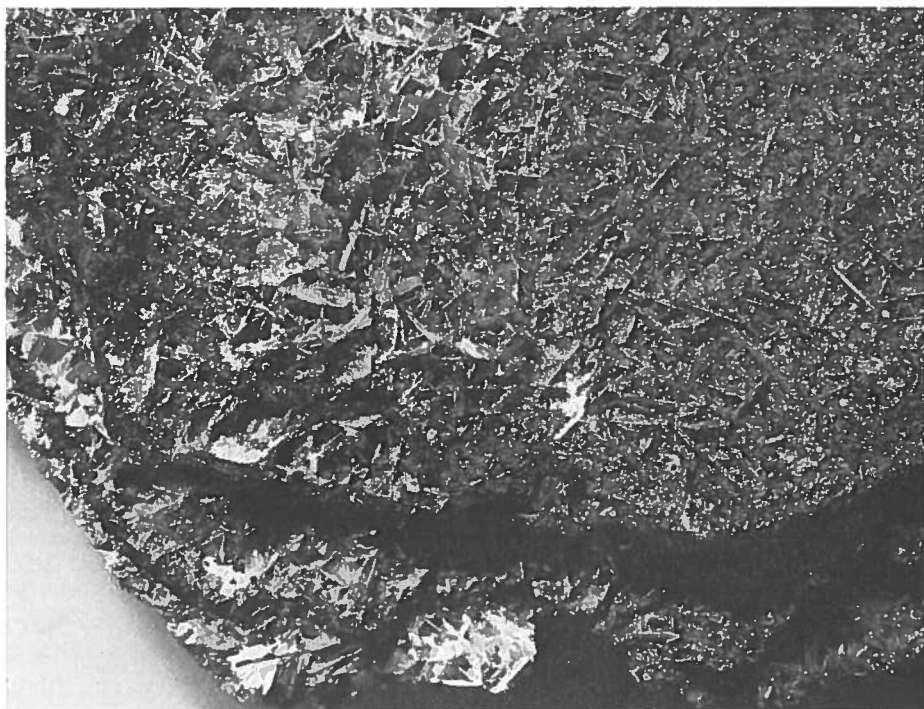
Det gjøres lettest ved å koke gjenstanden i en sterk sodaløsning og etterpå skure den med fin sjøsand som har runde korn. Sanden må absolutt ikke være skarpkantet. Så skures med såpe og deretter dyppes gjenstanden et minutt igjen i den kokende sodaløsning og skylles i kaldt vann. Nå har den fått en fin, sølv matt overflate som er holdbar, fordi blyet er fjernet. Man skal huske at metallet blir mykt i varmen, og at trehåndtak kan bli ødelagt. Skinnende antikviteter behøver ikke å være edelt tinn, og det er et spørsmål om slike gamle tinnsaker ikke bør få beholde sin naturlige grå patina.

### *Forsøk på rehabilitering.*

I magasinene i Norsk Sjøfartsmuseum oppbevares en lang rekke tinnsaker, som er mer eller mindre korroderte. Jeg har hatt anledning til å undersøke og arbeide med en del fragmenter, som har vært sterkt angrepet av sjøvann, med de enkle hjelpemidler som jeg har til rådighet.

Det er funnet stabler av tallerkener, fat og enkeltgjenstander som krus og nattpotter. Felles for dem alle er det helt forandrede utseende. Gjenstandene er langt fra metallglinsende. De er matt mørkegrå og fulle av vorter. Det er også typisk at det på overflaten er fastkittet sandkorn og småstein. De sitter helt fast, og det er ikke mulig å fjerne dem uten at det etterlates merker.

I tallerkenstablene er de enkelte tallerkener vokset sammen og kan neppe skilles fra hverandre. Opprinnelig har de vært stablet med høy eller halm imel-



Bildet viser krystallene som er vokst frem på overflaten på en av tallerkenene fra det indre av stabelen. Nederst sees tydelig at her er 3 lag med tallerkener. Det er krystallene som gjennomskjærer selve tinnnet i tallerkenen, samtidig som de er filtrert inn i hverandre, og således danner et nesten kompakt lag.

lom de enkelte tallerkener. Det er også karakteristisk, at det ikke er kalkrester etter dyr, eller kun sjeldent tilfelle, i motsetning til glass eller porselen. Det er heller ikke rester etter noen form for bevoxsning.

