

Korozní monitoring v rukách restaurátorů a konzervátorů

Corrosion monitoring in the hands of restorers and conservators

Kouřil M.¹, Prošek T.², Dubus M.³, Taube M.⁴, Hubert V.⁵, Scheffel B.⁶, Degres Y.⁷, Jouannic M.⁷, Thierry D.²

¹ Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

² Institut de la Corrosion / French Corrosion Institute, Brest, Francie

³ Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Paris, Francie

⁴ The National Museum of Denmark, Dept. of Conservation, Brede, Dánsko

⁵ Schweizerisches Nationalmuseum / Swiss National Museum, Affoltern am Albis, Švýcarsko,

⁶ Fraunhofer Institute for Electron Beam and Plasma Technology, Dresden, Německo

⁷ nke, Hennebont, Francie

E-mail: kourilm@vscht.cz

Systém pro monitoring atmosférické koroze byl testován v řadě významných institucí působících na poli ochrany památek. Elektronický záznamník měří změny elektrického odporu tenké kovové stopy nanesené na nevodivém substrátu. Pokud kov koroduje, efektivní obsah průřezu stopy se zmenšuje a elektrický odpor se zvětšuje. Čidla vyrobená ze stříbra, mědi, železa, resp. oceli, zinku, olova, cinu, bronzu a mosazi v tloušťkách stopy od 50 nm do 250 μm byla přizpůsobena prostředí s různou korozní agresivitou. Spojením těchto čidel, záznamníku a rezistometrické techniky se podařilo dosáhnout citlivosti určení korozního úbytku na úrovni 1 Ångström ($<10^{-10}$ m), což umožňuje korozní monitoring i v poměrně málo korozivním vnitřním prostředí památkových objektů. Laboratorní testy potvrdily dobrou reprodukovatelnost této metody s běžnou odchylkou paralelních měření do 20% u kovů, které v daném prostředí podléhají především rovnoměrné korozi. Vzhledem k tomu, že tato metoda vypovídá o korozním úbytku především v místě maximálního úbytku průřezu kovové stopy, bývá výsledná hodnota o něco vyšší než u metod měřících průměrnou hloubku korozního napadení. Pro tento příspěvek bylo vybráno několik příkladů z rozsáhlého testovacího programu v partnerských muzeích, archivech, knihovnách a jiných institucích, které ilustrují úspěšné použití této metody pro stanovení a srovnání vlivu atmosféry ve vnitřních prostorech, hodnocení kvality atmosféry nových staveb a skladových prostor, kontrolu korozních podmínek při přepravě a výstavách a základní výzkum optimálních konzervačních postupů a režimů uložení kovových památek. Článek představuje první návrh klasifikace agresivity atmosféry vůči olovu, které je velmi citlivé na přítomnost karboxylových kyselin. Tato technika má vysoký potenciál pro využití jako nezávislá metoda pro sledování kvality vzduchu v objektech, v nichž jsou vystavovány či uchovávány cenné předměty kulturního dědictví.

A technique for continuous monitoring of atmospheric corrosivity was developed. An electronic unit measures and records changes in the electrical resistance of a thin metal track applied on an insulating substrate. If the metal corrodes, the effective cross-sectional area of the track decreases and the electrical resistance increases. Sensors made of silver, copper, iron / steel, zinc, lead, tin, bronze and brass at thicknesses from 50 nm to 250 μm were tailored for environments with different corrosivity. The developed technology proved to provide sub-Ångström ($<10^{-10}$ m) sensitivity allowing for real-time corrosion monitoring even in low-corrosive indoor cultural heritage facilities. Laboratory tests showed good reproducibility of the technique with standard deviation of parallel measurements up to ±20% for metals corroding in a given environment mostly uniformly. Since the technique measures the maximal depth of corrosion attack, the response is somewhat higher compared to methods measuring the average corrosion depth. Several examples from a wide testing programme in partner museums, archives, libraries and other institutions were selected to show successful applications of the technique for qualification and comparison of air quality control in indoor premises, assessment of new buildings and storage facilities, air quality control during transport and temporary exhibitions and fundamental studies of optimal conservation and storage procedures. A first outline of a classification system for lead, which is particularly sensitive to presence of carboxylic acids, is given. The technique has a large potential as an independent method of air quality monitoring in facilities displaying and storing valuable objects of cultural heritage.

ÚVOD

Památkové ústavy celého světa spravují nepřeberné množství movitých i nemovitých kulturních památek. Degradace historických památek uchovávaných či vystavovaných ve vnitřních prostorech závisí na teplotě vzduchu, relativní vlhkosti, koncentraci znečišťujících látek jako je oxid siřičitý, oxidy dusíku, ozón, čpavek, kyselina chlorovodíková, sírany, rozptýlené chloridy, organické kyseliny, jiné těkavé sloučeniny a částice

prachu. Přestože k poškození předmětů způsobenému přítomností znečišťujících látek uvnitř objektu dochází pomalu, jejich kumulativní efekt převyšuje i mnohem nápadnější škody způsobené požáry, krádežemi, zemětřesením, povodněmi, atd.

Z důvodu velkého množství možných znečišťujících látek ve vnitřním prostředí a jejich interakce a nákladů a technických problémů souvisejících s jejich monitoringem soustředí se většina institucí pouze na sledování a kontrolu relativní vlhkosti a teploty. Vzduchové filtry,

destimulátory a další doplňková protikorozní opatření se využívají jen pro ochranu těch nejcennějších sbírek nebo cenných a často nenahraditelných památek. Jakýkoli program řízení kvality vzduchu bez zpětné kontroly účinnosti protikorozního opatření může být nedostatečný, nebo přehnaný, a tím pádem i příliš nákladný. K zajištění efektivní protikorozní ochrany jsou proto nezbytné informace o aktuální korozivitě atmosféry.

Přímý vliv atmosféry na předměty se obvykle sleduje tak, že vzorky vybraných materiálů jsou vystaveny danému prostředí a po určitém časovém intervalu je určena míra jejich koroze. U nekovových materiálů se expoziční zkoušky zatím využívají jen málo, nicméně projekty vyvíjející vhodné kupóny a dozimetry již probíhají [1]. U kovových materiálů se tato metoda naopak používá již dlouho. Podle platných norem musí být kupón z daného kovu vystaven příslušnému prostředí po dobu 30 dní nebo 1 roku. Vliv prostředí na poškození kovu se hodnotí na základě hmotnostního úbytku, hmotnostního přírůstku nebo coulometrické redukce korozních produktů. Postup založený na hmotnostním úbytku se používá pro hodnocení agresivity venkovní atmosféry, zatímco hmotnostní přírůstek se měří obvykle u kupónů exponovaných ve vnitřních prostorách. Coulometrická redukce korozní produktů je náročnější na vybavení a zkušenosti, ale kromě určení rychlosti degradace kovu dokáže naznačit i charakter znečištění.

