národní
úložiště
šedé
literatury

Klasifikace korozního poškození historického olova a systém prostředků pro jeho konzervaci

Kouřil, Milan; Ďurovič, Michal; Bartl, Benjamin; Strachotová, Kristýna Charlotte; Msallamová, Šárka
2020

Dostupný z http://www.nusl.cz/ntk/nusl-432100

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 09.11.2020

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

Národní archiv

Klasifikace korozního poškození historického olova a systém prostředků pro jeho konzervaci

doc. Ing. Milan Kouřil, Ph.D. (VŠCHT Praha)
doc. Dr. Ing. Michal Ďurovič (VŠCHT Praha)
Ing. Benjamin Bartl, Ph.D. (Národní archiv Praha)
Ing. Kristýna Charlotte Strachotová (VŠCHT Praha)
Ing. Šárka Msallamová, Ph.D. (VŠCHT Praha)

Praha 2020

Metodika vznikla v letech 2016 – 2019 jako hlavní výsledek 4. etapy projektu NAKI II DG16P02R040. Zavádí rutinní postup stanovení stupně korozního poškození olověných bul, na nějž navazuje doporučení konkrétních konzervačních postupů, které odrážejí typ a míru poškození ošetřovaného předmětu.

Anotace
Mnohé muzejní a archivní instituce se v současnosti potkávají s problematikou koroze olověných sbírkových předmětů, uložených v depozitářích, způsobenou citlivostí olova vůči těkavým organickým sloučeninám (VOC), zejména vůči kyselině octové. Zvláštní skupinou těchto olověných předmětů jsou olověné buly (kovové pečeti), které bývají obvykle připojeny k pergamenovým listinám pomocí textilního závěsného materiálu. Metodika zavádí systém kategorizace korozního poškození olověných pečetí a hodnocení podmínek jejich uložení a navrhuje postupy konzervačních opatření vhodné pro možné varianty výsledky průzkumu stavu pečetí a expozičních podmínek. Navržené konzervační postupy jsou založeny především na eliminaci agresivních složek prostředí volbou vhodných obalových materiálů a použitím sorbentů.

Klíčová slova
Olověné pečeti, archiv, těkavé organické látky, relativní vlhkost, obalové materiály, sorbenty
Leads seals, archive, volatile organic compounds, relative humidity, housing materials, sorbents

I. Cíl metodiky

Olověné buly sloužily jako ověřovací prostředek dokumentů, a jsou tedy jejich neoddělitelnou součástí. Korozní napadení olova těkavými organickými sloučeninami (VOC – volatile organic compounds) způsobuje tvorbu bílých nepřilnavých korozních produktů na povrchu olova, které nemají ochranný charakter a umožňují cyklické korozní působení VOC až do stádia přeměny olova v bílý prášek. Organické sloučeniny se do atmosféry depozitáře uvolňují při stárnutí a degradaci ostatních sbírkových předmětů z organických materiálů (dřevo, papír, plast), lepidel, barviv, obalových materiálů na bázi papíru i samotného dokumentu spojeného s olověnou bulou. Takovýto rozpad olověné buly znamená nevratnou ztrátu historické hodnoty dokumentu. Na druhou stranu, výskyt korozních produkt na povrchu olověné pečetě nemusí bezprostředně znamenat korozní nebezpečí, pokud nejsou aktuální korozní podmínky agresivní. V takovém případě postačuje přijmout preventivní opatření, které uchovají předmět trvale ve stabilním stavu. Cílem metodiky je poskytnout schémata možných přístupů vedoucích k ochraně olověných pečetí v závislosti na jejich stavu a podmínkách jejich uložení.

II. Příčiny a způsob poškození bul

1. Materiály

Olověné pečetě bývaly zhotovovány z čistého olova. Průzkum nedestruktivní analýzou rentgenovou fluorescencí prokázal 99 % čistotu na souboru 43 pečetí. Obsažené nečistoty jsou prvky běžně doprovázející olovo.

Olověné pečeti jsou nedílně kombinovány se závěsem vyrobeným nejčastěji z hedvábných nití nebo konopného motouzu, a se samotným dokumentem, tj. nejčastěji pergamenem.

Ostatní materiály, které se mohou v blízkosti pečetí vyskytovat, jsou s dokumentem a pečetí kombinovány druhotně, např. obalové papíry, kartonové desky a lepenkové krabice, případně lepidla použitá při výrobě krabic a kotvení fixačních úprav v krabici.

2. Degradační projevy

Stav olověných pečetí z korozního hlediska je zásadní nejen pro informační hodnotu, kterou pečeť poskytuje, ale i pro volbu následného konzervátorského přístupu. Vrstva korozních produktů nejen že zakrývá informaci o vydavateli pečetě, ale zároveň může vytvářet částečně uzavřené prostředí, v němž se může zadržovat kyselina octová uvolňovaná cyklickým mechanismem při vzniku uhličitanů olova z jeho octanu. Zároveň však může být korozní úbytek natolik pokročilý, že odstranění uhličitanové vrstvy, které je z hlediska protikorozní ochrany žádoucí, není možné, aniž by s korozními produkty nebyla odstraněna také informace.

