

# Titanhvidt på godt og ondt

En undersøgelse af Elefantordenens ridderskjolde i 1900-tallet, påviste bl.a. en udpræget brug af det hvide pigment anatas. Pigmentet blev benyttet pga. sin høje dækkeevne, men giver i dag konservatorerne udfordringer, da selv kort tids placering i sollys, kan have store konsekvenser for farvelagets stabilitet.

Af Clara Bratt Lauridsen<sup>1</sup> og Kim Pilkjær Simonsen<sup>2</sup>

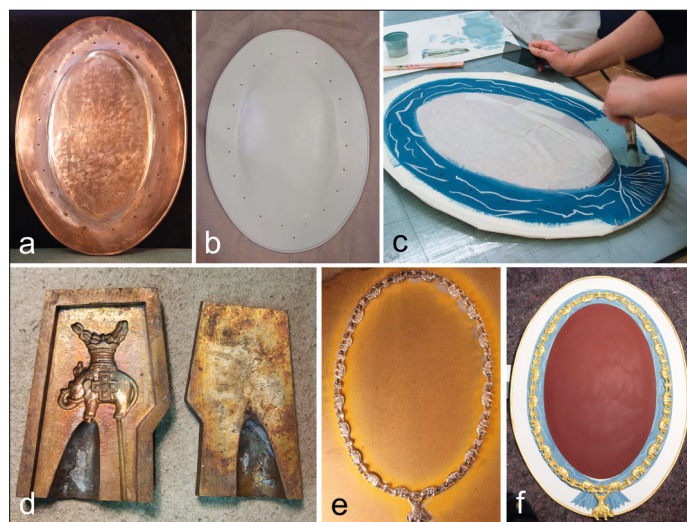
<sup>1</sup> Konservationscentret i Vejle

<sup>2</sup> Konservatorskolen, Det Kongelige Danske Kunstakademis Skoler for Arkitektur, Design og Konservering

Efter indførelsen af enevælden i Danmark i 1660 reformeres og forstærkes det kongelige ordenssystem. En betydelig fornyelse sker i 1693, hvor Elefantordenen og Dannebrogordenen bliver udstyret med statutter, som beskriver optagelseskriterier og formaliteter. Christian d. V indfører årlige ordensforsamlinger, hvor riddere af Elefant- og Dannebrogordenen mødes under stor ceremoniel i Frederiksborg Slotskirke, som efter enevældens indførelse var blevet salvingsskirke. En streng hierarkisk orden bestemte riddernes placering ned til mindste detalje. Fra en kongelig memorial fremgår det, at riddernes siddepladser markeres ved deres våben – malet på et skjold af kobber for Elefantridderne og af blik for Dannebrogtridderne. Kongens ridderskjold skulle være en anelse større end de andre ridderskjolde og hænges over kongens trone, placeret i galleriet – symbolsk nok lige over alteret i kirkens nedre rum. Til højre og venstre for kongen skulle Elefantridderne placeres på forgyldte taburetter overtrukne med carmosinrødt fløjl, mens Dannebrogtridderne sad længere tilbage i galleriet på ådrede træbænke i vinduesnicherne. Bemalningen af våbenet på ridderskjoldene blev fra starten udført af en dertil ansat kongelig våbenmaler – og selvom ordensforsamlingerne hurtigt blev opgivet, blev ridderskjolde stadig udført og ophængt i Ridderkapellet, og gør det den dag i dag [1]. Omkring 300 ridderskjolde af Elefantordenen hænger nu i kirken, hvor de fylder vægge og vinduesnicher ud, figur 1a,b.

## Effektivisering af arbejdsprocessen

I løbet af 1800-tallet sker der en effektivisering af arbejdspro-



Figur 2. Outsourcing af det indledende malerarbejde: Ridderskjoldet af kobber (a) påføres den hvide bundfarve før andre farver (b). Bemalning af det blå silkebånd sker med flere blå farver efter afdækning af skjoldet med silkepapir (c). De originale støbforme bruges stadig til fremstilling af ordenskæden (d), som herefter forgyldes (e). Det færdige resultat kan nu leveres til våbenmaleren, som maler det heraldiske våbenskjold og evt. skriftbånd med motto (f).