Žádnou z expozičních zkoušek však nelze považovat za zkoušku poskytující výsledky v reálném čase. Pokud je atmosféra skutečně agresivní, dochází k poškození cenných předmětů během expozice kupónů. Proto bylo nezbytné vyvinout nástroj, který specialistům na ochranu historických památek umožní kontrolovat korozivitu vzduchu v reálném čase. Významnou součástí kulturního dědictví jsou i tzv. open-air muzea, památky vzniklé průmyslovou činností i celé průmyslové areály, a proto se potřeba monitoringu atmosférické koroze neomezuje pouze na vnitřní atmosféry s kontrolovanou kvalitou vzduchu, ale musí být k dispozici i pro venkovní podmínky.

Ačkoli existuje poměrně široká škála produktů umožňujících monitoring koroze ve vodném prostředí, možnosti monitoringu atmosférické koroze v reálném čase jsou omezené. Proto byl vyvinut elektronický záznamník umožňující průběžné měření korozní rychlosti vybraných kovů v atmosféře.

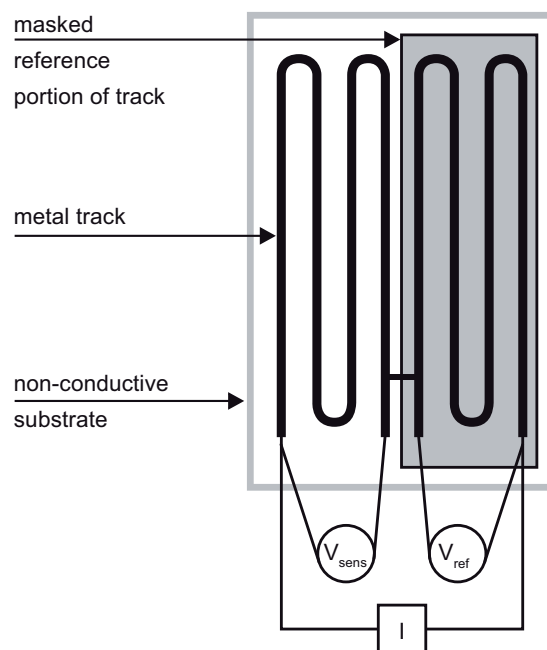
Pro měření korozní rychlosti byla v rámci projektů podporovaných Evropskou komisí [2, 3] zvolena rezistometrická metoda. Tuto metodu popisuje např. norma ASTM G96 [4]. Tato metoda je založena na skutečnosti, že hodnota elektrického odporu měrné jednotky vyrobené ze zvoleného materiálu je nepřímo úměrná efektivnímu průřezu, který se vlivem ubývání kovu koroze snižuje, a elektrický odpor tak roste. V praxi jsou do jedné sondy vestavěny dvě tyto jednotky. Jedna z jednotek je vystavena prostředí, v němž dochází ke

korozí, zatímco druhá jednotka je proti korozi chráněna. Současně se měří odpor obou jednotek a eliminuje se tak vliv teploty na změnu měrného odporu. Kumulativní úbytek hmoty se při zápisu hodnot stanoví na základě původní plochy průřezu exponované jednotky. Mezi výhody rezistometrické metody patří flexibilita, která umožňuje její využití prakticky v jakémkoli prostředí [5, 6] a schopnost podávat informaci o korozním úbytku v čase.

AIRCORR - systém pro monitoring atmosférické koroze

Systém AirCorr se skládá ze čtyř základních částí: elektronického záznamníku, který měří a zaznamenává elektrický odpor, čidlo s tenkou kovovou stopou, jejíž tloušťka se koroze v daném prostředí snižuje, komunikační rozhraní mezi záznamníkem a počítačem a software pro interpretaci měření.

Koncept tohoto měřicího zařízení je jednoduchý a přitom vysoce efektivní: elektronická jednotka měří a zaznamenává změnu elektrického odporu tenké kovové stopy v čase, která je nanesena na nevodivém substrátu. Pokud kov začne korodovat, průřez této stopy se zmenší a elektrický odpor vzroste. Schéma čidla je uvedeno na Obr. 1. Šířka měřicí stopy se v závislosti na typu čidla pohybuje od 1 do 2 mm a délka je více než 100 mm. Tyto rozměry zaručují vysokou citlivost na změny elektrického odporu vyvolané koroze kovu.



Obr. 1. Schematický výkres korozního senzoru
Fig. 1. Schematic drawing of corrosion sensor

Na rozdíl od tradičního provedení je měrná a referenční část čidla AirCorr propojena můstkem ve tvaru H s tím, že hranice ochranného povlaku prochází přibližně prostředkem tohoto můstku. Hranice ochranného povlaku tak není součástí měrné ani referenční části a slouží pouze jako vodič pro průchod měrného proudu a body pro snímání napětí jsou umístěny v bezpečné vzdálenosti od hranice povlaku. Tato podoba řeší obvyklý problém rezistometrických čidel, kdy může dojít k podkorodování ochranného povlaku a napadení kovové stopy mezi měrnou a referenční částí, a tím i k chybným výsledkům měření [7]. Toto původní řešení je chráněno patentem.

Citlivost a životnost čidel závisí na tloušťce kovové stopy: čím nižší tloušťka, tím vyšší citlivost. Malá tloušťka však vede ke kratší životnosti. Životnost senzoru odpovídá době, za kterou zkoroduje polovina tloušťky kovové stopy, proto jsou k dispozici čidla s různou tloušťkou kovové stopy pro aplikace v různých prostředcích.

