

Vliv přítomnosti korozních produktů na korozní rychlost olova při expozici s papírovými obalovými materiály

Effect of the presence of corrosion products on the corrosion rate of lead during the exposition with paper packaging materials

Strachotová K. Ch., Kouřil M.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

E-mail: strachok@vscht.cz

Vysoká citlivost olova na organické sloučeniny je příčinou koroze historických olověných předmětů uložených v depozitářích muzeí či v archivech. Vysoká koncentrace organických sloučenin v atmosféře depozitáře je způsobena přirozenou degradací materiálů organického původu (dřevo, kůže, papír), které jsou uloženy společně s olověnými předměty nebo jsou použity jako obalové materiály pro uložení olověných předmětů. Rezistometrickou metodou byl sledován vliv charakteristik různých obalových materiálů na jejich agresivitu vůči olovu s různým stavem povrchu (čistý povrch, povrch s modelovými korozními produkty). Ze získaných výsledků vyplývá, že agresivita obalového materiálu vůči olovu nemůže být posuzována podle jednotlivých charakteristik obalového materiálu, ale je dána komplexním vlivem jeho vlastností. Přítomnost korozních produktů na povrchu olova významně zvyšuje jeho citlivost vůči organickým sloučeninám.

High sensitivity of lead to organic compounds leads to degradation of historical lead objects stored in the depositories of museums or archives. High concentration of organic compounds in the atmosphere of depositories is caused by degradation of organic materials (wood, glue, leather, paper). Organic materials are stored together with lead objects or they are used as a packaging material. This study was aimed on the influence of packaging material properties to aggressiveness towards lead with different state of surface by the resistometric method. The results showed that aggressiveness of packaging material is determined by a complex influence of material properties. The presence of corrosion products on the lead surface significantly increases its sensitivity to organic compounds.

ÚVOD

Olovo, v dnešní době skloňované zejména vinou toxicity jeho iontů, se v minulosti používalo velmi hojně. Díky svým vlastnostem (měkký, snadno tvářitelný kov s nízkou teplotou tání) se olovo užívalo již od doby bronzové a díky dobré chemické odolnosti na vzduchu se do dnešní doby dochovalo značné množství historických olověných předmětů (drobné mince, nádoby, buły, profily z vitrají, lité ornamenty, aj.) a také pozůstatky jeho užití ve stavebnictví (např. vodovodní potrubí) [1-8].

Stálost olova na vzduchu je dána vznikem vrstvy nerozpustných korozních produktů (pasivní vrstvy) [2, 3, 9-13]. První korozní produkt, který se při expozici olova v atmosféře objeví v řádu minut, je oxid olovnatý PbO, který vykazuje poměrně dobré ochranné vlastnosti, ale je rozpustný v kyselých atmosférách. Díky přítomnosti CO₂ v atmosféře pokračuje koroze na povrchu olova reakcí PbO s CO₂ rozpuštěným v povrchovém elektrolytu za vzniku termodynamicky stabilnějších korozních

produktů na bázi uhličitanů (dle pH povrchového elektrolytu může vzniknout cerusit PbCO₃, hydrocerusit Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ a plumbonakryt Pb₁₀(CO₃)₆O(OH)₆) [1, 2, 8, 10-15]. Tyto korozní produkty olova tvoří tenkou, souvislou a dobře přilnavou vrstvu nežádoucí bílo-šedé (někdy bílo-zelené) barvy.

Olovo je stále dokonce i v průmyslových atmosférách znečištěných oxidy síry a sulfanem. Ochranné korozní produkty olova na bázi uhličitanů mohou se sloučeninami síry reagovat za vzniku dalších stabilních korozních produktů jako anglesit PbSO₄, případně Pb₂SO₄(OH)₂ (při reakci s oxidy síry) nebo galenit PbS (reakce se sulfanem) [2, 10, 11, 13]. Vznik těchto ochranných vrstev na povrchu olova je časově náročnější než vznik vrstev na bázi uhličitanů [3].

Velmi nepříznivě na olovo působí znečištění atmosféry těkavými organickými látkami (Volatile Organic Compounds = VOC), případně přímý kontakt olova s materiály organického původu [1, 8, 10-12, 14-21]. Specifický typ atmosféry s VOC je typický pro depozitáře archivů a muzeí.

Zatímco olovené profily historických vitrají církevních i světských staveb, exponované v atmosféře i několik století, jsou dochovány ve velmi dobrém stavu (díky souvislému pokrytí povrchu profilu pasivní vrstvou na bázi oxidů a uhličitánů olova) historické předměty uložené v depozitářích archivů a muzeí jsou již vlivem VOC degradované. Současný fyzický stav olovených předmětů je i v rámci jednoho depozitáře různorodý a zjednodušeně by bylo možné rozdělit olovené předměty do 4 kategorií dle míry degradace:

- Mírná degradace – předměty s nerovnoměrnou vrstvou korozních produktů na max. 50% povrchu, u mincí a bul zejména na vystouplých částech reliéfu.
- Střední degradace – předměty s nerovnoměrnou vrstvou korozních produktů téměř po celém povrchu, reliéf je zcela přeměněn v korozní produkty.
- Silná degradace – souvislá vrstva korozních produktů na povrchu předmětu, některé části předmětu přeměněny v bílý prášek korozních produktů (úbytek z celkové hmotnosti max. 5 %).
- Velmi silná degradace – ztráta soudržnosti předmětu, úbytek z celkové hmotnosti předmětu vlivem korozních procesů nad 5 %.