3. Degradační faktory

i. Relativní vlhkost a obsah VOC

Koroze olova je elektrochemický proces, kdy kov podléhá korozním napadení v prostředí se zvýšenou vlhkostí. V závislosti na prostředí se na povrchu mohou tvořit oxidy, chloridy, sulfidy, sírany, uhličitany či organické sloučeniny [1,2]. Korozní odolnost olova v atmosféře a v některých agresivních prostředích je dána tvorbou tenké pasivní vrstvy ve vodě nerozpustných korozních produktů, která kov chrání a zpomaluje další korozní reakce. Korozní rychlost je zde pak zanedbatelná. V čistém prostředí se na povrchu olova vytváří ochranná vrstva oxidu olovnatého. V přítomnosti organických kyselin, jejichž výskyt je v prostředí depozitářů a muzeí typický, však dochází k aktivní korozi olova, kdy se na zoxidovaném povrchu olova tvoří objemné nesoudržné rozpustné soli (mravenčan olovnatý, octan olovnatý), které v přítomnosti vzdušného oxidu uhličitého prostupně přecházejí na stabilnější uhličitany – cerusit a hydrocerusit. Reakcí octanu olovnatého s oxidem uhličitým dochází ke vzniku hydrocerusitu a kyseliny octové, která může znovu reagovat s olovem nebo jeho korozními produkty. Nově vznikající korozní produkty jsou objemné, mají práškovitou strukturu a odpadávají od povrchu [2,4,5]. Základním předpokladem pro aktivní korozi olova působením kyseliny octové je vyšší relativní vlhkost, kdy dochází k vytvoření slabé vrstvy elektrolytu, v kterém se rozpouštějí kyselé organické páry z okolního prostředí. Kritickým konzervačním postupem pro olověnou pečeť je z hlediska koroze například zvlhčování pergamenu v klimatizační komoře, kdy je současně s listinou exponována i olověná pečeť.

V muzeích a depozitářích je zdrojem kyseliny octové a dalších těkavých organických látek, které mohou způsobovat aktivní korozi olova, jednak především degradace a stárnutí obalových materiálů, ve kterými jsou často olověné předměty uloženy. Dalším zdrojem organických těkavých látek pak mohou být lepidla, laky a olejové barvy [7].

ii. Vliv přítomnosti korozních produktů na korozní rychlost olova

Příčinou zvýšené korozní rychlosti olova za zvýšené relativní vlhkosti i v jinak čisté atmosféře může být cyklické uvolňování kyseliny octové při transformaci octanů olova na uhličitany, přičemž kyselina se vrací do reakce a znovu podporuje korozi olova pod vrstvou uhličitanů (Obrázek 1)[1]. Korozní produkty tak mohou tvořit obálku, v níž se kyselina octová udržuje i přes to, že v okolní atmosféře se již kyselina octová nevyskytuje. Z tohoto pohledu může být odstranění vrstvy korozních produktů jako protikorozní opatření přínosné.

Je-li olovo pokryté korozními produkty na bázi uhličitanů vystaveno zdroji těkavých organických látek, např. kartonu nebo lepence, je korozní rychlost olova pod vrstvou korozních produktů vyšší než korozní rychlost olova bez korozních produktů (Obrázek 2)[2].

---

[1] Pecenová, Z., M. Kouřil, Protection of historical lead against acetic acid vapour, Koroze a ochrana materialu 60 (1) 28-34, 2016.

[2] Strachotová, K. Ch., Kouřil, M., Vliv přítomnosti korozních produktů na korozní rychlost olova při expozici s papírovými obalovými materiály, Koroze a ochrana materiálu. 62 (3) 87-96, 2018.

Samotný výskyt vrstvy korozních produktů není na druhou stranu jednoznačným důkazem o pokračujícím korozním procesu. Z preventivních důvodů je třeba eliminovat zdroje těkavých organických látek a zároveň umožnit uvolnění případně přítomných těkavých organických látek ve vrstvě korozních produktů použitím sorbentů (Obrázek 3, Obrázek 4)[3,4].

III. Navrhovaná opatření

Z průzkumu stavu olověných pečetí, které se nacházejí ve fondech Národního archivu a Národního muzea, vyplynulo, že olověné pečeti se nacházejí v zásadě v 6 kategoriích korozního stavu. Tyto kategorie jsou uvedeny v Tabulka 1. Zařazena byla sedmá kategorie, která je v extrémním případě reálná, v rámci posuzovaného souboru pečetí však nebyla pozorována. Příklady vzhledu pečetí pro jednotlivé kategorie jsou uvedeny v

Tabulka 2.

Hodnocení korozního stavu na základě vzhledu však může vést k chybnému úsudku o okamžitém korozním ohrožení pečeti, a to v obou významech. Přítomnost drobných krystalů (kategorie 2) může mylně sugerovat aktuálně bezproblémový stav, stejně jako přítomnost silné vrstvy korozních produktů (kategorie 5 a 6) může vyvolávat dojem akutního korozního nebezpečí spojeného s vysokou korozní rychlostí. Hodnocení aktuální korozní situace by mělo být doplněno hodnocením korozní agresivity z hlediska relativní vlhkosti a přítomnosti korozních stimulátoru, zejména těkavých organických kyselin (octová, mravenčí), a pozorováním vývoje korozního stavu v širším časovém horizontu porovnáváním rozsahu korozního napadení na obrazové dokumentaci.

Tabulka 1 Kategorie korozního stavu olověných pečetí

Třída 1	Zmatnění povrchu - korozní produkty nepatrné
Třída 2	Povrch převážně tmavý, lokálně bílé krystalky
Třída 3	Povrch pokryt vrstvou bílých korozních produktů, detaily reliéfu jsou patrné
Třída 4	Povrch pokryt vrstvou bílých korozních produktů, detaily reliéfu nejsou patrné
Třída 5	Povrch pokryt vrstvou bílých korozních produktů, odpadávají z povrchu, jádro je celistvé
Třída 6	Povrch pokryt vrstvou bílých korozních produktů, odpadávají z povrchu, předmět je fragmentován, fragmenty obsahují kovové jádro
Třída 7	Předmět tvoří téměř zcela bílé korozní produkty, předmět je fragmentován

[3] Msallamova, S. Kouril, M. Strachotova, K. Ch. et al, Protection of lead in an environment containing acetic acid vapour by using adsorbents and their characterization, Heritage Science, 7 (1) 76, 2019.

[4] Kouřil, M., Strachotová, K.C., Boháčková, T., Msallamová, Š., Nové metody konzervování olověných pečetí, sborník XVII. semináře restaurátorů a historiků, Jihlava 2019.