Pro výpočet hloubky korozního napadení Δh se používá následující vzorec:

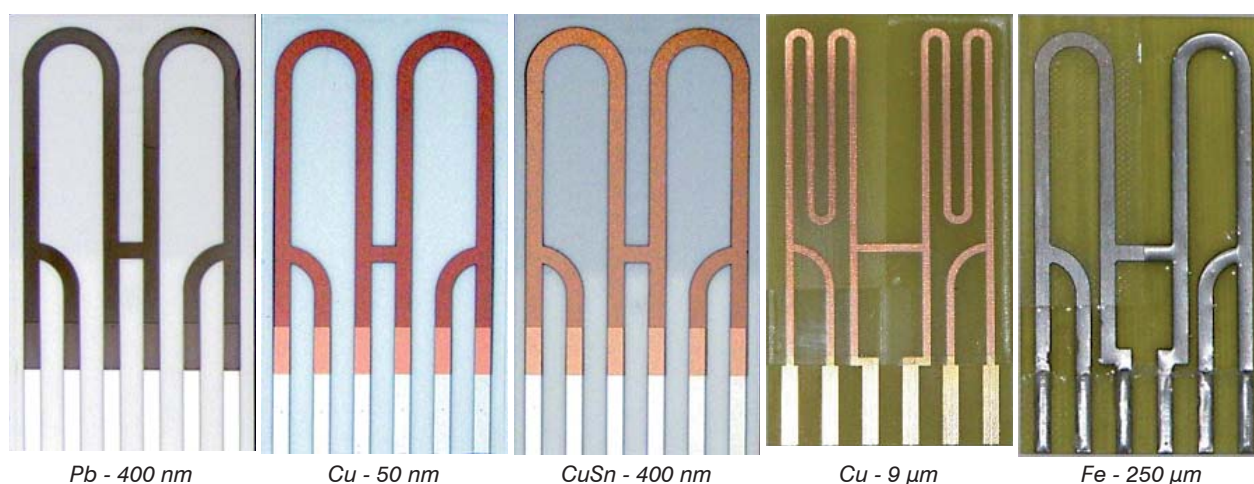
$$\Delta h = h_{ref,init} \left(\frac{R_{ref,init}}{R_{sens,init}} - \frac{R_{ref}}{R_{sens}} \right) \quad (1)$$

kde $h_{ref,init}$ je původní tloušťka referenční kovové stopy, která odpovídá tloušťce měrné stopy na začátku expozice, R_{sens} a R_{ref} jsou aktuální hodnoty odporu měrné a referenční části, a $R_{sens,init}$ a $R_{ref,init}$ jsou původní odpory měrné a referenční části [7]. Výpočet vychází z hodnot elektrického odporu naměřených jako rozdíl potenciálu podél celé stopy, kterou prochází daný proud. Vzorec byl oproti běžně používanému zpřesněn tak, aby správnost výpočtu byla zajištěna po celou dobu životnosti senzoru. Při použití ve vnitřním prostředí je referenční stopa chráněna před korozí tenkým organickým nátěrem, příp. páskou. Nátěr je transparentní, aby referenční a měrná stopa neměla různou teplotu.

Kovy, z nichž jsou stopy vyrobeny, a jejich tloušťky jsou uvedeny v Tab. 1. Volba materiálů pro výrobu senzorů byla motivována nejen požadavky oslovených odborníků z oblasti památkové péče, ale bylo také zohledněno potencionálně velké uplatnění v technické

Tab. 1. Typy a tloušťky korozních senzorů / Types and thicknesses of corrosion sensors

Material	Indoor (high sensitivity)	Indoor (long lifetime)	Outdoor (high sensitivity)	Outdoor (long lifetime)
Copper	100 nm	500 nm	5 μm	12 μm
Silver	50 nm	500 nm	500 nm	–
Lead	400 nm	25 μm	25 μm	25 μm
Iron/steel	800 nm	25 μm	25 μm	250 μm
Zinc	–	25 μm	25 μm	50 μm
Tin	–	10 μm	10 μm	10 μm
Bronze	400 nm	400 nm	5 μm	5 μm
Brass	–	10 μm	10 μm	10 μm



Obr. 2. Fotografie vybraných korozních senzorů
Fig. 2. Photographs of selected corrosion sensors

praxi. Tím byla dána potřeba vyvinout robustní čidlo pro měření korozního úbytku uhlíkové oceli a zinku. Zejména ze strany konzervátorů a restaurátorů vzešel požadavek nejen na olověná čidla a samozřejmě stříbrná a měděná, která jsou zohledněna v předpisech pro klasifikace agresivity atmosfér, ale i čidla vyrobená ze slitin běžně využívaných pro výrobu kovových uměleckých předmětů. Jsou tak k dispozici čidla bronzová o složení CuSn6 a čidla mosazná CuZn37. Fotografie různých typů senzorů s malými i velkými tloušťkami stopy je na Obr. 2.

Změny elektrického odporu jsou zaznamenávány přesnými elektronickými záznamníky. Pro různé typy aplikací byly vyvinuty tři typy záznamníků AirCorr, jak je uvedeno na Obr. 3. Základní verze elektronických záznamníků „I“ a „O“ jsou zabudovány v malé polykarbonátové vodotěsné krabičce o rozměrech 100×65×37 mm s těsností IP 65. U verze „I“ pro vnitřní použití je víčko záznamníku opatřeno konektorem tak, aby bylo možné senzor v případě potřeby co nejsnadněji vyměnit. Verze „O“ pro venkovní použití ve vysoce korozivním prostředí je vybavena senzorem, který je chráněn robustním polyurethanovým povlakem. Na konci životnosti čidla je možné vyměnit víčko i s čidlem. Přístroje jsou vybaveny LED diodou, která signalizuje, že jednotka je právě v provozu. Verze „I Plus“ je vhodná i pro vnitřní použití a dokáže měřit korozivitu vzduchu dvěma čidly ze stejného nebo rozdílného materiálu. Kromě toho se zaznamenává i teplota vzduchu a relativní vlhkost. Aktuální třída korozivity a atmosférické parametry jsou zobrazeny na displeji. Periodicitu měření lze nastavit na minuty, hodiny a dny tak, aby nastavená citlivost měření odpovídala předpokládané korozní rychlosti.

Zaznamenané a uložené údaje lze stáhnout bezkontaktní inductivní čtečkou dat, a to i přes stěnu schránky, např. sklo výstavní vitríny. Přístroj lze ještě vybavit GPRS/GSM jednotkou, která umožňuje dálkový přístup a kontrolu automatickým zasíláním zaznamenaných údajů na e-mail. Čidla jsou navržena tak, aby fungovala autonomně po dobu pěti let. Baterie lze vyměnit. Záznamníky jsou zcela nezávislé na zdroji elektrické energie a externí kontrole, a mohou být tedy umístěny kdekoli. Kromě toho byl vyvinut i snadno ovladatelný software, který pro rychlou interpretaci výsledků využívá platné normy a doporučení. Další informace jsou k dispozici i jiné publikaci [8].