Zdrojem těkavých organických látek v atmosféře depozitáře jsou ostatní předměty uložené v depozitáři, jejichž výrobní materiál je organického původu (např. archiválie, dřevo, olejové nebo emulzní barvy, lepidla, plasty aj.), případně obalové materiály, sloužící k bezpečnějšímu a přehlednějšímu uložení předmětů [3, 16, 17]. Mezi obalové materiály řadíme polymerní fólie a zejména papírové krabice a desky. Nejčtenější VOC uvolňované degradací papíru jsou acetaldehyd, formaldehyd, kyselina octová, kyselina mravenčí, furfural, vanilin a další heterocyklické sloučeniny [22]. Při působení organických kyselin (např. kyselina octová nebo mravenčí) na povrch olova dochází k jeho aktivní korozi a tvorbě olovnatých solí organických kyselin (např. octan olovnatý nebo mravenčan olovnatý) bez ochranného charakteru. Také korozní produkty, které již na povrchu olova existovaly, jako pasivní vrstva, ztrácí účinkem organických kyselin ochranné vlastnosti a přeměňují se na olovnaté soli organických kyselin [3, 20, 21]. Olovnaté soli organických kyselin nejsou stálé, a proto se většina z nich časem přetváří na výslednou korozní vrstvu složenou z různých forem uhličitánu olovnatého a oxidu olovnatého (nejběžněji lithargit, massicot, cerusit, hydrocerusit, hydrát oxidu octanu olovnatého a případně plumbonakryt), během tohoto děje dochází také k opětovnému uvolnění kyseliny octové [2, 11, 13]. Tyto nové rozpustné a objemné korozní produkty mají charakter bílých krust, nepřilnavých k povrchu olova a nemají tedy pro olovený povrch ochranný charakter. Kyselina octová vznikající při přeměně korozních produktů může znovu reagovat

s olovem nebo staršími korozními produkty a stává se katalyzátorem procesu aktivní koroze olova v prostředí organických kyselin. Mechanismus koroze olova v prostředí kyseliny octové:

- vznik octanu olovnatého:

$$\text{Pb} + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2 \quad [3, 9, 21]$$

$$\text{PbO} + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O} \quad [3, 9, 21]$$
- reakce octanu olovnatého se staršími korozními produkty:

$$3 \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2 \text{OH}^- + 2 \text{CO}_3^{2-} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 6 \text{CH}_3\text{COO}^- \quad [3, 9, 21]$$

$$3 \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O} \quad [12]$$
- reakce octanu olovnatého se vzdušným CO_2 :

$$3 \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow$$

$$\rightarrow \text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2 + 6 \text{CH}_3\text{COOH} \quad [21]$$

Mechanismy a účinky případného působení ostatních organických látek uvolňujících se degradací papíru na olovo nejsou prozatím lépe poznány, ale předpokládá se, že jejich působení na olovo je nepřímé. Například formaldehyd ovlivňuje proces koroze olova tím, že se oxiduje na kyselinu mravenčí, která je přímým korozním činidlem [2, 3]. Ve srovnání s jinými organickými kyselinami vykazuje při působení na olovo nejvýraznější korozivní účinky kyselina octová [13].

I přesto, že v dnešní době se plně využívá mechanismů preventivní konzervace, klimatické podmínky (vlhkost vzduchu, teplota, přítomnost polutantů) v depozitářích jsou regulovány a degradační proces předmětů uložených v depozitáři je minimalizován, auto-katalytický proces aktivní koroze olova stále způsobuje zhoršování fyzického stavu olovených předmětů kontaminovaných VOC v dřívější době.

Tvorba VOC stoupá úměrně s dobou stárnutí papíru, protože během degradace papíru dochází k uvolňování kyseliny octové, jejíž akumulace v papíře podmiňuje rychlejší degradaci tohoto papíru [22]. Dále bylo prokázáno, že emise VOC jednoho druhu papíru podmiňuje degradaci jiného druhu papíru [23]. Složení a rychlost emise VOC závisí na chemické povaze papíru, stupni a způsobu degradace. Nejvýznamnější vliv na emisi VOC má vlákninové složení daného papíru, zejména materiál použitý pro jeho výrobu. Při výrobě dřevoviny dochází k mechanickému namáhání vláken celulózy, která jsou tímto procesem poškozena a zkrácena. Na rozdíl od buničiny obsahují vlákna dřevoviny velké množství ligninu a hemicelulózy. Obě tyto složky mají amorfní charakter. Hemicelulóza se rozkládá vlivem zředěných alkálií nebo hydrolyzuje zředěnými kyselinami za tepla, k rozkladu ligninu stačí vliv teploty. Proto má největší vliv na emisi VOC z daného papíru jeho obsah ligninu. Obsah ligninu jehličnatých dřev je vyšší než u dřev listnatých. To způsobuje větší agresivitu papírů tvořených jehličnatými vlákny [22, 24-26].

Velmi významným faktorem emise organických kyselin je pH daného papíru. Při pH větším než 4,76 převládá disociovaná forma organických kyselin, která je přednostně absorbována v papíru. Při pH menším než 4,76 je nedisociovaná forma kyselin uvolňována do prostředí [22]. Kyselost papíru umocňuje použití dřevoviny pro jeho výrobu, některé typy klíždidel použité pro zlepšení mechanických vlastností (např. pryskyřičné klížení za pomoci kamence ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) používané dodnes) a v dnešní době i zhoršující se stav životního prostředí (škodlivé látky v ovzduší urychlují degradaci papíru) [27]. Kyselá a lignin obsahující papíry (samy produkují VOC) jsou přítomností VOC jen málo negativně ovlivňovány, zatímco u papírů s alkalickou rezervou se přítomnost kyselin projevuje výrazněji [22, 28]. Alkalická rezerva pomáhá v papíru vytvořit neutrální až bazické pH [29] tím, že vyvažuje kyselý vliv některých složek obsažených v papíru [30] (plnidla, klíždidla, barviva, atd.). Následně působí jako pufr neutrálního pH, neutralizuje zejména vzdušné kyselé polutanty (SO_2 , oxidy dusíku atd.), a tím zpomaluje degradaci papíru [30, 31].

Cílem této práce je přímým měřením korozní rychlosti olova sledovat agresivitu různých druhů obalových materiálů, užívaných v archivech, vůči olovu. Následně porovnáním chemických charakteristik těchto obalových materiálů (obsah sušiny, vlákninové složení, pH, alkalická rezerva, klížení) s jejich zjištěnou korozní agresivitou vůči olovu nalézt nejvýznamnější faktor jejich agresivity.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Obalové materiály

V této studii byly hodnoceny obalové materiály, které se běžně využívají k ukládání archiválií (i dokumentů s přivěšenou olovenou bulou) ve významných českých archivech: Hnědý balicí papír (50 g m^{-2}), lepenková krabice (606 g m^{-2}), lepenkové desky (184 g m^{-2}) a stříhový papír (11 g m^{-2}).