cessen af ridderskjolde, hvilket betyder, at det ikke længere er våbenmaleren, der forestår den grundlæggende bemaling og forgyldning. Dette gøres af eksterne malere. Våbenmaleren nøjes nu med at male det, som er specifikt for den enkelte ridder, dvs. det heraldiske våben, ridderens navn, dato for optagelse, samt motto, hvis dette haves. I figur 2 ses arbejdet med



Figur 1. Et blik ind i Ridderkapellet i Frederiksborg Slotskirke, hvor ridderskjolde dækker alle vægge og vinduesnicher (a). Standardiseringen i fremstillingen af ridderskjoldene kan ses ved, at en række af skriftbåndene står tomme uden motto (b).

forgyldning af Elefantordenens ordenskæde, maling af det blå silkebånd og det færdige resultat som våbenmaleren modtager. At denne form for arbejdsdeling (outsourcing) blev indført allerede i 1800-tallet, kan ses på visse skjolde i figur 1b, hvor skriftbåndet står tomt uden motto. I dag er det våbenmaleren, der udfører skriftbåndet, hvis den udnævnte ridder har et motto.

## Undersøgelse af anvendte pigmenter

I forbindelse med konservering af udvalgte ridderskjolde er der blevet udført en undersøgelse af de anvendte pigmenter og binde-midler på Elefantordenens ridderskjolde fra 1900-tallet. I undersøgelsen kunne overgangen fra det traditionelle oliebindemiddel til de moderne bindemidler alkyd og acryl observeres. Ligeledes kunne man iagttage, hvordan det klassiske uorganiske pigment blyhvidt,  $Pb_2(CO_3)_2(OH)_2$ , blev erstattet med det moderne pigment titanhvidt,  $TiO_2$ , samt hvordan de såkaldte SOPs (synthetic organic pigments) begyndte at vinde indpas i malingen [2,3]. I takt med udviklingen og ændringen i materialesammensætningen kunne forskellige former for nedbrydningsfænomener iagttages. For at forstå nedbrydningen blev der udtaget farvesnit, som blev undersøgt vha. SEM/EDX og Raman-spektroskopi. Undersøgelserne blev foretaget på The Royal Institute for Cultural Heritage (KIK/IRPA) i Bruxelles, der er et af Europas førende institutter inden for Conservation Science, og som gennem mange år har haft et tæt samarbejde med Konservatorskolen i København.

## Brug af farvesnit

Formålet med et farvesnit er at kunne analysere en malers opbygning af farvelaget, dvs. farvelagens stratigrafi, samt at kunne bestemme de benyttede materialer. Et farvesnit fremstilles ved at udtage mikroskopiske prøver, som indstøbes og slibes, således at man opnår et tværsnit af farvelagene. Farvesnittet kan herefter studeres ved mikroskopi, og de enkelte pigmentkorn kan analyseres spektroskopisk. Fremstilling af farvesnit er et tidskrævende arbejde, men nødvendigt for at opnå et præcist billede af malerens arbejdsmetode, og for at kunne bestemme pigmenternes placering i lagene. I figur 3 ses et farvesnit taget fra et ridderskjold sammen med Raman-spektrene af farvelagene. Bemærk størrelsen af prøven vha. den indlagte målestok.