Testování v reálných podmínkách

V letech 2011 a 2012 byl realizován rozsáhlý program se zapojením potencionálních uživatelů, při němž se hodnotila funkčnost systému AirCorr v reálných podmínkách. Cílem bylo získat zpětnou vazbu pro poslední fázi vývoje zařízení. 25 záznamníků s různými senzory bylo umístěno u konzervátorů a v dalších institucích na ochranu kulturního dědictví po celém světě. Do zkušebního programu se zapojili tyto partneři: Schweizerisches Nationalmuseum ve Švýcarsku; Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France; The National Museum of Denmark; English Heritage, Velká Británie; Švýcarská národní knihovna; Kunsthistorisches Museum Vídeň v Rakousku; Australian War Memorial, Canberra, Austrálie; St. Fagans: National History Museum, Cardiff, Wales; Královská knihovna, Kodaň, Dánsko; Český národní archiv a The Mariners' Museum, USA. Záznamníky



verze pro použití ve vnitřních prostorech s vyměnitelným čidlem
indoor version with an exchangeable sensor



Verze pro použití ve vnitřních prostorech vybavená senzory teploty a RH, 2 vyměnitelnými korozními senzory, LCD displejem pro zobrazení aktuální korozní agresivity
Indoor version with temperature and RH sensors, 2 exchangeable corrosion sensors, LCD showing actual corrosivity



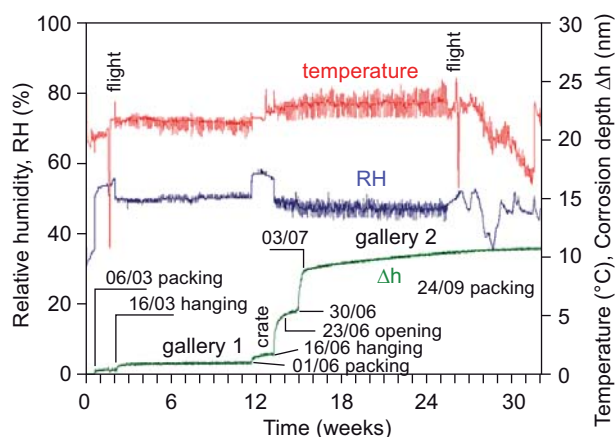
Vodotěsná verze pro venkovní použití
Watertight outdoor version

Obr. 3. Tři verze korozního záznamníku
Fig. 3. Three versions of corrosion loggers

byly použity pro hodnocení korozní agresivity ve starých i nových prostorách depozitářů, ke studiu vlivu předpokládaných faktorů vyvolávajících korozi na korozní agresivitu vzduchu, k srovnávací analýze vitrín, pro zařazení lokalit a institucí do žebříčku podle agresivity, pro řešení problémů a v rámci základních studií i k navržení optimálních konzervačních metod. Níže jsou uvedeny některé příklady aplikací.

Zápůjčka tapiserie

Jedinečná historická tapiserie ze sbírek muzea Louvre obsahující měděná vlákna byla zapůjčena do dvou galerií v Japonsku. Do přepravního boxu byl umístěn záznamník s čidly s měděnou stopou o tloušťce 500 nm, který během přepravy monitoroval kvalitu okolní kvalitu vzduchu. Zaznamenané hodnoty (Obr. 4) naznačují, že korozní agresivita vzduchu se měnila, přestože relativní vlhkost i teplota se neustále pohybovaly v blízkosti cílových hodnot. Balení, přeprava do Japonska v bedně, výstava v první galerii a přeprava do druhé galerie vedly k pouze minimálnímu koroznímu napadení s celkovou hloubkou 1,8 nm za 3 měsíce. Korozivita však významně stoupla po otevření transportního boxu a vystavení tapiserie v druhé galerii. Během tříměsíční výstavy v druhé galerii zkorodovalo 8,5 nm mědi a korozní rychlost během prvního měsíce činila 7,6 nm za 30 dní. Tento průběh odpovídá třídě IC2 – nízká korozní agresivita – podle ISO 11844-1 [9]. V druhé galerii zjevně nebylo řízení kvality vzduchu ideální. Záznamy ukazují, že kromě vysoké fluktuace relativní vlhkosti, mohou být ve vzduchu obsaženy i různé znečišťující látky, které zvyšují korozní rychlost mědi. Na zhoršení kvality vzduchu ukazuje zejména vzrůst korozního úbytku z 30. 6.



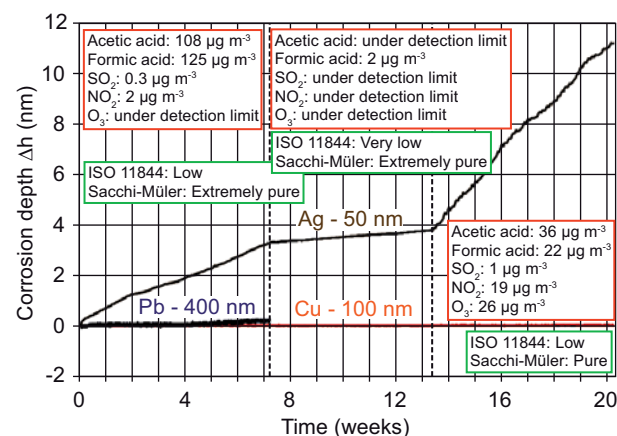
Obr. 4. Záznam korozního úbytku, teploty a relativní vlhkosti při přepravě a výstavě tapiserie zapůjčené muzeem Louvre
Fig. 4. Corrosion depth, temperature and relative humidity records during transport and exhibition of a tapestry loaned out by Louvre museum

Taková informace je bezpochyby velmi cenná z hlediska dalšího rozhodování o zápůjčkách a konzervačních opatřeních požadovaných partnerskými institucemi.

Trvalý monitoring kvality vzduchu vnitřních prostor

Dánská královská knihovna uvažuje o využití záznamníku Air Corr místo pasivních samplerů, které jsou trvale využívány v různých místech této instituce. Vysoké náklady a nejméně dvouměsíční zpoždění od odběru sampleru do získání výsledků se ukazují jako zásadní slabiny této metody.