Når tinnsakene er kommet på land, er de blitt skyllet i fersk vann, og på den måte er det overfladiske salt fjernet. Deretter er de tørret.

Imidlertid er det ikke tvil om at dette ikke er tilstrekkelig, for saltvannet er trengt inn i alle porer i metallet under det trykket som svarer til vanddybden hvor de sank.

Dette porevannet er sjøvann og inneholder alle de salter som innledningsvis er omtalt. Disse salter er hygroskopiske og trekker til seg av luftfuktigheten som sammen med oxygenet i luften fortsetter korrosjonen uhindret. Det viser seg ved at det vokser saltkrystaller frem overalt.

Man finner hvite filtede krystaller sammen med grove grønne. Der er glim-

merliknende hvite eller fargeløse krystaller og nåleaktige gule. Svarte skinnende krystaller som især på overflatene, som vender imot hverandre, gjør det praktisk umulig å skille tallerkenene fra hverandre.

I et tilfelle lyktes det å skille lagene, og der fandt man tinnstemplet. Det er engelsk.

I noen tilfeller har tinnsakene vært i nær kontakt med et annet metall, og da har en drastisk korrosjon funnet sted. I en tallerkenstabel var det liksom et hull på baksiden. Da den hadde vært til behandling noen tid, viste det seg at det var korrodert et stort hull inn i stabelen, så kun den øverste tallerken var hel. Inne i hulningen fant man et par små kopperbiter, som dessverre ikke kunne identifiseres.

En del av de nevnte krystaller er løselige i vann, andre er uløselige.

Når et tørret fragment legges i destillert vann, etter at det forsiktig er børstet rent for løse krystaller, finner man at vannet er blitt surt. Etter noen timer kan surhetsgraden falle til pH 1,0. Det utvikles saltsyre. Den kan nøytraliseres med kritt. Det utvikles carbondioxid som bobler opp. Denne prosess fortsetter meget lenge.

Ved studiet av krystallene ble det snart klart at man må sjeldne mellom de krystaller som er dannet under oppholdet i sjøvann gjennom kanskje 2-300 år, og de «sekundære» krystaller som vokser frem under tørringen.



Bildet viser tinnmerket «Tudor rosen» med krone over. Av en eller annen ukjent årsak er det ingen store krystaller i dette området. Øverst sees store krystaller og rundt merket finnes bare små krystaller



De sekundære krystaller er uinteressante. Det spennende er krystallene som finnes mellom tallerkenene og som også gjennomskjærer metallet, eller rettene sagt restene av det. I første runde antok man at de svarte glinsende krystaller kanskje kunne være tinnoxid.

Det fantes også noen små zinober — røde krystall aggregater som også kunne være tinnoxid.

De gule krystaller antok man for å være blyforbindelser som muligens kunne inneholde antimon.

De klare krystaller hadde vi ingen formening om hva kunne være. Derfor ble Geologisk Museum koblet inn, i det vi tok kontakt med museet som ble interessert.

Tilbake til det praktiske arbeide, som er gjort.

Når fragmentet blir lagt i vann, faller pH verdien, og den frigjorte syre kan nøytraliseres. Samtidig hydrolyseres tinnsaltene. Så lenge det finner sted, er korrosjonsproduktene tilstede.

Et annet meget vanskelig problem er å få behandlet overflateskiktet for å få den metalliske overflate frem, og i den forbindelse også om muligt bevare eventuell dekor.

Sammen med overflateproblemet finnes også de omtalte vorter som det neppe er mulig å fjerne. De er sikkert ikke symptom på «tinnpest», men er dannet som punktkorrosjon. Det indre av vortene er krystallinsk oppbygget.

Det har vært oppnådd visse resultater med tørrede fragmenter. De er blitt rensset og «vannet» ut for å fjerne løselige salter. Deretter er forsøkt forskjellige måter å redusere de kjemiske forbindelser for å få metallkarakteren frem.

Noen av resultatene er oppmuntrende, andre har ikke lyktes, og det skyldes at det må flere undersøkelser til som kan belyse gjenstandenes tilstand. De relativt vellykkede resultater må verifiseres. Det understrekes også at disse undersøkelser er utført på tørrede funn, og det gjenstår å få prøvet metodene på nye gjenstander, som kommer direkte fra sjømiljøet. De foreløbige rehabiliteringsresultater er oppnådd under primitive forhold og arbeidsmuligheter. Derfor rettes en takk til museet for den store velvilje og interesse som er vist dette arbeide.