Hodnocení materiálů používaných při readjustaci a ukládání daguerrotypů pomocí modifikovaného Oddyho testu

Evaluation of materials for recasing and preservation of daguerreotypes using modified Oddy test

Švadlena J.^{1,2}, Boryšková Š.²

¹ Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

² Kabinet restaurování fotografie FAMU

E-mail: jan.svadlena@vscht.cz

Významným nebezpečím pro dlouhodobé zachování historických kovových předmětů jsou nevhodné podmínky uložení a použití materiálů, které mohou být zdrojem polutantů ve vnitřních atmosférách. Materiály navržené pro použití při ochraně a uložení sbírkových předmětů je potřeba dostatečně ověřit z hlediska bezpečnosti pro chráněné předměty, než mohou být tyto materiály s jistotou doporučeny. Jednou ze základních technik používaných pro účely testování nových i ověření již používaných materiálů je tzv. Oddyho test, jehož výhody spočívají v jeho jednoduchosti na experimentální vybavení a možnosti modifikovat tuto metodu pro konkrétní použití. V této práci je uplatněna varianta Oddyho testu modifikovaná pro konkrétní případ – hodnocení materiálů, které se používají při readjustaci daguerrotypů. Vedle běžně používaného vizuálního hodnocení výsledků Oddyho testu byla pro porovnání použita i elektrochemická redukce korozních produktů na exponovaných vzorcích. Výsledky naznačují, že vliv testovaných materiálů je minoritní v porovnání s vlivem stavu povrchu daguerrotypie. Tento závěr odpovídá předpokladům bezpečnosti testovaných materiálů, které se v konzervátorské praxi používají při ochraně archivních a historických fotografických fondů.

Unsuitable storage conditions and use of materials which may be a source of pollutants in indoor environments are major threats to the long-term preservation of historic metal objects. Materials proposed for use in protecting and storage of museum or archive collections need to be sufficiently verified in terms of safety for the protected objects before these materials can be safely recommended. One of the basic techniques used for the purpose of testing of new materials (and verifying of those that are already in use) is the Oddy test whose advantages lies in its simple requirements for the experimental equipment and a possibility to modify this method for a particular use. In this work, a variant of the Oddy test was applied with a modification for a specific case – evaluation of materials used for recasing of daguerreotypes. Besides the commonly used visual assessment, electrochemical reduction of corrosion products on the exposed samples was used to compare the Oddy test results. The results indicate that the influence of the test materials is minor compared to the influence of the state of the daguerreotypes surface. This conclusion is consistent with expectations about safety of the tested materials that are used in conservation practice for the protection of archival and historical photographic collections.

ÚVOD

Pojem daguerrotypie označuje jak historickou fotografickou metodu, tak výsledné snímky touto metodou vytvořené. Jedná se o jeden z nejstarších fotografických postupů, který se výrazně lišil od pozdějších fotografických technik – obraz je tvořen částicemi amalgámu stříbra na postříbřené měděné desce a jedná se o kombinaci pozitivního a negativního obraz zároveň, v závislosti na úhlu pozorování, což s sebou nese skutečnost, že daguerrotypický snímek nelze klasickými fotografickými postupy (získání více pozitivních snímků z jednoho negativu) kopírovat a každá daguerrotypická deska je jedinečná. O to větší nebezpečí pro daguerrotypie představují různé degradační pochody ohrožující obrazovou vrstvu. Součástí daguerrotypie také bývá historická

adjustace, která podle typu může obsahovat papírové a kovové (nejčastěji mosazné) pasparty a rámečky, krycí sklo a vnější ozdobnou schránku ze dřeva nebo termoplastu [1, 2].