Byla použita stříbrná a měděná čidla s tenkou stopou (50 nm u stříbra a 100 nm u mědi). AirCorr záznamníky byly umístěny na třech místech na dobu 5 měsíců. První expozice proběhla v malém archivu rukopisů s nízkou cirkulací vzduchu, pozice 1. Pasivní samplery ukázaly na zvýšené koncentrace kyseliny octové a mravenčí. Poté byl záznamník přemístěn do archivu s kontrolou atmosféry a vzduchovou filtrací, pozice 2. Nebyla zjištěna přítomnost kyseliny octové a byla naměřena jen nepatrná koncentrace kyseliny mravenčí. Nakonec byla atmosféra návštěvnického centra s nízkou koncentrací organických kyselin, ale s nezanedbatelným znečištěním z venkovního prostředí ve formě SO_2 , NO_2 a O_3 , pozice 3. Kompletní data s výsledky příslušných měření s klasifikace korozivity jsou uvedeny na Obr. 5. Hloubka korozního poškození stříbra naměřená během prvních 30 dní byla 2 nm v pozici 1, 0,2 nm v pozici 2 a 4,8 nm v pozici 3. Podle ISO 11844-1 odpovídala korozivita stupni IC 2 – nízká v prvním případě, IC 1 – velmi nízká v druhém případě a IC 2 – nízká v případě třetím [9]. Podle doporučení Sacchi a Müller by se na první dva prostory vztahovalo označení S1, extrémně čisté, a na poslední prostor stupeň S2, velmi čisté [13].



Obr. 5. Korozní úbytek zaznamenaný na třech místech Královské knihovny v Dánsku
Fig. 5. Corrosion depth recorded at three locations of The Royal Danish Library

Pozice 2 s pečlivým řízením kvality vzduchu vykazovala korozivitu o řád nižší než pozice 1, kde byla zjištěna zvýšená koncentrace organických kyselin. Nejvyšší korozní agresivita byla zjištěna v návštěvnickém centru, kam mohl vnikat vzduch z venkovního prostředí obsahující obvyklé znečišťující látky městského prostředí, jako oxid siřičitý, oxidy dusíku a ozón. Přestože stříbro není příliš citlivé vůči těmto sloučeninám, byl zaznamenán určitý vliv posledních dvou jmenovaných látek na jeho korozi. Korozní rychlost mědi byla na všech třech místech zanedbatelná. V pozici 1 se odhaduje na 0,3 nm za rok, v pozici 2 na 0,1 nm za rok a v pozici 3 na 0,1 nm za rok.

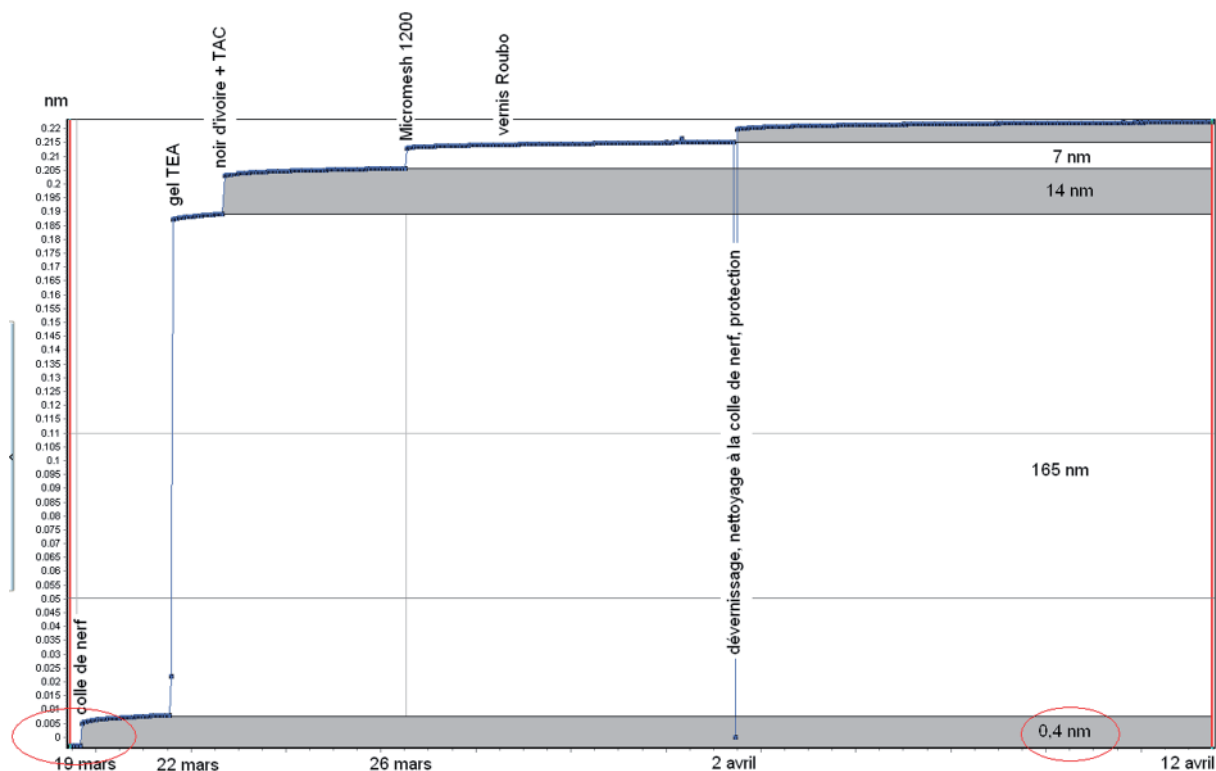
Stanovení optimálního postupu pro čištění mosazných inlejí

Restaurátoři muzea Louvre hledali optimální postup pro čištění mosazných inlejí v cenném dřevěném sekretáři určeném pro významnou výstavu. Tloušťka prvků z mosazi s obsahem 35 hm. % zinku je přibližně 0,5 mm ($\pm 0,1$ mm), některé z nich jsou navíc zdobeny jemnými rytinami. Tyto rytiny byly částečně poškozeny předchozím opakovaným čištěním. Restaurátoři museli najít takovou technologii čištění, která by byla co

nejméně agresivní. Mosazná čidla jsou dostupná pouze v tloušťce 10 μm , a jsou proto málo citlivá, proto bylo pro počáteční měření použito bronzové čidlo s tloušťkou stopy 400 nm. Byly vyzkoušeny čtyři techniky čištění a paralelně se sledovaly změny v úbytku tloušťky kovové stopy čidla. Kromě toho byly techniky čištění porovnávány na základě mikroskopického pozorování a měření drsnosti.