Tabulka 2 Příklady vzhledu pečetí pro jednotlivé kategorie

Třída 1

Třída 2

Třída 3

Třída 4

Třída 5

Třída 6

Doporučený postup konzervace je tvořen sekvencí kroků průzkumu a opatření, které mají vést v závislosti na stavu pečetě a podmínkách jejích uložení k co nejšetrnějšímu a nejméně invazivnímu způsobu protikorozní ochrany. Nezbytnou podmínkou úspěšného postupu je komplexní znalost stavu pečetě a podmínek uložení.

1. Průzkum podmínek a stavu pečetě

i. Měření relativní vlhkosti kalibrovaným vlhkoměrem a orientační určení koncentrace kyseliny octové, resp. mravenčí dozimetrickými trubičkami (např. GASTEC) v mikroklimatu obalu (archívní krabice) dokumentu po dobu 100 hodin (při detekčním limitu 0,5 ppm·h je minimální stanovitelná koncentrace 5 ppb).

ii. Na základě vizuálního hodnocení zařazení stavu pečetě do jedné ze sedmi kategorií uvedených v tabulce 1.

iii. Detailní fotodokumentace pečetě při 10násobném zvětšení pomocí stereomikroskopu vybaveného fotoaparátem či kamerou s digitálním záznamem.

2. Volba konzervačního postupu

Na základě výsledků průzkumu podmínek uložení a stavu pečetě je možné přijmout opatření navržená v Tabulka 3. Tato opatření jsou založená především na

eliminaci zdrojů těkavých organických látek. Základní předpokladem úspěšné protikorozní ochrany olověných pečetí je kontrola relativní vlhkosti a udržení její hodnoty pod 55 %. Za přítomnosti těkavých organických látek, zejména kyseliny octové, se při dané relativní vlhkosti korozní agresivita prostředí vůči olovu výrazně zvyšuje. Z toho důvodu je třeba zdroje těkavých organických látek, které se mohou v mikroklimatu obalu dokumentu hromadit, zachytávat vhodnými adsorbenty. Osvědčenými adsorbenty je aktivní uhlí nebo aktivovaná alumina (Obrázek 3, Obrázek 4)[5]. Aktivní uhlí lze použít přímo ve formě textilie (Activated Carbon Cloth - ACC), z níž lze vyrobit obal, do nějž je olověná pečeť přímo vkládána. Aktivní uhlí a aktivovaná alumina lze také využít v granulované formě uložené v obalu z netkané textilie, podobně jako je používán silikagel. Obal z netkané textilie zároveň zabrání rozšiřování drobných částic aluminy či aktivního uhlí, které vznikají vzájemným otírání granulí. I v případě ACC je třeba zabránit znečištění dokumentu a pečeti uvolněnými částicemi. Oboustranně laminovaná polyesterová textilie na ACC účinně omezuje znečištění okolí (např. S-7710, Zorflex® DOUBLE LAMINATED Activated Carbon Cloth). Střižené hrany je vhodné ze stejného důvodu začistit, například zatavením běžnou impulzní svářečkou. V případě aluminy se doporučuje kondicionování předtím vysušeného sorbentu (několik hodin při 120 °C), několik dní (do konstantní hmotnosti) v čisté atmosféře při 55% relativní vlhkosti, aby se předešlo nadměrnému vysušení mikroklimatu uvnitř obalu (archivní krabice).

Životnost sorbentu do dosažení sorpční kapacity závisí na vydatnosti zdroje těkavých organických látek a je obtížně stanovitelná. Účinnost sorbentu v mikroklimatu archivní krabice by měla být ověřována nejpozději po 5 letech měřením koncentrace VOC a následnou kontrolou stavu olověné pečetě.

Použití povrchových úprav a povlaků by mělo být voleno pouze v krajních případech, kdy hrozí ztráta integrity pečeti. Z široké skupiny zkoušených bariérových prostředků vykázala většina dobrou ochrannou funkci[6,7,8], nicméně v řadě případů bylo pozorováno ztmavnutí povrchu olova či změna vzhledu korozních produktů. V neposlední řadě je důležitým faktorem obtížná reverzibilita povrchové úpravy z vrstvy nesoudržných korozních produktů. Mezi nejvhodnější bariérový prostředky patří akrylátové kopolymery, např. Paraloid B 72 nebo B 48 N, nanášené štětcem ve formě přibližně 10% roztoku v xylenu (Obrázek 5). Ochranný účinek vrstvy se zvyšuje přídavkem roztoku benztriazolu (BTA)

[5] Kuchťáková, K., Strachotová, K. Ch., Msallamová, Š., Kouřil, M., Preventivní konzervace olova v atmosféře s obsahem kyseliny octové pomocí adsorbentů, Sborník konference Muzea, památky a konzervace 2018, Litomyšl 2018.

[6] Pecenova, Z., Kouril, M., Prchalova, L., Application of monocarboxylic salt for protecting lead against corrosion, METAL 2016 - 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1139-1144, 2016.

[7] Strachotová, K. Ch., Kouřil, M., Kuchťáková, K., Msallamová, S., Inhibition efficiency of sodium salts of carboxylic acids on corrosion of lead in archive environment, Koroze a ochrana materiálu. 63 (1) 37-47, 2019.

[8] Strachotová, K.C., Kuchťáková, K., Kouřil, M., Msallamová, Š., Protection of lead in acetic acid containing air by means of corrosion inhibitors, METAL 2018 - 27th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1045-1050, 2018.

v ethanolu vmíchaného do roztoku kopolymeru tak, aby obsah BTA v konečném roztoku byl přibližně 2 hm. % (např. roztok kopolymeru vznikne rozpuštěním 10 g Paraloid B 72 ve 100 ml xylenu, a ten je smíchán s roztokem 2 g BTA v 10 ml ethanolu). Ethanol zároveň snižuje viskozitu roztoku, což usnadňuje penetraci prostředku do vrstvy korozních produktů.