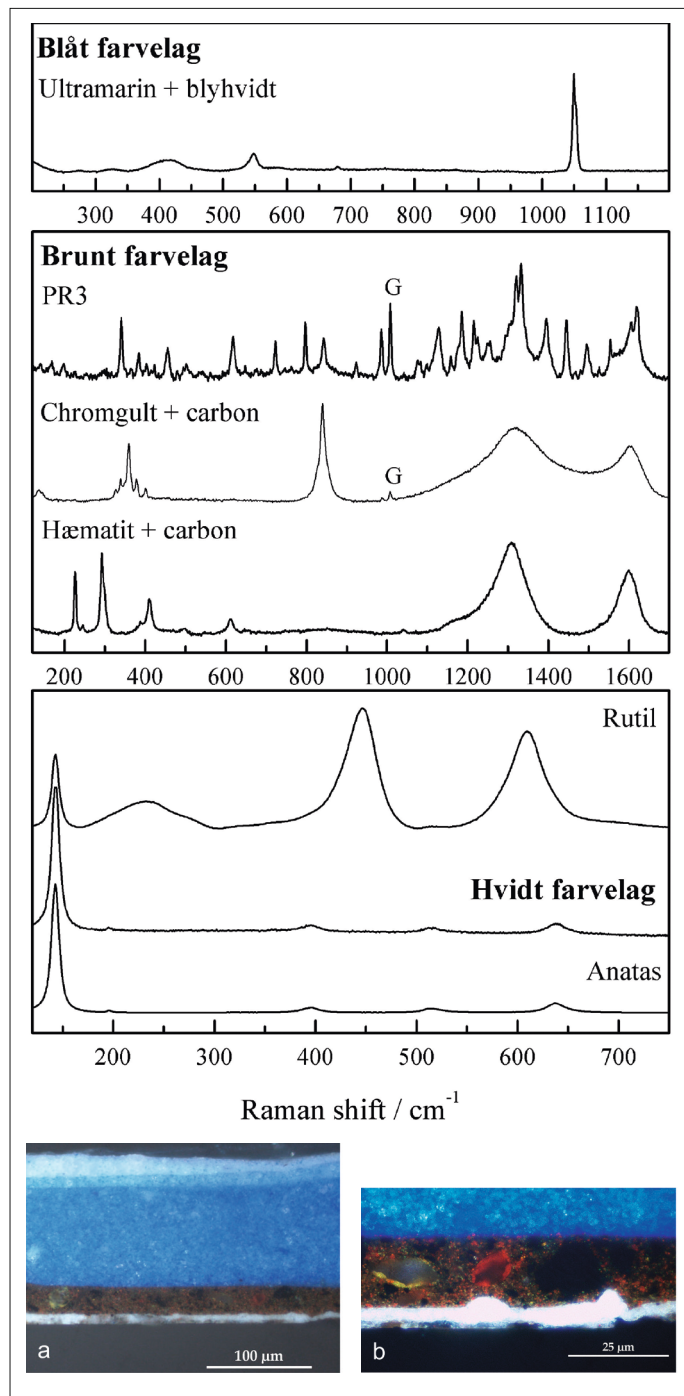
## Stor erosion ved brug af anatas

Et interessant nedbrydningsfænomen blev iagttaget på visse ridderskjolde begrænset til perioden fra midt i 1940'erne til midt i 50'erne. Her er det hvide farvelag i det omkransende skriftfelt meget porøst og afsmittende. Dette særlige fænomen ses ikke før, og heller ikke efter denne periode – og iagttages heller ikke i våbenmalerens arbejde. I figur 4b, side 12, ses den afsmittende effekt tydeligt på den sorte klud efter forsigtig aftørring på det hvide skriftfelt fra ridderskjoldet for den japanske kejser Akihito.

Årsagen til nedbrydningen i denne periode kan tilskrives brugen af titanhvidt i malingen af det hvide skriftfelt. Et fænomen som i begyndelsen af titanhvidts historie blev udnyttet til selvrensende maling.

Raman-analysen, figur 3, viste, at maleren havde benyttet titanhvidt af krystaltypen anatas i den hvide bundfarve, et pigment som er berygtet for sin fotokemiske aktivitet, og som ved udsættelse af UV-stråling fra solen forårsager nedbrydning af binde-midlet. Nærmere inspektion viste, at afsmittningen var værst på de ridderskjolde, som hang i vinduesnicherne, hvorimod skjolde som hang i skygge viste langt svagere afsmittning, på nær nogle få som formodes at have hængt i vinduesnicherne på et tidligere tidspunkt.

Man kan undre sig over, hvorfor et pigment der ved eksponering for sollys, eroderer bindemidlet væk i sådan en grad, at det efterlader pigmentet som løst pulver i overfladen, overhovedet har kunnet finde anvendelse?