Získané výsledky jsou uvedeny v Obr. 6. Dobrých výsledků a pouze mírného porušení materiálu bylo dosaženo aplikací živočišného klišu (použitý při restaurování intarzie a dodal povrchu příjemný vzhled), slonovinová čerň (velmi jemné abrazivo) a micromesh (abrazivo). Hloubka korozního poškození způsobného těmito čisticími postupy se pohybovala od 7 do 14 nm. Nicméně postup využívající TEA (triethanolamin) + Pemulen gel (polymerní emulgátor) vedl k odstranění materiálu odpovídajícího tloušťce 165 nm, a proto tuto techniku nelze považovat za šetrnou.

Složení použitého senzoru se samozřejmě lišilo od mosazi, z které jsou inleje zhotoveny. Tato zkouška bude zopakována s čidly vybavenými stopou z CuZn s tloušťkou 10 μm . Přestože složení a mikrostruktura není (ani nemůže být) stejná jako u historického materiálu a úbytek materiálu způsobený čištěním se bude pravděpodobně mírně lišit, předpokládá se, že získaná data umožní relativní srovnání různých postupů čištění.



Obr. 6. Čištění senzoru CuSn-400 nm pomocí různých technik

Fig. 6. Cleaning of CuSn-400nm sensor using different techniques

Systematické hodnocení kvality vzduchu pomocí měděných čidel

Záznamníky AirCorr byly použity pro hodnocení kvality vzduchu v řadě povětšinou vnitřních prostor památkových institucí s cílem zodpovědět na otázku kladenou konzervátory a kurátory, zda jsou podmínky v daném muzeu, vitríně či archivu vhodné pro uložení předmětů kulturního dědictví. Korozní úbytek měděných čidel s tloušťkou stopy 500 nm byly sledovány pravidelně celý rok občasnými měřeními nebo průběžným monitoringem. Výsledky měření ve dvaceti muzeích, knihovnách a archivech působících ve Francii jsou uvedeny v práci [11]. Většina prostor byla vytápěna (26 vitrín, 11 výstavních místností, 15 skladů, 6 beden), v šestnácti, včetně dvou venkovních expozic, nebyly atmosférické podmínky nijak ovlivňovány.

Získané údaje o korozním úbytku měděných čidel byly interpretovány v souladu s normou ISO 11844-1 [9]. Ze 60 % byla korozivita všech prostředí ohodnocena stupněm IC1 – velmi nízká a v 5 % naopak jako velmi vysoká (IC5). Nízkou korozivitu vykazovaly dvě třetiny vyhřívaných místností a vysokou korozivitu 3 %. V polovině stálých expozic byla zjištěná korozivita velmi nízká (IC1) a u ostatních buď nízká (IC2), nebo střední (IC3).

Bylo prokázáno, že rezistometrická metoda funguje jako velmi efektivní nástroj pro hodnocení systému preventivní konzervace v archivech, knihovnách i muzeích. Umožnila srovnání podmínek v určitých prostorech a zhodnocení použitých protikorozních opatření. Nevýhodou existující normy je nutnost exponovat čidlo v daném prostředí po dobu jednoho roku. Vzhledem k citlivosti rezistometrických měření lze získat reprodukovatelné výsledky za mnohem kratší dobu. Klasifikace ISO 11844-1 byla porovnána s doporučeními Sacchi a Müllera vycházejícími z třicetidenní expozice [13]. Ve většině případů byly hodnoty srovnatelné s normou ISO.

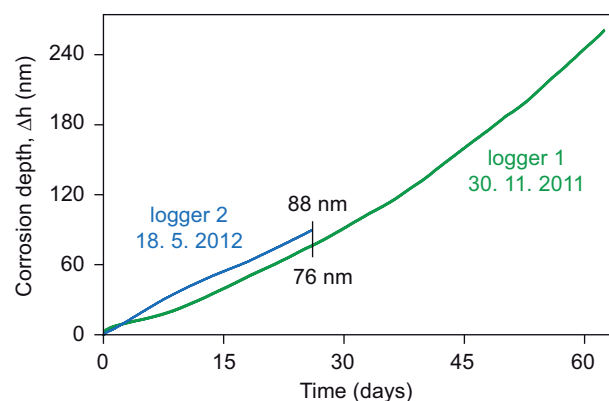
Hodnocení korozní agresivity atmosféry pomocí olověných čidel

Kvalitu vzduchu v prostředí s nízkou korozní agresivitou lze posuzovat podle reaktivity mědi [12], mědi a stříbra [13] nebo mědi, stříbra, oceli a zinku [9]. Paralelní expozice více než jednoho kovu se provádějí z důvodu rozdílné citlivosti daného kovu na přítomnost určitých znečišťujících látek. Uhlíková ocel je kupříkladu citlivá na přítomnost chloridů, stříbro na sulfan a měď na oxid siřičitý [16]. Žádný z těchto kovů však není výrazně citlivý na přítomnost karboxylových kyselin, které jsou významným polutantem v uzavřených prostorech památkových institucí. Koncentrace kyseliny octové a mravenčí uvolňované ze dřeva, lepidel a dalších

syntetických materiálů mohou sahát od zanedbatelných hodnot až po stovky či tisíce ppb [17-24] a jsou škodlivé pro papír a některé polymerní a kovové předměty. Na přítomnost karboxylových kyselin je citlivé zejména olovo.

Předměty vyrobené z olova jsou zanedbatelnou součástí muzejních sbírek. Mezi oslovenými památkovými institucemi byl velký zájem o korozní čidlo vyrobeného z olova a možnost hodnotit korozní agresivitu atmosféry znečištěné kyselinou mravenčí a octovou.