Pro charakterizaci použitých obalových materiálů a modelových vzorků byly podle normovaných podmínek stanoveny jejich chemické vlastnosti (stanovení vlákninového složení (ČSN ISO 9184 [32]), stanovení pH vodného výluhu (ČSN ISO 6588 [33]), stanovení alkalické rezervy (ČSN ISO 10716 [34]) a stanovení obsahu sušiny (ČSN ISO 638 [35])), které poskytují nejen informaci o použitém obalovém materiálu, ale zároveň i souvisí s jeho korozním vlivem na olovo.

Olovené vzorky a senzory

Pro sledování změn na povrchu exponovaného olova pomocí analytických metod byly použity olovené vzorky (99,9 % Pb) o rozměrech $2 \times 2 \times 0,3 \text{ cm}$. Tyto vzorky byly ošetřeny a exponovány stejným postupem

jako rezistometrické olovené senzory. Rezistometrické senzory s olovenou fólií (97 % Pb) od Goodfellow stanovaly korozní rychlost olova na základě změny tloušťky olovené fólie senzoru během expozice. Počáteční tloušťka olovené fólie senzoru byla $25 \mu\text{m}$.

Olovené vzorky a senzory byly obroušeny brusnou vatou Scotch-Brite CF-HP (3M), takto připravený povrch olova se dále označuje jako čistý olovený povrch. U většiny vzorků a senzorů byly po obroušení uměle vytvářeny modelové korozní produkty. Korozní produkty byly modelovány za teploty $50 \text{ }^\circ\text{C}$ nátěrem vzorků a senzorů třemi typy roztoků alkalických solí: roztok Na_2S o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ působil 36 hodin, roztok Na_2CO_3 o koncentraci 1 mol.l^{-1} působil 23 hodin a směsný roztok $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ s $1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ (objemově 1:1) působil 2,5 hodiny. Po vytvoření anorganických korozních produktů na povrchu olova byl zbylý roztok opláchnut destilovanou vodou a povrch byl osušen.

Rezistometrické měření

Rezistometrické olovené senzory byly připojeny k ústředně Keithley Series 3706 se systémem Switch/multimeter s 3722 dual 1×48 multilexerem. Korozní rychlost (v_k) exponovaného olova byla stanovena jako hodnota směrnice přímky lineární regrese závislosti



Obr. 1. Uzavřená skleněná nádobka s ampulkou naplněnou roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, oloveným kupónem a oloveným rezistometrickým senzorem

Fig. 1. Closed glass vial with an ampoule filled with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution, lead sample and lead resistometric sensor

úbytku tloušťky olověné stopy (Δh) během expozice (t): $v_k = \Delta h/t$. Úbytek tloušťky olověné stopy (Δh) lze stanovit v závislosti na změnách elektrického odporu referenční a měrné části senzoru: $\Delta h = h_0 \cdot [1 - (R_R/R_M \cdot R_{M0}/R_{R0})]$, kde h_0 je počáteční tloušťka kovové stopy, R_{M0} je po-

čáteční elektrický odpor měrné části, R_{R0} je počáteční elektrický odpor referenční části, R_M je aktuální elektrický odpor měrné části a R_R je aktuální elektrický odpor referenční části.



Obr. 2. Uzavřená skleněná nádobka s ampulkou naplněnou roztokem $(NH_4)_2SO_4$, olověným kupónem a olověným rezistometrickým senzorem převrstvenými nastříhaným obalovým materiálem

Fig. 2. Closed glass vial with an ampoule filled with $(NH_4)_2SO_4$ solution, lead sample, lead resistometric sensor and packaging material



Obr. 3. Uspořádání skleněných nádobek v termostatické lázni během rezistometrického měření za podmínek Oddy testu při 50 °C a 80 % relativní vlhkosti

Fig. 3. Arrangement of glass vials in a thermostatic bath during the resistometric measurements (50 °C and 80 % of relative humidity)

Podmínky expozice

Uspořádání a podmínky expozice olověných vzorků a senzorů při rezistometrickém měření vychází z uspořádání a podmínek expozice Oddy testu navrženého pro kvalitativní monitoring korozní agresivity vnitřních polutantů v British Museum [36]. Do skleněných uzavíratelných nádobek o objemu 130 ml byly vloženy olověné kupóny a senzory s různým stavem povrchu (s čistým olověným povrchem nebo s uměle vytvořenými modelovými korozními produkty). Korozní produkty byly modelovány pomocí roztoků Na_2S , Na_2CO_3 a směsného roztoku $Na_2S + Na_2CO_3$. Po uplynutí doby působení daného roztoku byl povrch vzorku a senzoru omyt destilovanou vodou a do uzavíratelných nádobek byly přidány ampulky se skelnou vatou nasáklou nasyceným roztokem $(NH_4)_2SO_4$ zajišťujícím 80 % relativní vlhkost (RV). Obalové materiály (nastříhané na obdélníčky velikosti cca 1×2 cm) o hmotnosti cca 4,65 g byly do expozice přidány 60 dní po vytvoření definované vlhkosti. Expozice probíhala ve vodní lázni MEMMERT termostatované na 50 °C.

Analytické metody

Korozní produkty na olověných vzorcích po expozici s obalovými materiály byly identifikovány pomocí XRD analýzy (difraktometr Bruker AXS D8 s Cu lampou, vyhodnocení spekter softwarem BRUKER EVA) a IČ spektroskopie (FT-IR spektrometr NICOLET NEXUS se softwarem OMNIC PICTA a OMNIC SPECTA).