Tabulka 3 Volba opatření na základě průzkumu podmínek uložení a stavu pečetě

Výsledek průzkumu	Opatření
Relativní vlhkost trvale i krátkodobě přesahuje 55 %.	Regulace podmínek vně obalu (archivní krabice) tak, aby relativní vlhkost uvnitř obalu nepřesahovala trvale ani krátkodobě 55 %
Dozimetrickými trubičkami GASTEC byl zjištěn obsah kyseliny octové, resp. mravenčí nižší než 5 ppb. Zjištěna kategorie poškození pečeti 1 nebo 2.	Mikroklima uvnitř obalu není pravděpodobně vůči olovu agresivní. Případné korozní poškození zjištěné v bodě III.1.ii není důsledkem aktuálního stavu uložení a není třeba přijímat žádná preventivní opatření. Doporučuje se provést průzkum podmínek a stavu pečetě (III.1) znovu nejpozději za deset let.
Dozimetrickými trubičkami GASTEC byl zjištěn obsah kyseliny octové, resp. mravenčí nižší než 5 ppb. Zjištěna kategorie poškození pečeti 3 až 5.	Mikroklima uvnitř obalu není pravděpodobně vůči olovu agresivní. Případné korozní poškození zjištěné v bodě III.1.ii pravděpodobně není důsledkem aktuálního stavu uložení. Vhledem k rozsahu poškození pečetí se doporučuje preventivně umístit pečeti do obalu z ACC nebo obalu z netkané textilie naplněného granulovaným sorbentem z aktivního uhlí nebo aktivované aluminy a provést průzkum podmínek a stavu pečetě (III.1) znovu po pěti letech.
Dozimetrickými trubičkami GASTEC byl zjištěn obsah kyseliny octové, resp. mravenčí vyšší než 5 ppb a nižší než 0,12 ppm. Zjištěna kategorie poškození pečeti 1 nebo 2.	Mikroklima uvnitř obalu je pravděpodobně vůči olovu mírně agresivní. Doporučuje se provést průzkum podmínek a stavu pečetě (III.1) znovu nejpozději po pěti letech. V případě jakéhokoli progresu korozního poškození, tzn. vznik bílých korozních produktů v případě kategorie 1 nebo zvýšení četnosti napadených míst v případě kategorie 2, je nezbytné umístit pečeti do obalu z ACC nebo obalu z netkané textilie naplněný granulovaným sorbentem z aktivního uhlí nebo aktivované aluminy a provést průzkum podmínek a stavu pečetě (III.1) znovu nejpozději po pěti letech.
Zjištěna kategorie poškození pečeti 3 až 5 Dozimetrickými trubičkami GASTEC byl zjištěn obsah kyseliny octové, resp. mravenčí vyšší než 5 ppb a	Z preventivních důvodů je třeba umístit pečeť do obalu z ACC nebo obalu z netkané textilie naplněného granulovaným sorbentem z aktivního uhlí nebo aktivované aluminy a provést průzkum podmínek a stavu pečetě (III.1) znovu nejpozději po pěti letech. V případě jakéhokoli progresu korozního poškození je třeba přistoupit k výměně

nižší než 0,12 ppm.	souboru obalových materiálů, které vyhoví třídě agresivity IC1 stanovené postupem uvedeným níže a provést průzkum podmínek a stavu pečetě (III.1) znovu nejpozději po pěti letech.
Zjištěn obsah kyseliny octové, resp. mravenčí vyšší než 0,12 ppm.	Z preventivních důvodů, bez ohledu na stav pečeti, je třeba přistoupit k výměně souboru obalových materiálů, které vyhoví třídě agresivity IC1 stanovené postupem uvedeným níže a umístit pečeť do obalu z ACC nebo obalu z netkané textilie naplněného granulovaným sorbentem z aktivního uhlí nebo aktivované aluminy a provést průzkum podmínek a stavu pečetě (III.1) znovu nejpozději po pěti letech. V případě kategorie poškození pečeti 5 nebo 6 je přípustné konsolidovat korozní vrstvu před uložením do obalu akrylátovým lakem (10% roztok v xylenu).

Pozn.: Výsledky stanovení obsahu kyseliny octové, resp. mravenčí je vhodné ověřit pomocí některých z citlivějších technik, např. pasivních vzorkovačů definovaných normou ISO 11844. Kontrolu agresivity uvnitř obalů lze provést některou z metod stanovení třídy agresivity vnitřních atmosfér vůči olovu nebo zinku podle ISO 11844.

3. Vhodné uložení

K zajištění maximální protikorozní ochrany olověných pečetí je třeba eliminovat zdroj těkavých organických látek, a to především pečlivým výběrem nových obalových materiálů a ověřením stávajících obalů. Výběr nových obalových materiálů by měl především respektovat požadavky norem ČSN ISO 9706 - Informace a dokumentace - Papíry pro dokumenty - Požadavky na trvanlivost [8] a ISO 16245 - Informace a dokumentace - Krabice, kryty souborů a jiné uzávěry, z celulózových materiálů, pro skladování papíru a pergamenových listin [9], přičemž nízká korozní agresivity takových materiálů by mohla být ověřována expoziční zkouškou podle ISO 11844 [10,11,12]. V současnosti chybí dostatek experimentálních údajů, na jejichž základě by bylo možní tvrdit, že materiály vyhovující normám ČSN ISO 9706 a ISO 16245 splňují požadavek nízké korozní agresivity odpovídající třídě IC1 podle ISO 11844. Kontrola korozní agresivity původních obalových materiálů může být založena na měření obsahu hlavních zástupců VOC, tj. kyseliny octové a mravenčí pasivními vzorkovači podle ISO 11844 nebo sorpčními trubičkami, přičemž za neagresivní materiály lze považovat obsah nižší než 100 ppbv, případně negativní výsledek měření se sorpční trubičkou. Další možností je expoziční zkouška, při níž je vzorek zinku exponován v uzavřeném kontejneru s ústřižky zkoušeného obalového materiálu kondicionovaného na relativní vlhkost odpovídající budoucím reálným podmínkám (Obrázek 6). Po třicetidenní expozici musí výsledek zkoušky vyhovět třídě korozní agresivity IC1 podle ISO 11844. V současnosti je ve schvalovacím procesu revize normy ISO 11844, která zavádí olovo jako standardní kov. Před uvedením revidované normy v platnost lze pro hodnocení agresivity využít zinek.