Žádná stávající norma nezohledňuje agresivitu atmosféry vůči olovu. Kinetika koroze olova v takových prostředích není detailně popsána zřejmě proto, že dostupné metody pro měření korozní rychlosti olova jsou málo citlivé. Olověná čidla se stopou o tloušťce 400 nm a 25 μm vyvinutá pro záznamníky AirCorr tak představují jedinečnou příležitost pro získání cenných informací o korozi olova a stanovení klasifikačního systému korozivity vzduchu pro tento kov. Olověná čidla byla exponována 30 a více dní na 15 místech v rámci programu testování u koncových uživatelů. Korozní agresivita prostředí v některých místech byla vůči olověným předmětům údajně vysoká a v jiných se předpokládalo, že bude nízká. Korozní rychlosti zaznamenané během prvních 30 dní expozice se velmi lišily a to v rozsahu od 0,1 do 107 nm. Příklady dvou za sebou následujících měření v Australském válečném památníku (The Australian War Memorial) ve vitrínách, kde docházelo ke korozi měděných dílů modelů lodí, jsou uvedeny v Obr. 7. Byly zaznamenány korozní úbytky 90 a 104 nm za 30 dní. Přestože je tato práce na začátku a pro stanovení klasifikačního systému olova je třeba získat podstatně víc podpůrných údajů, je v Tab. 2 uveden předběžný návrh rozdělení jednotlivých prostředí do čtyř kategorií podle korozního úbytku



Obr. 7. Korozní úbytek měřený pomocí dvou senzorů Pb-400 nm ve vitríně umístěné v Australském válečném památníku, kde docházelo ke korozi měděných dílů modelů lodí
Fig. 7. Corrosion depth measured using two Pb-400 nm sensors in a showcase of The Australian War Memorial with reported corrosion problems of lead members of a ship model

Tab. 2. Předběžný návrh klasifikace koroze olova ve vzduchu / Preliminary proposal for air corrosivity classification for lead

Class	Corrosion depth (nm/30 days)	Visual lead corrosion	Carboxylic acids
L 1 – Pure	<3	Not observable	Negligible to low (ppb to tens of ppb)
L 2 – Clean	<10	Low	
L 3 – Contaminated	<50	Visible	Elevated (100 ppb or higher)
L 4 – Polluted	≥50	High	

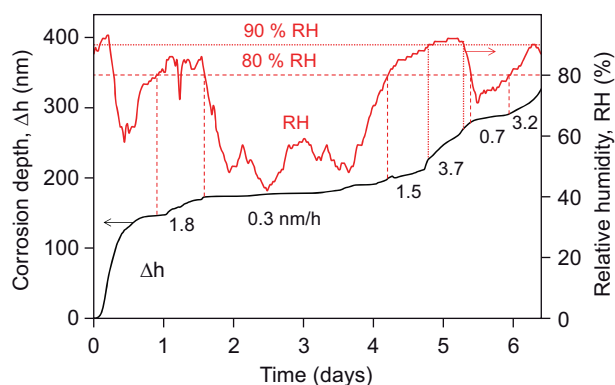
olova po třicetidenní expozici. Je pravděpodobné, že bude třeba zařadit ještě jednu třídu pro pokrytí extrémně znečištěných a agresivních prostředí.

Je zajímavé, že jakákoli klasifikace vycházející z expozice mědi nebo stříbra je pro olovené předměty naprosto nepoužitelná. V rámci několika experimentů s olovem byla paralelně exponována i stříbrná nebo měděná čidla. I v podmínkách, kdy hloubka korozního napadení olova překračovala 10 nm za 30 dní, což odpovídá třídě L3 podle návrhu v Tab. 2, pro stříbro a měď se takové prostředí pohybovalo v třídách IC 1 – velmi nízká korozivita nebo IC 2 – nízká korozivita.

Vysoká korozní agresivita v prostředí papírny

S cílem ověřit její odolnost byla metoda monitoringu kromě oboru památkové péče testována i ve vybraných vysoce zátěžových prostředích. Jako příklad je na Obr. 8 uvedeno její použití v budově kalosisu továrny na zpracování papíru a celulózy na jihu Spojených států. Mezi základní faktory korozní agresivity patří vysoká koncentrace H_2S odpovídající 100–130 ppb, vysoká vlhkost a depozice chemicky aktivního aerosolu. Za prvních 7 dní expozice byl u měděného čidla se stopou 500 nm zaznamenán korozní úbytek 340 nm (v případě stříbrného čidla Ag-500nm byl korozní úbytek 143 nm), což odpovídá korozní rychlosti mědi 19 μm za rok (pro stříbro 8 $\mu m/a$). Pokud by byla míra koroze hodnocena na základě tloušťky vznikající vrstvy korozních produktů, pak by korozní přírůstek na mědi byl 3400 nm za 30 dní, resp. 1100 nm za 30 dní na stříbre. Taková korozní agresivita se nachází mimo škálu normy ISO 11844-1 a podle ostatních norem a doporučení se zařadila do skupiny s nejvyšší úrovní korozní agresivity.

Křivka na Obr. 8 ukazuje vysokou reaktivitu měděného čidla. Korozní rychlost mědi evidentně závisela na relativní vlhkosti. Po překročení 80 % korozní rychlost významně vzrostla. Korozní rychlost dosahovala nejnižších hodnot při relativní vlhkosti okolo 50 až 60 % (0,3 nm/h). Při relativní vlhkosti nad 80 % vzrostla nad 1,5 nm/h. Maximální hodnoty 3,7 nm/h dosáhla, když relativní vlhkost překročila hodnotu 90 %.



Obr. 8. Korozní úbytek senzoru Cu-500 nm a relativní vlhkost v papírenském provozu; vodorovná přímka naznačuje hranici 80% a 90% RH; čísla u křivek korozního úbytku udávají korozní rychlost v daných úsecích v nm/h

Fig. 8. Corrosion depth on Cu-500 nm sensor and relative humidity in a sludge room in a paper mill; horizontal lines indicate 80 and 90% RH levels; numbers by the corrosion depth curve give corrosion rate in given segments in nm/hour

ZÁVĚR

Vyvinutý systém monitoringu atmosférické koroze prokázal vysokou citlivost na úrovni korozního úbytku nižší než 1 Ångström ($<10^{-10}$ m), což umožňuje korozní monitoring v reálném čase i ve vnitřních prostředích památkových institucí s nízkou korozní agresivitou. Díky rychlým odezvám lze v případě zvýšení atmosférické korozivity realizovat okamžitá opatření.