Tab. 1. Vlákniňové složení hodnocených obalových materiálů / Fiber composition of the evaluated packaging material

Druh obalového materiálu	Vlákniňové složení
Lepková krabice	Směs dřevoviny a buničiny Jehličnatá vlákna Nejvyšší obsah ligninu
Lepkové desky	Směs dřevoviny a buničiny Jehličnatá vlákna Vysoký obsah ligninu
Stříhový papír	Buničina Listnatá vlákna Bez ligninu
Hnědý balicí papír	Směs dřevoviny s malým podílem buničiny Jehličnatá a listnatá vlákna Nízký obsah ligninu

Tab. 2. Chemické charakteristiky hodnocených obalových materiálů / *Chemical characteristics of the evaluated packaging material*

Druh obalového materiálu	Lepková krabice	Lepkové desky	Stříhový papír	Hnědý balicí papír
Obsah sušiny (%)	94,9	95,6	95,8	95,0
pH teplého výluhu	6,1	4,8	8,5	8,0
pH studeného výluhu	6,2	4,9	8,9	8,3
Alkalická rezerva (mol kg ⁻¹)	–	–	2,0	1,7
Alkalická rezerva (% CaCO ₃)	–	–	10,4	8,4

VÝSLEDKY

Charakterizace obalových materiálů

Podle vlákninového složení (Tab. 1) by se jako nejagresivnější obalové materiály měly projevit lepenkové desky a lepenková krabice, které ve své struktuře obsahují nejvíce ligninu. Hnědý balicí papír, který je směsí dřevoviny a buničiny, bude díky nízkému obsahu ligninu ve struktuře tvořen převážně listnatými vlákny. Nejméně agresivním obalovým materiálem by dle vlákninového složení měl být stříhový papír.

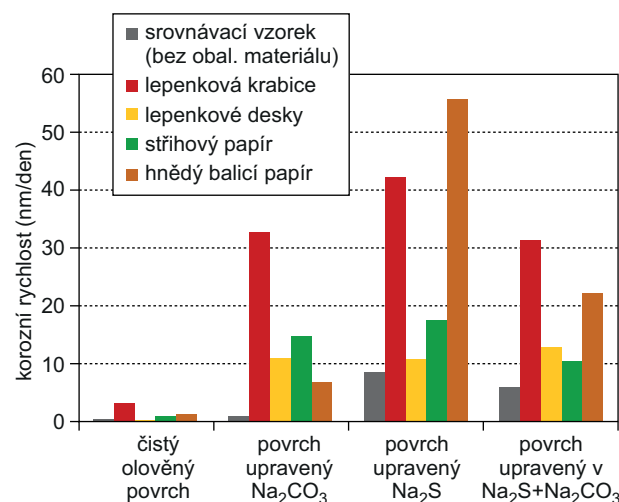
Lepkové desky a lepenková krabice jsou klíčovými papíry, což by mělo také zvyšovat jejich agresivitu. Stříhový papír byl bělen.

Stanovení dalších charakteristik obalových materiálů je uvedeno v Tabulce 2. Podle stanoveného obsahu sušiny by lepenková krabice a hnědý balicí papír měly být obalové materiály, které při zvýšené teplotě do okolní atmosféry uvolňují svou degradaci největší podíl těkavých organických sloučenin. Podle hodnot alkalické rezervy, potažmo hodnot pH, by se jako nejméně agresivní obalové materiály měly jevit stříhový papír a hnědý balicí papír, protože mají největší schopnost vázat uvolňující se organické kyseliny alkalickým podílem ve své struktuře. Naopak by dle hodnot pH nejagresivnějším obalovým materiálem měly být lepenkové desky.

Porovnání agresivity obalových materiálů vůči olovu s korozními produkty

Hodnoty korozní rychlosti olova v přítomnosti obalových materiálů prezentované v Tab. 2 a na Obr. 4 jsou průměrnou hodnotou korozní rychlosti z posledních 24 hodin expozice s obalovými materiály (čistý olovený povrch exponován s obalovými materiály 123 hodin, povrch upravený v Na₂CO₃ 45 hodin, povrch upravený v Na₂S 97 hodin a povrch upravený směsným roztokem Na₂S + Na₂CO₃ 152 hodin). Přítomnost korozních produktů na povrchu olova výrazně zvyšuje jeho citlivost vůči látkám uvolňujícím se degradací obalových materiálů. Korozní rychlost olova s upraveným povrchem naměřená při jeho expozici s obalovými materiály je řádově vyšší než korozní rychlost olova se stejně upraveným povrchem naměřená v expozici bez obalových materiálů. Senzory s čistým oloveným povrchem

nevykazují významné hodnoty korozní rychlosti ani při expozici s obalovými materiály. Pro všechny typy oloveného povrchu se jako velmi agresivní obalový materiál ukazuje lepenková krabice, která byla jako velmi agresivní materiál vyhodnocena již při posuzování chemických charakteristik hodnocených obalových materiálů. Podezření na agresivitu hnědého balicího papíru vyvolanou vysokým pH se potvrdilo u senzorů ošetřených v roztocích Na₂S a Na₂S + Na₂CO₃. Pro olovený povrch upravený v Na₂CO₃ se jako nejagresivnější prostředí ukázalo prostředí s lepenkovou krabicí. Dále se ukazuje, že pro olovo s povrchem upraveným v Na₂CO₃ je přítomnost lepenkových desek a stříhového papíru nebezpečnější než pro olovo s úpravou v ostatních roztocích. Pro povrch upravený v Na₂S bylo nejagresivnější prostředí s hnědým balicím papírem a s lepenkovou krabicí. Tyto obalové materiály se u olova s takto upraveným povrchem projeví výrazně agresivněji než u olova s jinak ošetřeným povrchem. U povrchu upraveného ve směsném roztoku došlo k vyvážení účinku korozních produktů na povrchu olova, hodnoty korozní rychlosti olova ošetřeného směsným



Obr. 4. Porovnání agresivity obalových materiálů vůči olovu s korozními produkty za podmínek Oddy testu (50 °C a 80 % RV)

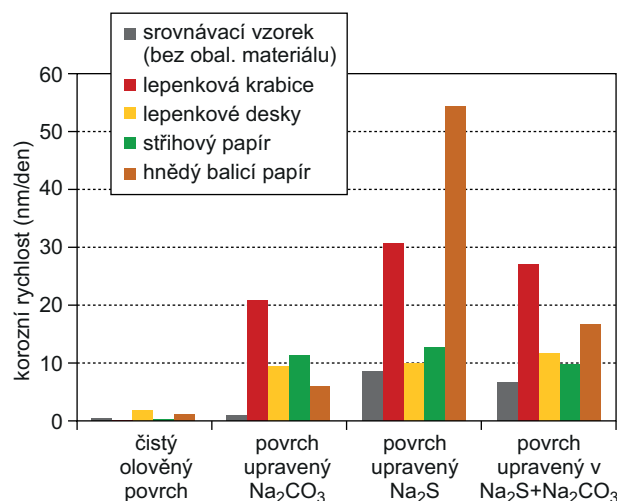
Fig. 4. Comparison of aggressiveness of the packaging materials to lead with different state of surface during the Oddy test (50 °C and 80 % RH)

roztokem pro přítomnost lepenkové krabice a hnědého balicího papíru leží mezi srovnatelnými hodnotami korozní rychlosti pro olovo ošetřené v jednotlivých roztocích (Na_2S nebo Na_2CO_3). U povrchu upraveného ve smíšeném roztoku se jako nejagresivnější prostředí opět ukázalo prostředí s lepenkovou krabicí.