Mezi degradační faktory, kterým bývají daguerrotypie nejčastěji vystaveny, patří mechanické poškození (plyne z nízké mechanické odolnosti a oteruvzdornosti obrazové vrstvy), nevhodné čisticí a konzervační zásahy, poškození a degradace adjustace (například koroze krycího skla vedoucí k tvorbě alkalického roztoku na povrchu), nevyhovující podmínky uložení a polutanty stimuluje korozní poškození [1, 2]. Z hlediska korozního poškození se v případě daguerrotypů jedná především a korozi stříbra, případně podkladové mědi. Analytickými metodami byla na povrchu historických daguerrotypů prokázána přítomnost korozních produktů na bázi oxidů,

sulfidů a chloridů stříbra a mědi (AgCl , Ag_2O , Ag_2S), případně kyanidu stříbrného AgCN (daguerrotypie čištěná nevhodným postupem v kyanidové lázni) [2-4].

Pro zpomalení degradace historických předmětů při dlouhodobém uložení a zajištění jejich stability je vedle zvolení vhodného a bezpečného restaurátorského postupu a adekvátních konzervačních zásahů nutné věnovat pozornost také podmínkám uložení a vlastnostem materiálů k tomuto účelu sloužícím. Ideálním předpokladem pro dlouhodobé uložení historického předmětu je prostředí bez polutantů. Nejčastějším zdrojem plynných polutantů (například sloučeniny síry, organické kyseliny, formaldehyd aj.) ve vnitřních atmosférách bývají nevhodné materiály použité například v konstrukci depozitářů, vitrín a výstavních prostor nebo v obalových prostředcích a adjustacích. Proto je důležité a nutné ověřit vhodnost materiálů navržených pro takové ochranné účely [5, 6]. V případě konzervace a uložení daguerrotypií se také hodnotí stav a poškození původní adjustace. Pokud je původní adjustace silně poškozena nebo není zachována vůbec, často se volí readjustace daguerrotypické desky za použití současných materiálů [1, 2].

Základní, jednoduchou a přitom spolehlivou metodou pro ověření vhodnosti použití materiálů pro ochranu a uložení historických předmětů je tzv. Oddyho test (1973, The British Museum). Test využívá stříbro, měď a olovo, což jsou kovy velmi citlivé na polutanty ohrožující historické předměty ve vnitřních atmosférách, jako jsou sulfan a sloučeniny síry obecně (stříbro, měď), organické kyseliny a aldehydy (olovo) nebo sloučeniny obsahující chlór (měď). Základní uspořádání Oddyho testu představuje neprodyšně uzavřená nádoba obsahující kovové kupóny, testovaný materiál a demineralizovanou vodu zajišťující prostředí 100 % relativní vlhkost. Celé toto uspořádání je zahříváno na 60 °C po dobu 4 týdnů. Pro vyhodnocení je používáno především vizuální hodnocení stavu kovových kupónů po expozici [7, 8].

Během používání Oddyho testu bylo vyvinuto a uvedeno do praxe množství modifikací, např. pro zlepšení reprodukovatelnosti nebo zkrácení doby testování. Úpravy postupu se týkaly množství použité vody, velikosti, tloušťky a umístění kovových kupónů, případně použití méně standardních kupónů pro speciální použití (tenké deponované stříbrné vrstvy apod.) [9-11]. Zajímavou variantu pro hodnocení materiálů pro readjustace daguerrotypií nabízí použití kovového kupónu

připraveného historickým daguerrotypickým procesem, který umožňuje hodnotit dopad testovaných materiálů přímo na daguerrotypie [11]. Tento přístup byl zvolen i v této práci.

Bez ohledu na různé modifikace zůstává samotný princip Oddyho testu nadále stejný – jeho spolehlivost mj. prokázalo dlouhodobé užívání tohoto testu jak v samotném The British Museum tak i např. v J. Paul Getty Museum Los Angeles nebo v The Metropolitan Museum of Art New York [9, 12].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Pro testování vhodnosti pro účely readjustace a uložení daguerrotypií pomocí upraveného Oddyho testu byly místo stříbrných, měděných a olověných kupónů použité daguerrotypické vzorky připravené dle historického postupu.