4. Zásady manipulace

Lidský pot je i vůči olovu velice agresivním korozním prostředí. Při manipulaci s pečetí je třeba se vyvarovat přímého dotyku rukou. Doporučuje se používat textilní, latexové nebo nitrilové rukavice bez pudru.

V případě zvlhčování pergamenu v klimatizační komoře, je nutné předejít urychlení koroze pečeti vlivem vysoké vlhkosti odizolováním pečetí od vlhké atmosféry. K tomuto účelu je možné pečeť těsně obalit parafínovou fólií spolu se sorbentem (např. PROSORB), který zabrání neúměrnému zvýšení vlhkosti.

5. Problematika korozních produktů

Z protikorozního hlediska může mít odstranění korozních produktů ochranný účinek. Otázkou však je, jakým způsobem by měly být korozní produkty odstraněny. Rozhodně je třeba zvážit, než se k takovému razantnímu kroku přistoupí, zda s korozními produkty nehrozí také odstranění informace, kterou pečeť nese. V takovém případě se mohou jevit jako výhodné elektrochemické postupy, které mají vést v potenciostatickém nebo galvanostatickém režimu k elektrochemické redukci korozních produktů zpět na olovo[9]. Omezením elektrochemických postupů však je to, že při nekontrolovaném postupu a příliš intenzivní katodické polarizaci může vznikající plynný vodík mechanicky strhávat vrstvu korozních produktů, a výsledkem tak může být poškození vrstvy korozních produktů obsahující informaci podobně, jako by k tomu došlo při mechanickém čištění. Další nevýhodou je, že ne všechny korozní produkty olova jsou elektrochemicky redukovatelné. Na rozdíl od oxidů či sulfidů budou krystalické a nevodivé uhličitany redukovatelné obtížně. A v neposlední řadě je nevýhodou nutnost přímého připojení vodiče na kovové jádro pečetí a použití dostatečně vodivého elektrolytu, který ale po ukončení katodické polarizace může být sám vůči olovu agresivní, podobně jako by tomu bylo při čistě chemickém rozpouštění korozních produktů.

V případě olověných pečetí nepřipadá v úvahu ponor pečeti do elektrolytu. Aby bylo zabráněno potřísnění nekovových částí elektrolytem, který by mohl organické části poškodit, přichází v úvodu s maximální opatrností pouze lokální elektrochemická aplikace. Posunem čisticí elektrody se ale stává očištěný povrch nepolarizovaným, ale stále exponovaným zbytkům elektrolytu, což může vést k novému korozním napadení olova, pokud je elektrolyt bez polarizace vůči olovu agresivní. Z důvodu vysoké korozní agresivity vůči olovu nelze doporučit jako vhodné elektrolyty zejména roztoky komplexotvorných látek jako např. chelaton, roztok uhličitanu nebo síranu. Nízkou agresivitu vůči olovu vykazuje např. roztok kyseliny sírové o koncentraci 0,05 mol/l, ten je však nepřijatelný z pohledu nebezpečí poškození ostatních materiálů dokumentu. Použití elektrochemických metod pro odstranění či redukci korozních produktů nelze z těchto důvodů doporučit[10].

---

[9] Strachotová, K.C., Bodíková, Z., Kouřil, M., Evans, A., Msallamová, Š., Consolidative electrochemical reduction of carbonate based lead corrosion products, Proceedings of EUROCORR 2018, Krakow 2018.

[10] Strachotová, K.C., Kouřil, M., Švadlena, J., Msallamová, Š., Studies of chemical cleaning on historical lead, METAL 2019 - 28th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1492-1497, 2019.

IV. Závěr

Postupy protikorozní ochrany nabízejí řadu možností ochrany olověných pečetí. Důležitým aspektem je aktuální korozní stav olověné pečetě, který je naneštěstí obtížně zjistitelný. Při volbě ochranného a konzervačního postupu je tak třeba vycházet z hodnocení úrovně korozního poškození pečetí a podmínek uložení. Pro ukládání je nutné pečlivě volit obalové materiálu, které nebudou vytvářet pro pečeť agresivní podmínky. Zda tomu zvažované materiály vyhovují je možné ověřit expozičním testem.

V případě, že výměna obalů není možná nebo z preventivních důvodů, je možným postupem destimulace prostředí pomocí sorbentů, zejména aktivního uhlí a aktivované aluminy nebo obalu zhotoveného ze zuhelnatělých vláken, tedy materiálu svými sorpčními vlastnostmi obdobnými aktivnímu uhlí. Funkčnost sorbentů v mikroklimatu archivních krabic může být kontrolována s odstupem několika let odběrem a analýzou na těkavé organické kyseliny např. detekčními trubičkami.

Použití ochranných bariér na bázi vosků nebo například akrylátových kopolymerů není v případě výše uvedených postupů nutné, pokud není důvodem jejich použití konzolidace nesoudržných korozních produktů. V takovém případě se doporučuje použití 10% roztoku Paraloidu B 72 s přídavkem 1, 2, 3 – benztriazolu jako korozního inhibitoru.

Z hlediska protikorozní ochrany není nezbytné korozní produkty odstraňovat, pokud jsou přijata výše zmíněná protikorozní opatření. Pokud by k odstraňování korozních produktů mělo být přistoupeno, například z důvodu nečitelnosti informace na pečeti, doporučuje se dát přednost mechanickému odstranění před chemickými nebo elektrochemickými postupy, jejichž aplikace je spojena s řadou rizik.

Při jakékoli manipulaci s pečetí je třeba se vyvarovat dotyky rukou použitím textilních nebo polymerních laboratorních rukavic bez pudru. Při zvlhčování pergamenu je nutné oddělit pečeť od vlhké atmosféry klimatizační komory zabalením pečetě do parafínové fólie se sorbentem.