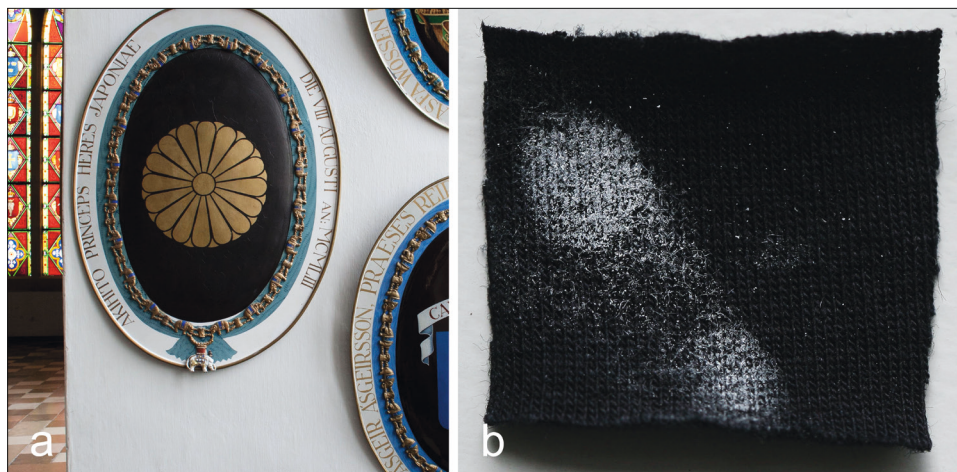
Figur 3. Farvesnit taget fra General Dwight D. Eisenhowers ridderskjold fra 1955 (a) og detalje af det brune lag (b) samt Ramanspektre af de identificerede pigmenter. I det hvide farvelag er anatas identificeret – bemærk hvor tydeligt det er at kende forskel på rutil og anatas. Det brune farvelag er opnået ved at blande rød, gul og sort. Identifikation af pigmenterne viste PR3, chromgult ( $PbCrO_2$ ), hæmatit ( $Fe_2O_3$ ), og carbonsort, samt fyldstoffet gips mærket G. I det øverste lyseblå farvelag er blyhvidt identificeret sammen med det blå pigment ultramarin ( $Na_8(Al_6Si_6O_{24})(S_2S_3)$ ).

## Anatas

### – høj dækkæevne kontra fotokemisk aktivitet

Da anatas kom på markedet i 1917, søgte man alternativer til det giftige blyhvidt – tidligere malerfagets mest brugte pigment.

Ugiftige hvide pigmenter havde man allerede i form af zinkhvidt ( $ZnO$ ) og lithophone ( $ZnS \cdot BaSO_4$ ), men på især ét punkt var anatas uovertruffen – udover at være ugiftigt, havde det en



Figur 4. Det hvide skriffelt på den japanske kejser Akihitos Ridderskjold fra 1953 (a) er malet med anatas, og viser stor afsmitning (chalking) ved let afførring med en sort klud (b).

dækkekraft, der langt oversteg alle andre hvide pigmenters. Den første type anatas, der kom på markedet, var en komposit, fældet på enten bariumsulfat eller calciumsulfat, men i 1923 kunne ren anatas produceres – med en dækkekraft endnu højere end kompositten og ca. fire gange højere end de traditionelle pigmenter, blyhvidt og zinkhvidt – når faktorer som partikelstørrelse og pigmentvolumenkoncentration tages i betragtning [4].

Anatas var relativt dyr, men den gode dækkekraft gjorde det rentabelt; mindre maling til at dække en flade betød ikke kun, at materialet rakte længere – med færre malingslag kunne tiden, det tager at udføre malerarbejdet, også mindskes betragteligt. Og dette er en betydelig faktor, især i nyere tid hvor prisen på arbejdskraft efterhånden overstiger materielle udgifter. At maleren af ridderskjoldet har arbejdet hurtigt med det nye pigment, er der noget, der tyder på. Farvesnit af malingslaget viste, at kun et enkelt lag hvid maling var påført, og laget var malet direkte på metalskjoldet uden brug af primer.

Bagsiden af medaljen – pigmentets fotokemiske aktivitet – har man kendt til fra starten, hvilket især var problematisk i malinger til udendørs brug, hvor direkte sollys får malingen til at erodere væk i løbet af kort tid. Denne ulempe kunne dog også vendes til noget brugbart – den såkaldte selvrensende maling til udendørs brug. Ved at tilsætte en vis mængde anatas til malingen, eroderede farvelaget i overfladen og blev skyllet væk sammen med snavs, når det regnede, hvilket efterlod en ren og pæn overflade [4,5].