Příprava daguerrotypických vzorků

Základem daguerrotypických vzorků byly galvanicky postříbřené (Tab. 1, tloušťka stříbrné vrstvy činila přibližně 2 μm) měděné destičky o rozměrech 50×15 mm. Stříbrný povrch těchto vzorků byl leštěn v několika krocích pro dosažení požadovaného zrcadlového lesku – nejprve byl každý vzorek leštěn na rotační zlatnické leštičce pomocí flanelového kotouče a leštící pasty (leštící pasta pro barevné kovy, na bázi Al_2O_3 a Fe_2O_3), následovalo důkladné očištění povrchu vzorku od zbytků leštící pasty vatou s etanolem a pro finální doleštění byl použit mušelinový kotouč s velmi jemným práškovým Fe_2O_3 a nakonec byl vyleštěný stříbrný povrch vzorků jemně očištěn suchou vatou (pro odstranění zbytků abraziva a případného prachu). V souladu s historickým daguerrotypickým postupem byly vzorky zcitlivovány v parách jódu po dobu 80 s do požadovaného stupně zcitlivění (kontrolováno pomocí změn barevnosti povrchu během zcitlivění). Pro expozici byl použit analogový fotoaparát na svitkový film (Flexaret Standard), doba expozice činila 8,5 min při cloně 5,6. Vzorky byly ve fotoaparátu uchyceny pomocí oboustranné lepicí pásky, jejíž zbytky byly po ustalování důkladně odstraněny etanolem. Vyvolávání obrazu probíhalo v parách rtuti po dobu 3 minut (skleněný exsikátor se rtutí zahříváno

Tab. 1. Postup stříbření vzorků pro daguerrotypický proces / *Silvering of the samples for the daguerreotype process*

	Složení lázně	Čas [s]	Proudová hustota [A dm ⁻²]
1. Aktivace	KCN o koncentraci 10 g l ⁻¹	30	–
2. Předstříbření	Kyanidová stříbrící lázeň s obsahem stříbra 2-3 g l ⁻¹	60	1-1,5
3. Stříbření	Kyanidová stříbrící lázeň s obsahem stříbra 30-40 g l ⁻¹ + přídavek K_2CO_3 na zvýšení vodivosti	180	1

na 90 °C). Po vyvolání byly vzorky „ustáleny“ (odstranění nezreagovaných halogenidů stříbra) v 5% roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ s následným opláchnutím destilovanou vodou a sušením. Vzorky (Obr. 1, 2) nebyly zlaceny.

Uvedeným postupem byly připraveny dvě série vzorků. První série vzorků byla po zhotovení daguerrotypickým procesem ponechána 4 týdny v laboratorních podmínkách (předexponování) a poté umístěna do pod-

mínek Oddyho testu, druhá série vzorků byla vystavena podmínkám Oddyho testu ihned po zhotovení.

Testované materiály

Dle užívané praxe restaurování a konzervační readjustace fotografických materiálů byly pro testování zvoleny následující materiály (Tab. 2):

Obr. 1. Daguerrotypický vzorek (pozitivní obraz)
Fig. 1. Daguerreotype sample (positive image)

Obr. 2. Daguerrotypický vzorek (negativní obraz)
Fig. 2. Daguerreotype sample (negative image)

Tab. 2. Testované materiály / Tested materials

Obchodní název	Chemické složení/specifikace	Dodavatel/výrobce	Použití
Gummed Linen Hinging tape	lepící páska z bílé lněné tkaniny s pH neutrálním lepidlem se silnou přilnavostí; lepidlo se aktivuje navlhčením; archivní kvalita	Lineco, University Products Inc.	pro uchycení uměleckých děl a tisků s větší hmotností do paspart a rámců
Self-adhesive Frame Sealing tape (white)	samolepící hliníková páska s permanentním nevysychavým akrylátovým lepidlem, archivní kvalita	Lineco, University Products Inc.	pro vytvoření bariéry od nevhodných obalových materiálů, např. dřevěných rámců
Papír na obálky (pro čtyřchlopňové obálky, skládané obálky a volné listy):	bavlněný papír s gramáží 90 g/m ² ; bez optických zjasňovačů; pH neutrální; odpovídá normě PAT test dle ANSI IT9.16	Emba spol. s r.o.	pro ukládání fotografických materiálů pro dlouhodobou archivaci
Plastazote LD45 (bílá, černá barva)	polyetylenová nestlačitelná nízkohustotní pěna; nízká hmotnost s velkou pevností; chemicky odolná, netoxická, bez zápachu a neabsorbuje vodu	Zotefoams	pro ukládání různých archiválií při potřebě uložení specifických tvarů nebo křehkého předmětu; vhodné pro dlouhodobou archivaci