Součástí dlouhodobé péče by mělo být sledování rozvoje korozního napadení pomocí fotodokumentace a porovnávání změn vzhledu a lokální vznik bílých krystalických korozních produktů s odstupem několika let.

V. Seznam použité literatury

1. Lyon, S. B.: Corrosion of Lead and its Alloys, Corrosion and Protection Center, University of Manchester 2010, 1, 4:76–4:97.
2. GRAYBURN, R. Time-lapse synchrotron X-ray diffraction to monitor conservation coatings for heritage lead in atmospheres polluted with oak-emitted volatile organic compounds Corrosion Science, 2014. 82: p. 280-289
3. SELWYN, L. Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional. 1 ed. 2004, Canada: Canadian Conservation Institute.
4. TÉTREAULT, J. Studies of lead corrosion in acetic acid environments. Studies in conservation, 1998. 43: p. 17-32.
5. SCHOTTE, B. and ADRIENS, A. The treatment of corroded lead artefacts. Studies in conservation, 2006. 51: p. 1-8.
6. Cano, E.; Lafuente, D.: Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts. Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts, 1st Woodhead Publishing Limited: Oxford, 2013; pp 570–594.
7. SCHWEITZER, P. A. Fundamentals of Corrosion, Mechanism, Cause and Preventative Methods. 2010, USA: CRC Press.

8. ČSN ISO 9706 - Informace a dokumentace - Papíry pro dokumenty - Požadavky na trvanlivost, 1998.
9. ISO 16245 - Informace a dokumentace - Krabice, kryty souborů a jiné uzávěry, z celulózových materiálů, pro skladování papíru a pergamenových listin, 2009.
10. ČSN ISO 11844-1: Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 1: Stanovení a odhad korozní agresivity vnitřních atmosfér, 2007.
11. ČSN ISO 11844-2: Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 2: Stanovení korozního napadení ve vnitřních atmosférách, 2007.
12. ČSN ISO 11844-3: Koroze kovů a slitin - Klasifikace vnitřních atmosfér s nízkou korozní agresivitou - Část 3: Měření parametrů prostředí ovlivňujících korozní agresivitu vnitřních atmosfér, 2007.
13. Degrigny, C. and R. l. Gall (1999). "Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation." Studies in Conservation 44: 157-169.
14. Strachotová, K. C. and M. Kouřil (2018). "Effect of the presence of corrosion products on the corrosion rate of lead during the exposition with paper packaging materials." Koroze a ochrana materialu 62(3): 87-96.
15. Degrigny, C., et al. (2016). "A new electrolytic pencil for the local cleaning of silver tarnish." Studies in Conservation 61(3): 162-173.
16. Hatchfield, P. B. Pollutants in the museum environment: practical strategies for problem solving in design, exhibition and storage. 1st ed. Archetype Publications, 2002, p. 47–49.
17. Niklasson, A., Johanson, L., Svensson, J., et al.: The influence of acetic acid vapour on the atmospheric corrosion of lead. Journal of The Electrochemical Society 2005, 152 (12), B519–B525.

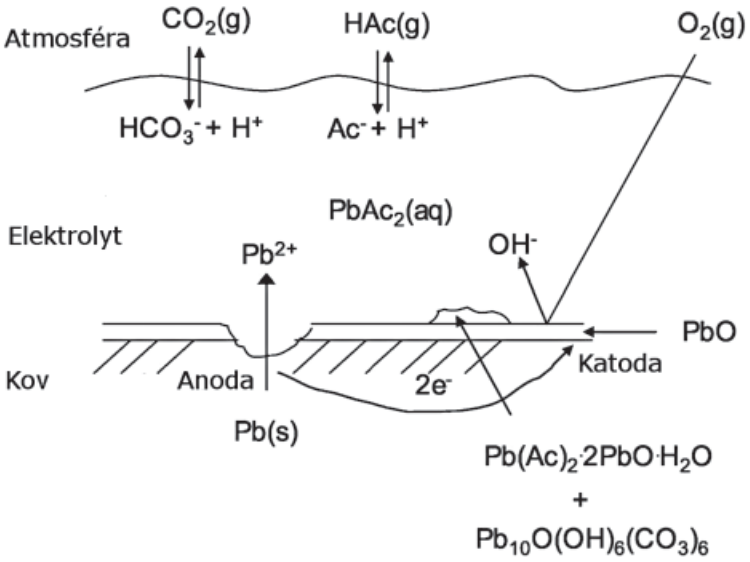
VI. Seznam publikací

a) Pecenová, Z., M. Kouřil, Protection of historical lead against acetic acid vapour, Koroze a ochrana materialu 60 (1) 28-34, 2016.
b) Strachotová, K. Ch., Kouřil, M., Vliv přítomnosti korozních produktů na korozní rychlost olova při expozici s papírovými obalovými materiály, Koroze a ochrana materiálu. 62 (3) 87-96, 2018.
c) Msallamova, S. Kouril, M. Strachotova, K. Ch. et al, Protection of lead in an environment containing acetic acid vapour by using adsorbents and their characterization, Heritage Science, 7 (1) 76, 2019.
d) Msallamova, S. Kouril, M. Strachotova, K. Ch. et al, Historical lead seals and the influence of disinfectants on the lead corrosion rate, Heritage Science, 7 (1) 18, 2019.
e) Pecenova, Z., Kouril, M., Prchalova, L., Application of monocarboxylic salt for protecting lead against corrosion, METAL 2016 - 25th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1139-1144, 2016.
f) Strachotová, K. Ch., Kouřil, M., Kuchťáková, K., Msallamová, S., Inhibition efficiency of sodium salts of carboxylic acids on corrosion of lead in archive environment, Koroze a ochrana materiálu. 63 (1) 37-47, 2019.
g) Strachotová, K.C., Kuchťáková, K., Kouřil, M., Msallamová, Š., Protection of lead in acetic acid containing air by means of corrosion inhibitors, METAL 2018 - 27th