Porovnání agresivity atmosféry po expozici obalových materiálů vůči olovu s korozními produkty

Hodnoty korozní rychlosti olova po vyjmutí obalových materiálů prezentované v Tab. 3 a na Obr. 5 jsou průměrnou hodnotou korozní rychlosti z posledních 24 hodin expozice (čistý olověný povrch exponován po odebrání obalových materiálů ještě 118 hodin, povrch upravený v Na_2CO_3 135 hodin, povrch upravený v Na_2S 97 hodin a povrch upravený smíšeným roztokem Na_2CO_3 s Na_2S 152 hodin). Hodnoty korozní rychlosti olova při expozici s obalovými materiály, prezentované na Obr. 4, jsou v souladu s hodnotami korozní rychlosti olova v expozici po odebrání obalových materiálů prezentovanými na Obr. 5. Pokles hodnot korozní rychlosti olova po odebrání agresivního média se nejvíce projevil u lepenkové krabice, i přesto zůstává atmosféra vytvořená při expozici s lepenkovou krabicí vůči olovu s různě ošetřeným povrchem vysoce agresivní. Po odebrání hnědého balicího papíru a lepenkových desek

z expozice nedošlo k výraznému snížení hodnot korozní rychlosti olova, atmosféra vytvořená při expozici s těmito obalovými materiály má tedy dlouhodoběji agresivní charakter (zejména hnědý balicí papír).



Obr. 5. Porovnání agresivity atmosféry po expozici obalových materiálů vůči olovu s korozními produkty za podmínek Oddy testu (50°C a 80 % RV)

Fig. 5. Comparison of aggressiveness of the atmosphere after removal of the packaging materials to lead with different state of surface during the Oddy test (50 °C and 80 % RH)

Tab. 3. Průměrná hodnota korozní rychlosti (v_{kor}) z posledních 24 h expozice olova s různým stavem povrchu s obalovými materiály / Average of the corrosion rate of lead with different state of surface (v_{kor}) from last 24 hours of exposure with packaging materials

	v_{kor} [nm den ⁻¹]			
	Čistý olověný povrch	Povrch upravený v Na_2CO_3	Povrch upravený v Na_2S	Povrch upravený v $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
Srovnávací vzorek	0,4	1,0	8,5	6,6
Lepenková krabice	3,2	32,8	42,5	31,5
Lepenkové desky	0,0	11,1	10,7	13,0
Stříhový papír	0,9	14,8	17,7	10,5
Hnědý balicí papír	1,4	6,9	56,0	22,3

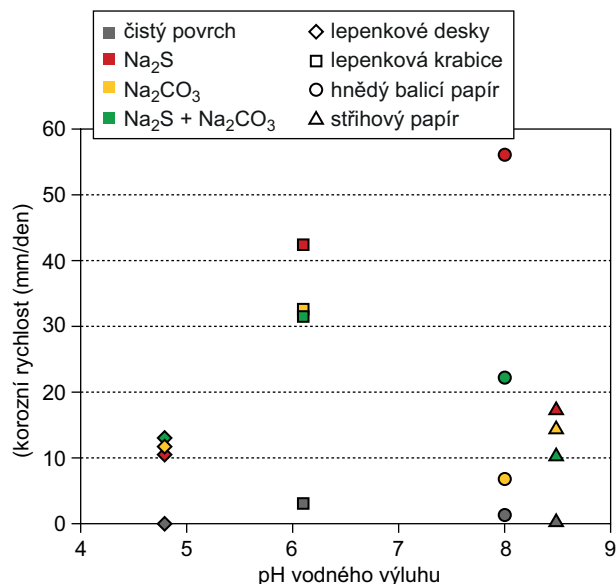
Tab. 4. Průměrná hodnota korozní rychlosti (v_{kor}) z posledních 24 h expozice olova s různým stavem povrchu po odejmutí obalových materiálů / Average of the corrosion rate of lead with different state of surface (v_{kor}) from last 24 hours of exposure after removal of the packaging materials

	v_{kor} [nm den ⁻¹]			
	Čistý olověný povrch	Povrch upravený v Na_2CO_3	Povrch upravený v Na_2S	Povrch upravený v $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
Srovnávací vzorek	0,6	1,0	6,6	5,6
Lepenková krabice	0,0	20,7	30,7	27,1
Lepenkové desky	1,9	9,5	10,1	11,7
Stříhový papír	0,0	11,5	12,7	9,6
Hnědý balicí papír	1,0	5,9	54,4	16,7

Vliv jednotlivých charakteristik obalových materiálů na jejich agresivitu vůči olovu

Při hodnocení agresivity obalových materiálů vůči olovu by se jako dominantní charakteristiky těchto materiálů měly projevit jejich pH a obsah ligninu.