Tab. 2. Testované materiály / *Tested materials*

Obchodní název	Chemické složení/specifikace	Dodavatel/výrobce	Použití
Archivní lepenka Prolux 1 (pro archivní program Fotoarchiv)	pH 8,0-9,5; tloušťka 1 mm; odpovídá normě ANSI/NISO Z39.48: 1992 a PAT testu dle ANSI IT9.16	Emba spol. s r.o.	pro ukládání obalených fotografických materiálů pro dlouhodobou archivaci
Fomapan 100 listový (různé formáty)	černobílý negativní plochý film s citlivostí 100 ASA/21°DIN, 100% polyethylentereftalátová podložka	Foma Bohemia spol. s r.o.	v restaurátorské praxi užívaný jako stabilní čirá nebo černá krycí nebo podkladová folie
Archivační papír	papír s obsahem 50 % bavlny a 50 % čisté celulózy; gramáž do 120 g/m ² , dle normy ISO 9706	DYTEC s.r.o.,	v restaurátorské praxi užívaný jako výlepový, obalový a doplňující papír; vhodné pro dlouhodobou archivaci
Melinex 401	čirá 100% polyethylentereftalátová fólie; vysoce transparentní, inertní a chemicky i rozměrově stabilní a nežloutne	DuPont Teijin Films	pro dlouhodobou ochranu archivních dokumentů, tisků, knih a listin v depozitářích nebo při vystavování; velmi dobře ochrání před prachem, špinou, otisky prstů a jiným znečištěním.
Archivní krabice Fotoarchiv	nelepená skládaná krabice s archivní lepenky Prolux 1 nebo Extracel; pH 8,0-9,5; odpovídá normě ANSI/NISO Z39.48: 1992 a PAT testu dle ANSI IT9.16	Emba spol. s r.o.	pro ukládání obalených fotografických materiálů pro dlouhodobou archivaci
Marvelseal 360 – 470 (Melinex fólie s Al vrstvou)	vrstvená hliníková folie s polyetylenovou a polypropylenovou vrstvou	různí dodavatelé	pro vytvoření bariéry od nevhodných obalových materiálů a ochranu před působením agresivních oxidačně redukčních činidel z vnějšího prostředí, vhodné pro dlouhodobou archivaci

Uspořádání Oddyho testu

Na základě předběžných zkušebních měření bylo pro Oddyho test zvoleno následující uspořádání:

- Do skleněné uzavíratelné nádoby (objem 130 ml) s polypropylenovým víčkem (Obr. 3) byly odměřeny 2 ml demineralizované vody.
- Do téže nádoby byla umístěna skleněná laboratorní kádinka (objem 25 ml, Obr. 3).
- Na dno kádinky byl vložen jeden z uvedených testovaných materiálů (vzorek materiálu velikosti přibližně 10 × 20 mm, Obr. 4).
- Do kádinky s testovaným materiálem byl umístěn připravený daguerrotypický vzorek tak, aby se nedotýkal testovaného materiálu (Obr. 4, 5). Výjimku tvořily vzorky adhesivních pásek (*Gummed linen hinging tape* a *Self-adhesive Frame Sealing tape (white)*), které byly přichyceny ze zadní strany daguerrotypického vzorku.

- Skleněné nádoby se vzorky byly důkladně uzavřeny a umístěny do sušárny s teplotou 60 °C. Zhruba po 30 minutách bylo zkontrolováno uzavření skleněných nádob, a pokud bylo potřeba, bylo polypropylenové víčko dotaženo nebo utěsněno izolační páskou.
- V těchto podmínkách byly vzorky ponechány po dobu 4 týdnů.

Do obou sérií vzorků byl přidán i slepý vzorek, který je umístěn v podmínkách Oddyho testu samostatně, bez žádného z testovaných materiálů. Slouží pro odlišení vlastní degradace daguerrotypického vzorku v těchto podmínkách (60 °C, 100 % RH) od poškození způsobeného přítomností testovaného materiálu.