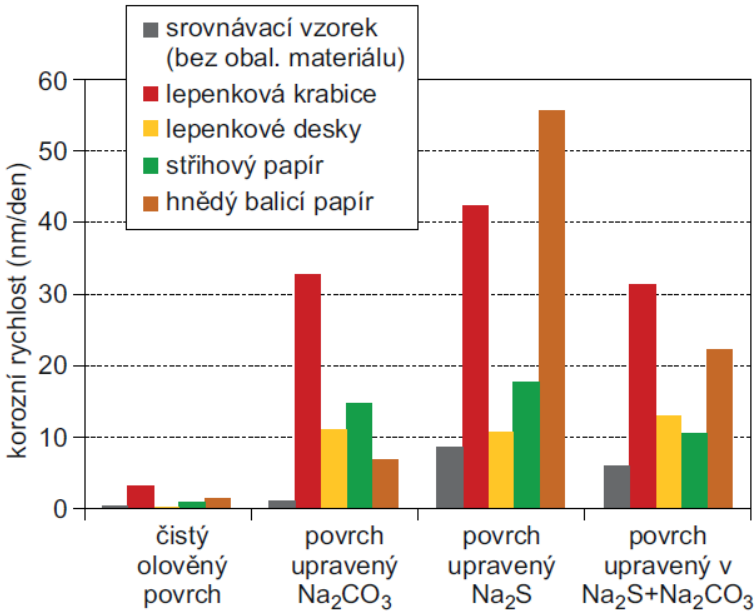
Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1045-1050, 2018.

h) Strachotová, K.C., Kouřil, M., Švadlena, J., Msallamová, Š., Studies of chemical cleaning on historical lead, METAL 2019 - 28th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings, pp. 1492-1497, 2019.
i) Strachotová, K.C., Bodíková, Z., Kouřil, M., Evans, A., Msallamová, Š., Consolidative electrochemical reduction of carbonate based lead corrosion products, Proceedings of EUROCORR 2018, Krakow 2018.
j) Kuchťáková, K., Strachotová, K. Ch., Msallamová, Š., Kouřil, M., Preventivní konzervace olova v atmosféře s obsahem kyseliny octové pomocí adsorbentů, Sborník konference Muzea, památky a konzervace 2018, Litomyšl 2018.
k) Kouřil, M., Strachotová, K.C., Boháčková, T., Msallamová, Š., Nové metody konzervování olověných pečetí, sborník XVII. semináře restaurátorů a historiků, Jihlava 2019.

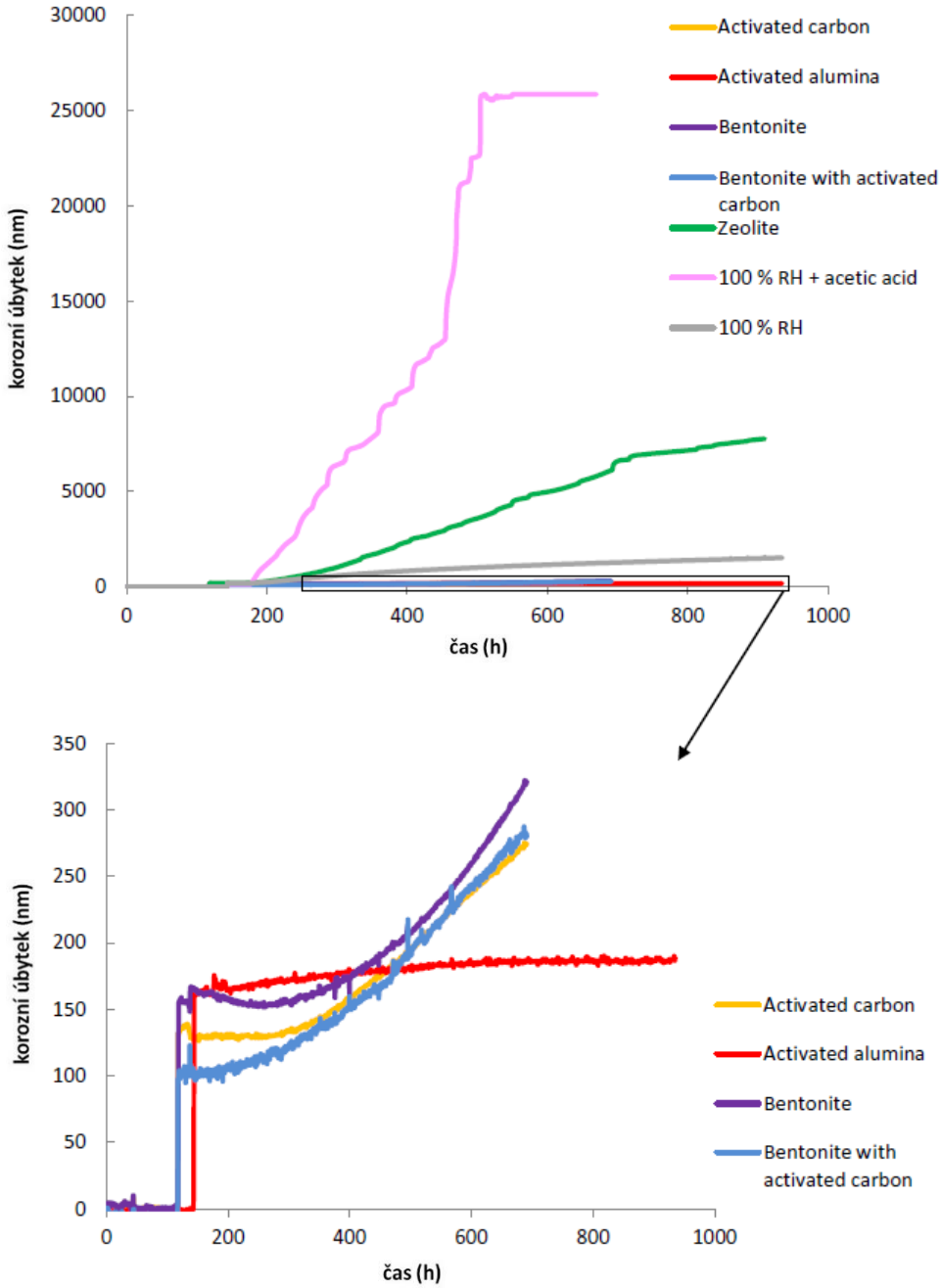
VII. Příloha



Obrázek 1 Schéma atmosférické koroze čistého olova v přítomnosti vlhkosti a par kyseliny octové