Obr. 6 prezentuje vliv pH obalového materiálu na korozní rychlost olova s různou úpravou povrchu. U všech olověných vzorků (s různým stavem povrchu) je viditelná podobnost: v kyselé oblasti pH roste korozní rychlost olova s rostoucím pH obalového materiálu exponovaného s olovem. V alkalické oblasti pH korozní rychlost olova s rostoucím pH exponovaného obalového materiálu buď klesá (při ošetření povrchu olova v roztoku Na_2S nebo ve směsném roztoku $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) nebo roste (při ošetření povrchu olova v roztoku Na_2CO_3). Nejvyšší hodnoty korozní rychlosti olova jsou u jednotlivých stavů olověného povrchu téměř vždy pozorovatelné při expozici s lepenkovou krabicí o hodnotě pH vodného výluhu 6,1. Výjimkou je olovo s povrchem ošetřeným v roztoku Na_2S , kdy bylo nejvyšší hodnoty korozní rychlosti dosaženo při expozici s hnědým balicím papírem o hodnotě pH vodného výluhu 8. Nejvyšší hodnoty korozní rychlosti olova byly tedy naměřeny při hodnotách pH blízkých neutrální

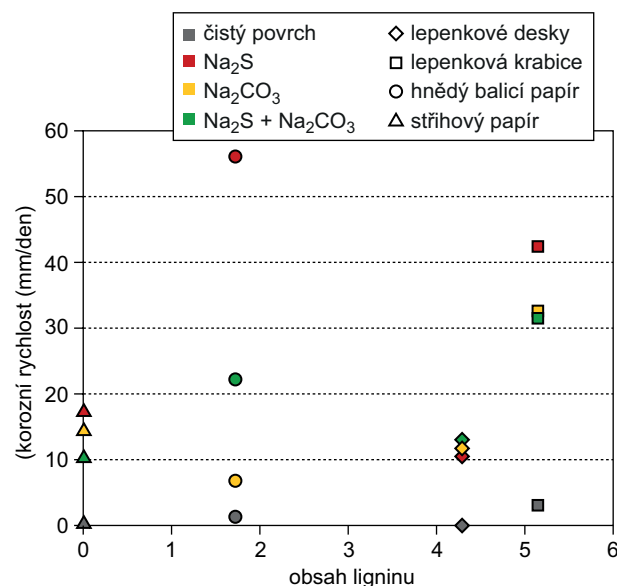


Obr. 6. Závislost korozní rychlosti olova s různým stavem povrchu (čistý povrch, povrch ošetřený roztokem Na_2CO_3 , Na_2S nebo směsným roztokem $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) na pH vodného výluhu obalových materiálů za podmínek Oddy testu (50°C a $80\% \text{RH}$)

Fig. 6. Dependence of the corrosion rate of lead with different state of surface (clean lead surface, lead surface treated with Na_2CO_3 , Na_2S or $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ solution) to pH of aqueous extract of packaging materials under conditions of Oddy test (50°C and $80\% \text{RH}$)

hodnotě pH. Tyto výsledky jasně ukazují, že sama hodnota pH obalového materiálu nemůže mít přímý vliv na korozí olova exponovaného s daným obalovým materiálem.

Obr. 7 prezentuje vliv obsahu ligninu ve struktuře obalového materiálu na korozní agresivitu obalového materiálu vůči olovu s různým stavem olověného povrchu. U olova ošetřeného v roztoku Na_2S se vliv obsahu ligninu v obalovém materiálu na korozní rychlost přímo neprojevil. Pro olovo s povrchem ošetřeným v roztoku Na_2CO_3 nebo ve směsném roztoku $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ je viditelný trend zvyšující se korozní rychlosti olova s rostoucím obsahem ligninu ve struktuře obalového materiálu exponovaného s olovem, k vychýlení se z tohoto trendu dochází u olova s povrchem ošetřeným v roztoku Na_2CO_3 u stříhového papíru a pro olovo ošetřené ve směsném roztoku $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ u lepenkových desek. Ani samotný obsah ligninu ve struktuře obalového materiálu nemá přímý vliv na korozí olova exponovaného s daným obalovým materiálem.



Obr. 7. Závislost korozní rychlosti olova s různým stavem povrchu (čistý povrch, povrch ošetřený roztokem Na_2CO_3 , Na_2S nebo směsným roztokem $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) na obsahu ligninu ve struktuře obalových materiálů (0 – bez ligninu, 1 – nepatrný, 2 – malý, 3 – střední, 4 – zvýšený, 5 – vysoký a 6 – nejvyšší obsah ligninu ze studovaných obalových materiálů) za podmínek Oddy testu (50°C a $80\% \text{RH}$)

Fig. 7. Dependence of the corrosion rate of lead with different state of surface (clean lead surface, lead surface treated with Na_2CO_3 , Na_2S or $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ solution) on lignin content in packaging material structure (0 – without lignin, 1 – insignificantly, 2 – weakly, 3 – medium, 4 – considerably, 5 – extensively, 6 – maximum lignin content from studied packaging materials) under conditions of Oddy test (50°C and $80\% \text{RH}$)

Hodnocení povrchu olověných vzorků

Pomocí XRD analýzy byly na povrchu vzorků ošetřených v roztoku Na_2S o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ velmi silně identifikovány $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$, $\alpha\text{-PbO}$ a u některých vzorků i $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_3\text{O}(\text{OH})_2$, dále byl slabě identifikován $\text{Pb}_3\text{SO}_4\text{O}_4$ a $\beta\text{-PbO}$ a v náznaku se objevil $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$. Na povrchu vzorků ošetřených roztokem Na_2CO_3 o koncentraci 1 mol/l a po expozici s obalovými materiály byl identifikován $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ a v náznaku $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$. Povrch vzorků ošetřených směsným roztokem $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ byl velmi slabě pokryt $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$, PbSO_4 a $\alpha\text{-PbO}$, v náznaku byl zachycen $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$.

Na povrchu vzorků s čistým povrchem byla pomocí FT-IR analýzy potvrzena přítomnost organických látek. U vzorků olova s různými korozními produkty bylo luminescencí $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ znemožněno identifikovat jiné sloučeniny přítomné na povrchu vzorků.

DISKUSE

Za nejvýznamnější prvek agresivity obalových materiálů bývá považován lignin, k jehož rozkladu stačí pouze zvýšená teplota. Další faktor urychlující rozklad ligninu je bazické pH. Ve všech případech, kdy je papír kyselý, dochází k hydrolyze glykosidické vazby celulózy (hemicelulózy). Přednostně dochází ke kyselé hydrolyze u hemicelulózy díky jejímu amorfnímu charakteru. Méně odolná hydrolyze je celulóza připravená chemickým zpracováním dřeva. Hlavním zdrojem kyselosti papíru jsou kamenec nebo síran hlinitý, používané ke klížení papíru. Kamenec nebo síran hlinitý ve vlhkém prostředí hydrolyzují za vzniku kyseliny sírové. Dalším zdrojem kyselosti papíru mohou být látky, které v něm zůstávají po delignifikaci nebo po bělení. Při vysokém pH také dochází k hydrolyze glykosidické vazby.