Vyhodnocení

Vedle vizuálního hodnocení, které může být značně subjektivní, byla míra poškození vzorků ověřována metodou elektrochemické redukce korozních produktů, pomocí které je možné porovnat tloušťku vrstvy korozních produktů jednotlivých vzorků. Redukce probíhala

v roztoku KCl s koncentrací $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, který byl před každým měřením zbaven kyslíku probubláváním dusíkem (po dobu 1 hodiny). Pro redukci byla zvolena proudová hustota $-1,2 \text{ A m}^{-2}$. Korozní poškození jednotlivých vzorků bylo porovnáváno se slepým vzorkem. Pro ověření složení korozních produktů byl povrch analyzován v elektronovém mikroskopu pomocí prvkové EDS analýzy.

VÝSLEDKY

Korozní poškození všech vzorků bylo nerovnoměrné, lokalizované zejména v místech povrchových poruch (Obr. 6, 7) – například ve zbylých rýhách po leš-

tění. První série vzorků, která byla před expozicí ponechána 4 týdny v laboratorních podmínkách (předexpozice), vykazovala ve většině případů vyšší míru poškození (Obr. 8, 9) oproti vzorkům bez předexpozice. Příčinou může být depozice prachu na vzorcích vystavených v takto nechráněném prostředí a přirozený vznik kompaktní vrstvy korozních produktů (oxidů). I slabé znečištění a korozní poškození tedy stimuluje další degradaci daguerrotypií.

Relativní rozdíly mezi jednotlivými vzorky (v porovnání se slepým vzorkem) po expozici, plynoucí jak z výsledků redukce korozních produktů, tak vizuálního hodnocení, nesouhlasí při porovnání první (předexponované) a druhé (čistý povrch) série vzorků (Obr. 10). Zároveň také výsledky obou způsobů hodnocení

Obr. 3. Nádoba s 25 ml kádinkou
Fig. 3. Container with 25 mL beaker

Obr. 4. Umístění daguerrotypického vzorku
Fig. 4. Placement of the daguerrotype sample

Obr. 5. Nádoba se vzorkem a testovacím materiálem připravená k umístění do sušárny
Fig. 5. Container with the sample and tested material ready to be placed in the heating chamber

Obr. 6. Povrch exponovaného vzorku s lokalizovaným korozním poškozením
Fig. 6. Surface of the exposed sample with localised corrosion damage

Obr. 7. Povrch exponovaného vzorku s lokalizovaným korozním poškozením
Fig. 7. Surface of the exposed sample with localised corrosion damage

Obr. 8. Předexponovaný vzorek s větší intenzitou korozního poškození

Fig. 8. Pre-exposed sample with greater intensity of corrosion damage

Obr. 9. Okraj vzorku s kompaktnějším korozním poškozením

Fig. 9. Edge of the sample with compact corrosion damage

Obr. 10. Porovnání tloušťky vrstvy korozních produktů

Fig. 10. Comparison of thickness of the corrosion products

(vizuální hodnocení a zjištění tloušťky vrstvy korozních produktů redukcí) sobě neodpovídají, vzorky s delšími redukčními časy (odpovídá větší tloušťce vrstvy korozních produktů) nemusí na pohled vykazovat větší míru poškození (jako tomu bylo například u vzorku s fólií Melinex 401). Je to způsobeno právě nerovnoměrností a lokálním charakterem poškození, kdy může docházet k intenzivnímu koroznímu poškození v povrchových poruchách.

Intenzivnější poškození lze sledovat u vzorků s adhesivními páskami v místě kontaktu a v blízkém okolí (Obr. 9). V první sérii bylo výraznější poškození pozorováno u vzorku exponovaného s polyethylenovou pěnou plastazote, ve druhé sérii stejný materiál výrazné poškození nezpůsobil. Obdobně na tom byl vzorek exponovaný s průhlednou melinexovou fólií, který byl v první sérii vzorků bez výraznějšího poškození a ve druhé byl jeho vzhled vrstvou korozních produktů ovlivněn nejvíce.