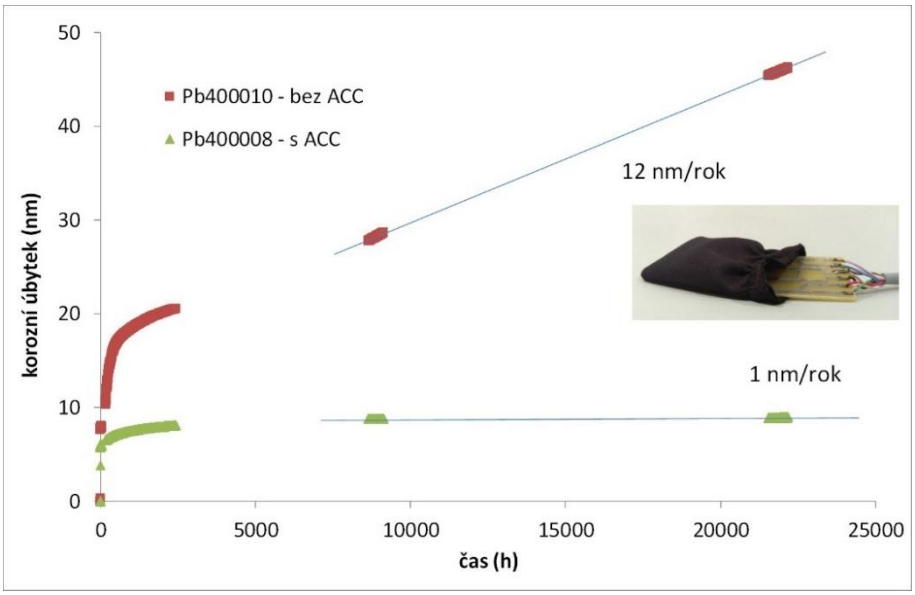


Obrázek 2 Porovnání agresivity obalových materiálů vůči olovu s korozními produkty za podmínek Oddy testu (50 °C a 80 % RV)

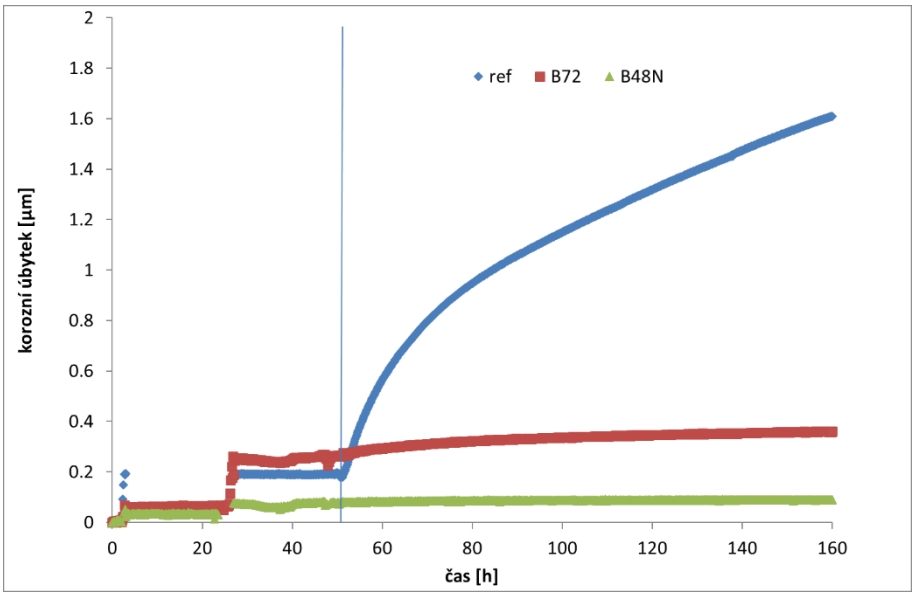


Obrázek 3 Korozní úbytek olova v přítomnosti par kyseliny octové a ochranný účinek různých sorbentů[11]

[11] Msallamova, S. Kouril, M. Strachotova, K. Ch. et al, Protection of lead in an environment containing acetic acid vapour by using adsorbents and their characterization, Heritage Science, 7 (1) 76, 2019.



Obrázek 4 Záznam korozního úbytku olověného čidla v reálné prostředí archivu bez a s obalem z ACC tkaniny[12]



Obrázek 5 Korozní úbytek olova s korozními produkty na bázi uhličitanů vytvořenými expozicí nad roztokem kyseliny octové a ošetřeného 10% roztokem Paraloidu B 72, resp. B48N v xylenu. Svislá linka označuje start expozice ošetřených vzorků a vzorku bez ošetření (ref) ve vlhké atmosféře s obsahem kyseliny octové.

[12] Kouřil, M., Strachotová, K.C., Boháčková, T., Msallamová, Š., Nové metody konzervování olověných pečetí, sborník XVII. semináře restaurátorů a historiků, Jihlava 2019.

Obrázek 6 Expoziční zkouška obalového materiálu. Korozní úbytek olova je v tomto případě sledován rezistometrickou metodou, tedy technikou, kterou popisuje norma ČSN ISO 11 844-2, stejně jako metodu hmotnostní změny, kterou lze pro hodnocení agresivity obalových materiálů také využít.