

# Ochrana historického olova proti parám kyseliny octové

## Protection of historical lead against acetic acid vapour

Pecenová Z., Kouřil M.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, VŠCHT Praha

E-mail: pecenovz@vscht.cz

*Olovené historické předměty, jako jsou drobné figurky, nášivky nebo buly (kovové pečeti) se mohou v depozitářích a archivech nalézat v nevyhovujících úložných podmínkách. Nejčastěji se jedná o dřevěné vitríny nebo papírové obaly, jejichž degradací se do ovzduší uvolňují těkavé organické kyseliny. Tyto kyseliny, zejména kyselina octová jsou pro olovo velmi agresivní. V čistém ovzduší se na povrchu olova vytváří slabá vrstva korozních produktů, která zpomaluje další korozí. V přítomnosti par kyseliny octové se vytváří objemné korozní produkty, které odpadávají od povrchu a nemají ochranou schopnost. Olovo lze v kyselém prostředí ochránit vrstvou vzniklou ponořením olova do karboxylových kyselin s dlouhým uhlíkatým řetězcem, kdy se na povrchu vytvoří vrstva tzv. olovnatého mýdla. Jsou zkoumány roztoky kyselin a jejich solí s různě dlouhým uhlíkatým řetězcem. Čím delší je řetězec, tím vyšší účinnost konverzní vrstvy. Nevýhodou je špatná rozpustnost karboxylových kyselin ve vodě a špatná ošetruvzdornost vzniklého povlaku.*

*Historical lead artefacts (small figurines, appliques, bull (metal seal) can be stored in depository and archives in inconvenient storage conditions. The wooden show-case or paper packagings release volatile organic compound to the air during their degradation. These acids, mainly acetic acid are very corrosive for lead. The thin layer of corrosion products which slows atmospheric corrosion is formed on lead surface in atmospheric condition. In presence of acetic acid vapour the voluminous corrosion products are formed and fall off the surface. These corrosion products do not have any protection ability. The lead could be protected against acid environment by layer of "metal soap" which is formed on surface after immersion in solution of salt of carboxylic acid for 24 hours. The solutions of acids (with vary long of carbon chain) and their salts are examined. Longer carbon chain provides better efficiency convers layer. The disadvantages are low solubility of carboxylic acids in water and bad abrasion resistance of formed layer.*

### ÚVOD

V muzejních sbírkách se kromě umělecko-řemeslných děl z drahých kovů, mědi nebo železa vyskytují i olovené sbírkové předměty. Z olova se nejčastěji vyráběly například ozdobné předměty, drobné nášivky, závěsy nebo různé figurky [1]. Lze ho najít i ve vracích lodí, kde sloužilo jako závaží [2]. Zvláštní skupinu tvoří olovené buly neboli kovové pečeti. Bula má na lícové straně otištěný znak, obraz nebo nápis symbolizující fyzickou nebo právnickou osobu. Buly byly připojovány k dokumentu pergamenovými proužky, hedvábnými šňůrkami nebo konopnými provázky jako záruka jeho platnosti [3]. Pro buly je na rozdíl od ostatních předmětů specifické to, že je nelze odpojit od samotného papírového nebo pergamenového dokumentu, a jsou tak vystaveny látkám, které se uvolňují při degradaci těchto organických materiálů. Podobná situace nastává i v případě ukládání olovených předmětů do dřevěných vitrín nebo jiných dřevěných úložných prostor. Degradací a stárnutím organických materiálů se do okolí uvolňují

organické kyseliny, například kyselina mravenčí, octová, nebo propionová [4-8]. Snaha ochránit tyto předměty vede k hledání vhodné povrchové úpravy nebo korozního inhibitoru, který by tyto buly ochránil bez jakéhokoli negativního působení na okolní prostředí.

### Prostředí depozitářů

K atmosférické korozi patří neodmyslitelně i koroze ve vnitřní atmosféře. Oproti vnější atmosféře, kde se často střídají klimatické podmínky a mění se poměrně rychle relativní vlhkost i teplota, je vnitřní atmosféra stálejší. Ale i zde hrají klimatické podmínky důležitou roli. Ve vnitřní atmosféře jsou v nižší míře přítomny např. oxidy dusíku nebo oxid siřičitý a oxid uhličitý, naopak jsou zde přítomny organické látky jako kyselina octová, kyselina mravenčí, sulfan nebo amoniak [7] a plyny a aerosoly pronikající z vnějšku. Tyto látky jsou produktem přítomnosti lidí nebo vznikají degradací organických látek, např. rozkladem celulózy bukového dřeva a měkkých dřev [8] (osika, balza, jalovec), plastických hmot

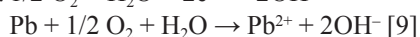
(močovinných formaldehydů), lepidel, laků nebo vysychavých olejů [6,7]. Navzdory tomu, že kyselina octová obsažená v ovzduší již v koncentraci 100-200 ppb značně urychluje korozi olova [6], mají téměř všechny kovy ve vnitřní atmosféře nižší korozní rychlost než při venkovní expozici [7].