Lokalizovaný charakter poškození neměl dle pozorování v rastrovacím elektronovém mikroskopu (Obr. 11) vliv na částice amalgámu stříbra. Z EDS analýzy korozních produktů vyplývalo, že jsou tvořeny převážně oxidy.

Obr. 11. Povrch vzorku po expozici s lokálním korozním poškozením

Fig. 11. Surface of the sample with localized corrosion damage after the exposure

ZÁVĚR

Na základě uvedených výsledků vyplývá, že stav povrchu daguerrotypií je mnohem výraznější faktor, než vliv testovaných materiálů. Uvedené materiály jsou rozšířené v restaurátorské praxi, jejich bezpečnost byla už v konkrétních praktických aplikacích ověřena a lze je použít na readjustaci historických daguerrotypií. Zvýšenou pozornost je třeba dbát při použití adhesivních pásek, jejichž kontakt s daguerrotypickou deskou může negativně ovlivnit její korozní odolnost a způsobit vyšší míru degradace. Obsah testu tak mimo jiné fakticky potvrzuje nutnost maximálně individuálního přístupu ke každé konkrétní daguerrotypii, kde mnohá poškození jsou přímým důsledkem vlastního technologického daguerrotypického postupu.

Poděkování

Tato studie vznikla na Akademii múzických umění v Praze v rámci projektu NAKI DF12P01OVV038 - „Daguerrovo rejsování světlem“ – nové metody a postupy pro ochranu, péči a zpřístupnění kulturního dědictví v daguerrotypii (2012-2015, MK0/DF) - finančně podpořeného z prostředků MK ČR v roce 2014.

LITERATURA

1. Barger, S.; White, W. B., *The Daguerreotype: Nineteenth-Century Technology and Modern Science*. Johns Hopkins University Press: 2000.
2. Švadlena, J. Daguerrotypie – první prakticky používaná fotografická technika. *Koroze a ochrana materiálu* **2014**, 58 (2), 59–64.
3. Centeno, S. A.; Meller, T.; Kennedy, N.; Wypyski, M. The daguerreotype surface as a SERS substrate: characterization of image deterioration in plates from the 19th century studio of Southworth & Hawes. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 914–921.
4. Marquis, E. A.; Chen, Y.; Kohanek, J.; Dong, Y.; Centeno, S. A. Exposing the sub-surface of historical daguerreotypes and the effects of sulfur-induced corrosion. *Corros. Sci.* **2015**, 94, 438–444.
5. Tétreault, Jean. Airborne Pollutants in Museums, Galleries, and Archives: Risk Assessment, Control Strategies, and Preservation Management. Ottawa: Canadian Conservation Institute; 2003; ISBN: 0-662-34059-0.
6. Kolektiv: Preventivní ochrana sbírkových předmětů. Národní muzeum Praha, 2001.
7. Oddy, W. A. An unsuspected danger in display. *Museum Journal*, **1973**, 73, 27–28.
8. Berger, I.; Kulhavá, B.; Šimčík, A.; Vraiová, J.; Hložek, M. Oddyho test, seznámení s tradiční metodou a získanými výsledky. In *Sborník z konference konzervátorů a restaurátorů*. 1. vyd. Brno: Technické muzeum v Brně, 2007. s. 7–11.
9. Bamberger, J. A.; Howe, E. G.; Wheeler, G. A variant Oddy test procedure for evaluating materials used in storage and display cases. *Stud. Conserv.* **1999**, 44, 86–90.
10. Robinet, L.; Thickett, D. A new methodology for accelerated corrosion testing. *Stud. Conserv.* **2003**, 48, 263–268.
11. Hodgkins, R. E.; Centeno, S. A.; Bamberger, J. A.; Tsukada, M.; Schrott, A.; Silver nanofilm sensors for assessing daguerreotype housing materials in an Oddy test setup. *e-Preservation Science* **2013**, 10, 71–76.
12. Thickett, D.; Lee, L. R. Selection of materials for the storage or display of museum objects. *The British Museum Occasional Paper* **2004**, (111).