Bylo prokázáno, že tato metoda je reprodukovatelná se standardní odchylkou paralelních měření ± 20 % u kovů, které jsou v daném prostředí napadeny převážně rovnoměrnou korozi. Ve srovnání s jinými metodami zjišťujícími průměrnou hloubku korozního napadení je odezva této techniky poněkud vyšší, protože měří hloubku korozního napadení odpovídající maximálnímu úbytku plochy průřezu kovové stopy.

S cílem ukázat velký potenciál monitoringu reaktivity v reálném čase pomocí rezistometrické metody byl realizován široký testovací program v partnerských muzeích, archivech, knihovnách a dalších institucích. Vybrané příklady ukazují úspěšné použití záznamníků

AirCorr pro stanovení a srovnání kvality vzduchu ve vnitřních prostorech, hodnocení agresivity v nových budovách a skladovacích prostorech, kontrolu kvality vzduchu při přepravě a výstavách a základní výzkum optimálních konzervačních postupů. Nová čidla vyrobená z olova a některých slitin mohou přinést užitečné poznatky o korozi těchto materiálů. Byl nastíněn první návrh klasifikačního systému olova, které je citlivé na přítomnost karboxylových kyselin.

Poděkování

Autoři děkují Evropské komisi za finanční podporu v 7. rámcového programu, č. smlouvy 226539 a všem členům realizačního týmu za pomoc. Zvláštní poděkování patří muzejním odporníkům, kteří souhlasili s účastí na testovacím programu pro koncové uživatele. Jmenovitě jsou to Barbara Reeve a George Bailey z Australian War Memorial, Frédéric Leblanc, Marc Aucouturier, David Bourgarit, Manuel Leroux, Marc-André Paulin a Pascal Petit z Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France, Jim Huza z Full Circle Protection a Birgit Vinther Hansen z dánské Královské knihovny, kterým děkujeme za svolení použít údaje z jejich výzkumné práce.

LITERATURA

1. Measurement, Effect Assessment and Mitigation of Pollutant Impact on Movable Cultural Assets; Innovative Research for Market Transfer (MEMORI), 7th Framework Programme of the European Commission, Grant Agreement No. 265132, 11/2010–10/2013.
2. Automated corrosion sensors as on-line real time process control tools (CORRLOG), Co-operative Research Project, 6th Framework Programme, Contract No. 018207, 09/2005–02/2008.
3. Protection of cultural heritage by real-time corrosion monitoring (MUSECORR), Collaborative Project, 7th Framework Programme, Contract No. 226539, 06/2009–05/2012.
4. ASTM G96, *Standard Guide for On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment (Electrical and Electrochemical Methods)*, West Conshohocken, USA: ASTM International, 2008.
5. Prošek, T., Kouril, M., Hilbert, L.R., Degres, Y., Blazek, V., Thierry, D., Hansen, M. Ø., *Corrosion Engineering, Science and Technology* **2008**, 43 (2), 129.
6. Prošek, T., Thierry, D., Kouril, M., Degres, Y., Automated corrosion loggers for corrosion monitoring in the atmosphere, Proceedings of CORROSION, NACE, Paper 08296, New Orleans, USA, March 16–20, 2008.
7. Kouril, M., Prošek, T., Scheffel, B., Dubois, F., High-sensitivity electrical resistance sensors for indoor corrosion monitoring, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, sent for publication.
8. www.institut-corrosion.fr (accessed on 30/07/2012).
9. ISO 11844-1. *Corrosion of metals and alloys – classification of low corrosivity of indoor atmospheres – Part 1: Determination and estimation of indoor corrosivity*. Genève: International Organization of Standardization, 2006.
10. Campbell, W. E., Thomas, U. B., Tarnish studies. The Electrolytic Reduction Method for the Analysis of Films on Metal Surfaces, *Trans. Electrochem. Soc.* **1939**, 76, 303–328.
11. Dubus, M., Degres, Y., Prošek, T., Standardized assessment of cultural heritage environment by electrical resistance measurement, sent for publication in *Journal of Cultural Heritage*.
12. ANSI/ISA-71.04-1985, *Environmental conditions for process measurement and control systems: Airborne contaminants*, ANSI/ISA-The Instrumentation, System and Automation Society, 1986.
13. Sacchi, E., Muller, C., Air quality monitoring at historic sites – redefining an environmental classification system for gaseous pollution, American Society of Heating, Refrigerating & Air-Conditioning Engineers, Inc. Atlanta GA, USA, 2005.
14. Prošek, T., Kouril, M., Dubois, F., Scheffel, B., Dubus, M., Degres, Y., Hubert, V., Taube, M., Thierry, D., Corrosion monitoring in model indoor atmospheres polluted with organic acids using automated real time corrosion sensors, in: Proceedings of the European Workshop on Cultural Heritage Preservation, EWCHP 2011, Berlin, Germany, September 26–28, Fraunhofer IRB Verlag, 2011.
15. Prošek, T., Dubois, F., Kouril, M., Scheffel, B., Degres, Y., Jouannic, M., Taube, M., Dubus, M., Hubert, V., Thierry, D., Application of automated corrosion sensors for real-time monitoring in atmospheres polluted with organic acids, Proc. of 18th International Corrosion Congress, Paper 436, Perth, Australia, ISSN 1442-0139, November 20–24, 2011.
16. Leygraf, C., Graedel, T., *Atmospheric corrosion*, New York: Wiley – Interscience, 2000.
17. Brimblecombe, P., *Atmospheric Environment* **1990**, 24B, 1.
18. Gibson, L.T., Cooksey, B.G., Littlejohn, D., Tennent, N.H., *Analytica Chimica Acta* **1997**, 341, 11.
19. Ryhl-Svendsen, M., Glastrup, J., *Atmospheric Environment* **2002**, 36, 3909.
20. Godoi, A.F.L., Van Vaeck, L., Van Grieken, R., *Journal of Chromatography A* **2005**, 1067, 331.
21. Schieweck, A., Lohnrengel, B., Siwinski, N., Genning, C., Salthammer, T., *Atmospheric Environment* **2005**, 39, 6098.
22. Loupa, G., Charpantidou, E., Karageorgos, E., Rapsomanikis, S., *Atmospheric Environment* **2007**, 41, 9018.
23. Chiavari, C., Martini, C., Prandstraller, D., Niklasson, A., Johansson, L.-G., Svensson, J.-E., Aslund, A., Bergsten, C.J., *Corrosion Science* **2008**, 50, 2444.
24. Gibson, L.T., Watt, C.M., *Corrosion Science* **2010**, 52, 172.