### Koroze olova

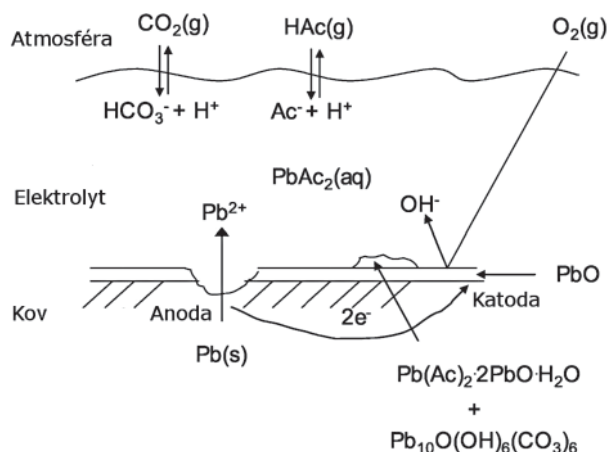
Korozní rychlost olova a složení korozních produktů je stejně jako u jiných kovů závislé na podmínkách okolního prostředí a na čistotě samotného kovu. V závislosti na složkách prostředí se na povrchu mohou vytvářet oxidy, chloridy, sulfidy, sírany, uhličitany nebo organické sloučeniny [4,6]. Struktura filmu je ovlivněna způsobem krystalizace, například při tvorbě nižších oxidů je ochrana nižší [6]. Vrstva korozních produktů značně mění vzhled kovu. Korozní produkty mohou být šedobílé až nazelenalé, vytvářející tenkou souvislou vrstvu, nebo se mohou tvořit silné nesoudržné krusty. Souvislé vrstvy korozních produktů PbO, PbO<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub> nebo PbCO<sub>3</sub>·Pb(OH)<sub>2</sub> působí jako bariéra a zpomalují tak průběh dalších korozních reakcí [2,6,10,12].

Na olovu se v čistém vnitřním prostředí vytváří vrstva oxidu olovnatého, která se vlivem vlhkosti a přístupu oxidu uhličitého ze vzduchu mění na šedobílý uhličitán olovnatý (cerusit) nebo na zásaditý uhličitán olovnatý (hydrocerusit) [2,6,9]. Korozní rychlost je pod touto vrstvou zanedbatelná. Daleko větším rizikem jsou organické kyseliny, jejichž vlivem se na povrchu vytvářejí rozpustné soli [2,9,11]. V atmosféře obsahující oxid siřičitý z průmyslového znečištění je proces vytváření korozních produktů následující: olovo → oxid olovnatý → zásaditý uhličitán olovnatý → uhličitán olovnatý → sulfid olovnatý → síran olovnatý [2,6].

Koroze olova v neutrálních roztocích probíhá následovně:



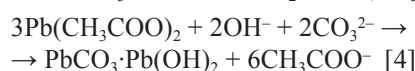
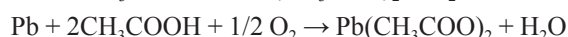
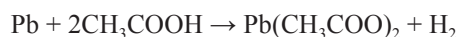
Korozní produkty olova vystavené účinkům par těkavých organických kyselin ztrácejí svoje ochranné vlastnosti a olovo podléhá korozi [9]. Mechanismus působení organických kyselin popisuje ve své práci Degriygn a Le Gall [5]. Základním předpokladem je vyšší relativní vlhkost, kdy se na povrchu olova/korozních produktů vytvoří slabá vrstva elektrolytu, ve kterém se rozpouštějí kyselé organické páry z okolního prostředí. Takto okyselený elektrolyt vniká do prasklinek v korozních produktech (cerusit, hydrocerusit) a přeměňuje je na kyselé olovnaté soli (octan, mravenčan olovnatý) (Obr. 1). Tyto korozní produkty jsou objemnější, mají práškovitou strukturu a tvoří krusty, které odpadávají od povrchu [5].