## Nedsættelse af fotoaktivitet

Megen forskning blev investeret i at nedsætte fotoaktiviteten af titanhvidt i maling, bl.a. tilsætning af zinkhvidt som i tilstrækkelig mængde dæmper fotoaktiviteten. Den største milepæl sker dog i slutningen af 1930'erne, hvor det lykkedes at producere titanhvidt i den krystallinske form rutil. Denne type er mindre fotokemisk aktiv og dækker endda bedre end anatas. De første rutil-pigmenter var dog dyrere, mere grovkornede og havde desuden et gulligt skær. Først omkring 1960 kom et rutil-pigment på markedet, som for alvor kunne konkurrere med anatas. Denne form havde både passende partikelstørrelse og stærkt reducerede fotokemiske egenskaber, og er i dag det mest benyttede hvide pigment [4].

Den anatas-holdige maling på ridderskjoldene i perioden fra midt i 1940'erne til midt i 50'erne indeholdt en mindre mængde zinkhvidt. Dog var andelen for lille til at begrænse den fotokemiske aktivitet. Det er derfor sandsynligt, at zinkhvidt i dette tilfælde er blevet tilsat for at forbedre andre maletekniske egenskaber, som f.eks. tørringsprocessen af alkyden.

Det er muligt, at den anvendte maling oprindeligt har været formuleret som vægmaling til indendørs brug, hvor erosionen af farvelaget ikke sker med samme hast som udendørs, eller at

maleren har brugt en selvrensende maling uden nærmere omtanke. På kulturhistorisk vigtige genstande, hvor de oprindelige materialer helst skal holde så længe som muligt for eftertiden, er brug af sådan en maling dog uheldig.

## Brug af rutil

Fra midt i 1960'erne bruges kun titanhvidt af rutil-typen på ridderskjoldene og den "selvrensende" effekt observeres ikke længere. Vha. Ramanspektroskopi er det nemt at se forskel på de to typer af titanhvidt, figur 3. SEM/EDX-analyse af disse farvelag afslørede desuden mindre mængder af Si og Al. Disse stammer muligvis fra overfladebehandling af rutil med oxider og/eller hydroxider af Si og Al, hvilket er en almindelig form for overfladebehandling af rutil, da det ikke alene mindsker den fotokemiske aktivitet, men også bibringer en bedre dispersion i bindemidlet [4].

## Anatas kræver varsomhed

I forbindelse med opbevaring og udstilling af genstande er det derfor nyttigt at have kendskab til anatas. Den hvide farve er nok den mest benyttede af alle – den bruges ikke alene, men også sammen med andre farver for at lysne disse. På hvidbemalede eller lyse genstande fra ca. 1920 og et godt stykke op i 1900-tallet er der en vis risiko for, at anatas har været benyttet. Man skal derfor være ekstra varsom ved udstilling af genstande fra denne periode. Selv relativt kort placering i nærheden af et vindue, hvor anatas rammes direkte af sollys, kan have store konsekvenser for farvelagets stabilitet. Bevidstheden om anatas' fotokemiske aktivitet bør derfor være i baghovedet på alle museumsfolk, når de planlægger udstilling af hvidbemalede eller lyse genstande, hvor anatas kan tænkes at være anvendt.

E-mail:

Clara Bratt Lauridsen: cbl@konsv.dk

Kim Pilkjær Simonsen: kps@kadk.dk

## Referencer

- Bartholdy N.G., Jespersen K.J.V., Kaarsted T., Hein J., Heiberg S., Johansen K., Jensen E., Bencard M.: **Fra Korsridder til Ridderkors**. Odense Universitetsforlag, Odense; 1993.
- Lauridsen C.B., Sanyova J., Simonsen K.P.: **Analytical study of modern paint layers on metal knight shields: The use and effect of Titanium white**. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2014 (124) 638-645.
- Lauridsen C.B., Sanyova J., Simonsen K.P.: **Raman analysis of complex pigment mixtures in 20th century metal knight shields of the Order of the Elephant**. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2015 (150) 54-62.
- Laver M.: **Titanium dioxide whites**. In: FitzHugh E.W. (Ed), *Artists' pigments. A handbook of their history and characteristics*. Vol. 3. Oxford: Oxford University Press; 1997. p. 295-355.
- Standeven H.A.L.: **House paints, 1900-1960: History and use**. Getty Conservation Institute, Los Angeles; 2011.