Podmínky expozice (50°C a 80% relativní vlhkosti) byly zvoleny tak, aby se urychlil degradační proces v obalovém materiálu a zároveň se projevíly různorodé mechanismy degradace (rozklad ligninu, hemicelulózy a částečně i celulózy) v závislosti na složení a pH obalového materiálu.

Při teoretickém hodnocení společného vlivu charakteristik obalových materiálů (vlákninové složení, pH/alkalická rezerva, klížení a obsah sušiny) na korozní rychlost olova by se ze zkoumaných obalových materiálů měly nejagresivněji projevit lepenkové desky, lepenková krabice a hnědý balicí papír. Lepenkové desky a lepenková krabice jsou klížené, mají podobné vlákninové složení s vysokým obsahem ligninu v jehličnatých vlákních a $\text{pH} > 7$. Hnědý balicí papír má nízký obsah ligninu ve vlákních, nízký obsah sušiny a $\text{pH} 8$, které může urychlovat rozklad obsaženého ligninu. Nejméně agresivním obalovým materiálem by měl být stříhový

papír díky dokonalé delignifikaci buničiny a vysokému obsahu alkalické rezervy.

Z naměřených hodnot korozních rychlostí olova s různým stavem povrchu, prezentovaných v Obr. 4 a Obr. 5 se potvrzuje teoretický předpoklad vysoké agresivity lepenkové krabice a hnědého balicího papíru vůči olovu, ačkoli se ukazuje, že agresivita obalového materiálu vůči olovu nemůže být obecně stanovena pouze podle jeho chemických charakteristik. Podle sledovaných charakteristik obalových materiálů (vlákninové složení, pH, klížení) by se lepenkové desky a lepenková krabice měly jevit vůči olovu jako podobně agresivní, ale zatímco lepenková krabice se ve všech případech projeví jako vysoce agresivní obalový materiál, lepenkové desky se ukazují jako výrazně méně agresivní (v některých případech nejméně ze všech studovaných obalových materiálů). Rozdíl v poměru dřevoviny a buničiny nebo jehličnatých a listnatých vláken ve složení lepenkové krabice a lepenkových desek není výrazný, obsah sušiny je také velmi podobný a dle hodnot pH jsou lepenkové desky dokonce kyslejší. Lepenková krabice oproti lepenkovým deskám obsahuje ve svých vlákních více ligninu, ale na Obr. 4 můžeme vidět, že i stříhový papír a hnědý balicí papír, které lignin neobsahují nebo ho obsahují jen velmi málo, se vůči olovu projevují agresivněji než lepenkové desky. Výrazný rozdíl mezi lepenkovou krabicí a lepenkovými deskami je ve finální úpravě těchto obalových materiálů, jednotlivé díly lepenkové krabice byly spojeny kovovými sponami, zatímco lepenkové desky byly lepeny. Přestože vzorky obalových materiálů nebyly odebrány z míst spojů, přítomnost lepidla na obalovém materiálu se mohla během expozice projevit.

Výrazný vliv na korozní rychlost olova má stav povrchu olova (přítomnost různých korozních produktů). Na Obr. 4 lze pozorovat, že u jednotlivých obalových materiálů se jejich agresivita vůči olovu mění v závislosti na způsobu ošetření povrchu olova. Nejlépe pozorovatelné to je u hnědého balicího papíru, který se pro olovo s povrchem ošetřeným v Na_2CO_3 jeví jako nejméně agresivní a naopak pro olovo s povrchem ošetřeným v roztoku Na_2S se jeví jako nejagresivnější obalový materiál.

Přímý vliv některé z charakteristik obalových materiálů na korozní agresivitu vůči olovu s různým stavem povrchu nebyl prokázán. Korozní rychlost olova v přítomnosti obalových materiálů je nejspíše ovlivněna komplexem vlastností těchto obalových materiálů. V závislosti na složení vrstvy korozních produktů se projevuje selektivní citlivost olova vůči jednotlivým charakteristikám obalových materiálů. Vliv obsahu ligninu v obalovém materiálu se na korozní rychlosti olova nejvíce projevil u olova ošetřeného v roztocích obsahujících Na_2CO_3 (roztok Na_2CO_3 a směsný roztok $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$). Vliv pH obalového materiálu na korozní rychlost olova exponovaného s obalovými materiály byl

nejlépe pozorovatelný u olova s povrchem ošetřeným v roztocích obsahujících Na₂S (roztok Na₂S a směsný roztok Na₂S + Na₂CO₃), u takto ošetřeného povrchu olova byla XRD analýzou v slabé míře zjištěna přítomnost korozních produktů na bázi síranu olovnatého.

ZÁVĚR

Paralelní expozice různých druhů obalových materiálů na různých stavech olověného povrchu ukázala, že agresivita obalových materiálů je komplexní záležitostí jejich vlastností a nelze určit vlastnost, která by na agresivitu obalových materiálů vůči olovu měla nejvýraznější vliv. Degradční procesy v obalových materiálech probíhají různými mechanismy a jednotlivé mechanismy se uplatňují v různé míře v závislosti na podmínkách expozice (přítomnost korozních produktů na povrchu olova, teplota a relativní vlhkost, charakter obalového materiálu). Složení vrstvy korozních produktů na povrchu olova se ukázalo jako významný faktor citlivosti olova vůči organickým látkám.

Rezistometrická metoda s využitím olověných rezistometrických čidel je vhodnou technikou pro posuzování agresivity materiálů, které mohou ovlivnit složení atmosféry v okolí historických předmětů z olova.

Poděkování

Autoři děkují Ministerstvu kultury ČR za podporu v rámci programu NAKI II (No. DG16P02R040).

REFERENCE

- Schotte, B. A Study of electrolytic reduction of corroded lead objects and application, characterization and testing of a protective lead carboxylate coating. Disertační práce, Universiteit Gent: Faculty of Science, 2007.
- Selwyn, L.; et al. Lead (Pb). In *Metals and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional*. 1st ed.; Canadian Conservation Institute: Canada, 2004; pp 115–123. ISBN 0-662-37984-5.
- Kolektiv autorů. Konzervování a restaurování olova a jeho slitin. In *Konzervování a restaurování kovů*. 1st ed.; Technické muzeum v Brně: Brno, 2011; pp 526–544. ISBN 978-80-86413-70-9
- Costa, V. Electrochemistry as a conservation tool: an overview. In *Conservation Science 2002*, Conservation Science 2002, Edinburgh, May 22–24, 2002; Townsend, J. H., Eremin, K., Adriaens, A., Eds.; Archetype Publications: London, 2003; pp 88–95.
- Jareš, V. Metalografie neželezných kovů. 1st ed.; Nakladatelství ČSAV: Praha, 1950; pp 348, 349, 354, 355.
- Vojtěch, D. Olovo a jeho slitiny. In *Materiály a jejich mezní stavy*. 1st ed.; VŠCHT: Praha, 2010; pp 35–36. ISBN 978-80-7080-741-5.
- Kratochvíl, B.; Švorčík, V.; Vojtěch, D. Slitiny neželezných kovů. In *Úvod do studia materiálů*. 1st ed.; VŠCHT Praha, 2005; pp 164–165. ISBN 80-7080-568-4.
- Costa, V.; Urban, F. Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation. *Reviews in Conservation* **2005**, *6*, 48–62.
- Schotte, B.; Adriaens, A. The treatment of corroded lead artefacts. *Studies in Conservation* **2006**, *51*, 1–8.
- Lyon, S. B. Corrosion of Lead and its Alloys. *Corrosion and Protection Center*. University of Manchester: Manchester, **2010**.
- Leygraf, C.; Graedel, T. E. Atmospheric Corrosion of Lead. In *Atmospheric Corrosion*, 1st ed.; Canada, 2000; pp 295–304. ISBN 0-471-37219-6.
- Niklasson, A.; Johansson, L.; Svensson, J. The influence of relative humidity and temperature on the acetic acid vapour-induced atmospheric corrosion of lead. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 3031–3037.
- Ryhl-Svendsen, M. Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupons as dosimeters. *Journal of Cultural Heritage* **2008**, *9*, 285–293.
- Angelini, E.; Grassini, S. Underwater corrosion of metallic heritage artefacts. In *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, 1st ed.; Woodhead Publishing Limited: Oxford, 2013; pp 236–259.
- Grayburn, R.; et al. Time-lapse synchrotron X-ray diffraction to monitor conservation coatings for heritage lead in atmospheres polluted with oak-emitted volatile organic compounds. *Corros. Sci.* **2014**, *82*, 280–289.
- Sastri, V. S. Vapor phase corrosion inhibitors. In *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, 1st ed.; John Wiley and Sons Ltd: Chichester, 1998, pp 787–822.
- Guidelines for the Storage and Display of Archaeological Metalwork* [Online]. English heritage, 2013, pp 12–13. Available from: <http://www.english-heritage.org.uk/content/learn/conservation/2543455/2543024/guidelines-for-the-storage-and-display-of-archaeological-metalwork.pdf>.
- Gibson, L. T.; Watt, C. M. Acetic and formic acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments. *Corrosion Science* **2010**, *52*, 172–178.
- Coles, E. L.; Gibson J. G.; Hinde, R. M. The corrosion of lead by dilute aqueous organic acids, *J. appl. Chem.* **1958**, 341–348.
- Schotte, B.; Adriaens, A. The treatment of corroded lead artefacts. *Studies in Conservation* **2006**, *51*, 1–8.
- Turgoose, S. The corrosion of lead and tin: before and after excavation. In *Lead and Tin Studies in Conservation and Technology*, United Kingdom Institute for Conservation: London, 1985, pp 15–23.
- Ramalho, O.; Dupont, A.; Egasse, C.; Lattuati-Derieux, A. Emission rates of volatile organic compounds from paper. *e-Preservation Science* [Online] **2009**, *6*, 53–59. <http://www.morana-rtd.com/e-preservation-science/2009/Ramalho-02-06-2008.pdf>.
- Strlič, M.; Cigic, I. K.; Možir, A.; Bruin, G.; Kolar, J.; Cassar, M. The effect of volatile organic compounds and hypoxia on paper degradation. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 608–615.
- Đurovič, M.; et al. *Restaurování a konzervování archiválií a knih*, 1st ed.; Paseka: Praha, 2002. ISBN 80-7185-383-6.

25. Vávrová, P. Korozní degradace papíru. Korozní degradace materiálu. http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_3.pdf (accessed Jan 02, 2014).
26. Ďurovič, M. Vlastnosti papíru a jeho degradace. http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_vlastnosti_papiru/teorie.htm (accessed Jan 02, 2014).
27. Němcová, Z. *Kyselost papíru: Semestrální práce*; UK: Praha, 2004.
28. Knill, Ch. J.; Kennedy, J. F. Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydrate Polymers* **2003**, *51*, 281–300.
29. Alkali Reserve. The Free Dictionary. <http://medical-dictionary.thefreedictionary.com/alkali+reserve> (accessed May 17, 2014).
30. Lundeen, G. W. Preservation of paper based materials: Present and future research and developments in the paper industry. In *Conserving and preserving library materials*, Allerton Park Institute; Henderson, K. L., Henderson, W. T., Eds.; **1983**; 73–88.
31. Ďurovič, M.; Paulusová, H. Hromadné odkyseloání archivních a knihovních sbírek. *Knihovní obzor: Čtvrtletník Vědecké knihovny v Olomouci* **1998**, 15–24.
32. ČSN ISO 9184. *Papír, lepenka a vlákniny - Stanovení vlákninového složení*. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, 1993. Část 1-4.
33. ČSN ISO 6588. *Papier, lepenka a buničiny. Určenie pH vodného výľuhu*. Praha: Federální úřad pro normalizaci a měření, 1993. 8 p.
34. ČSN ISO 10716. *Papír a lepenka - Stanovení alkalické rezervy*. Praha: Český normalizační institut, 1997. 8 p.
35. ČSN EN 20638. *Buničiny - Stanovení obsahu sušiny*. Praha: Český normalizační institut, 1996. 8 p.
36. Oddy, W. A. An unsuspected danger in display. *Museum Journal* **1973**, *73*, 27–28.