Obr. 1. Schéma atmosférické koroze čistého olova v přítomnosti vlhkosti a par kyseliny octové [8]

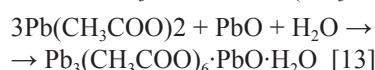
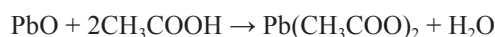
Fig. 1. Scheme of atmospheric corrosion of pure lead in presence of humidity and acetic acid vapour [8]

Mechanismus aktivní koroze vlivem přítomnosti par organických kyselin:

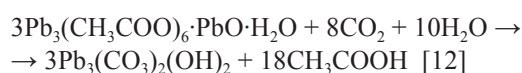


Průběh těchto reakcí je závislý na dostatečné vlhkosti a přítomnosti par kyseliny octové. Tyto rovnice pravděpodobně nejsou přesným vyjádřením děje, protože zde autor nepočítá s kyselou povahou oxidu uhličitého ze vzduchu. Faktorem však zůstává, že při tvorbě hydrocerusitu opět vzniká kyselina octová, která může znovu reagovat s olovem nebo jeho korozními produkty. Korozními produkty vzniklými vystavením olova kyselé atmosféře jsou lithargit, massicot, plumbonakrit a hydratovaný oxid-octan olovnatý [8], který vzniká asociací kyselých iontů s massicotem (Tab. 1) [12].

Vznik hydratovaného oxid-acetátu olovnatého reakcí PbO s octanovými ionty:



Grayburn [12] zjistil, že kyselina octová je hlavně emitovaná kyselinou z dubového dřeva. Také je to hlavně ona (vliv kyseliny mravenčí a ostatních kyselin je zanedbatelný), kdo zapříčiňuje vznik hydratovaného oxid-octanu olovnatého, který je prekurzorem pro další korozi a vznik dalších korozních produktů, jako je hydrocerusit [8,12]. Hydratovaný oxid-octan olovnatý se na vzduchu rychle přeměňuje hydrocerusit a kyselinou octovou [12,13].

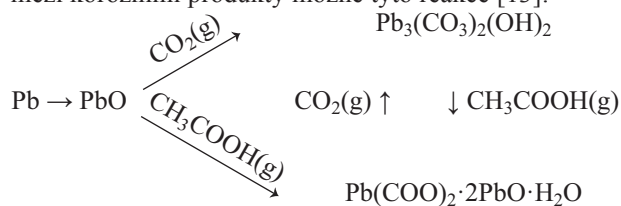


Tab. 1. Složení korozních produktů olova, jejich vzhled a rozpustnost [1,4,6,9,12]. / Composition, appearance and solubility of corrosion products of lead

Název	Chemický vzorec	Barva	Rozpustnost (20-25 °C)
Lithargit	$\alpha$ -PbO tetragonální	červená	rozpustnost 0,0017 g ve 100 g vody, v HNO <sub>3</sub> , zásadách, NH <sub>4</sub> Cl
Masicot	$\beta$ - PbO ortorombický	žlutá	rozpustnost 0,01232 g ve 100 g vody
Platnerit	PbO <sub>2</sub>	tmavě šedá	ve vodě nerozpustný, rozpustný v konc. HCl a zředěné kyselině octové
Cerusit	PbCO <sub>3</sub>	bílá	rozpustnost 0,00011 ve 100 g vody, rozpustný v kyselinách a zásadách
Hydrocerussit	PbCO <sub>3</sub> ·Pb(OH) <sub>2</sub>	bílá	rozpustnost 3,3 · 10 <sup>-13</sup> g ve 100 g vody [6], rozpustný v kyselinách
Plumbonakrit	Pb <sub>10</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> O(OH) <sub>6</sub>	bílá	rozpustnost 3,3 · 10 <sup>-13</sup> g ve 100 g vody
Anglesit	PbSO <sub>4</sub>	bílá	rozpustnost 0,00425 ve 100 g vody, málo rozpustný v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , rozpustný v ostatních kyselinách a amonných solích
Octan olovnatý	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	bílá	rozpustnost 44,3 g ve 100 g vody, rozpustný ve vodných roztocích kyselin a zásad
Mravenčan	Pb(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	bílá	rozpustnost 1,6 g ve 100 g vody
Hydratovaný oxid-octan olovnatý	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·PbO·H <sub>2</sub> O		

S Grayburnem [12] se shoduje i práce Niklassona [13], která potvrzuje že, rychlost koroze olova je výrazně urychlena přítomností par organických kyselin a lineárně stoupá s koncentrací těchto polutantů při RH 95 %. Právě vodní film na povrchu je klíčový pro průběh korozních reakcí, kdy se v povrchovém elektrolytu koncentrují polutanty obsažené v ovzduší [13]. Důvodem agresivity kyseliny octové je její nízké pH a snadná rozpustnost ve vodě [8]. Již při koncentraci kyseliny octové 170 ppb je korozní rychlost několikanásobně vyšší než v čisté atmosféře (při RH 90 %). Rychlost koroze je silně závislá na RH již při koncentraci kyseliny octové v 400 ppb v ovzduší [13]. Snížení RH na 40 % a méně významně zpomaluje korozní rychlost. S klesající vlhkostí také prudce klesá množství uhličitánů. Změna barvy je patrná při vystavení parám kyselin. Při vysoké vlhkosti vznikají bílé korozní produkty, zatímco vystavení olova pouze vysoké vlhkosti způsobuje tmavě šedé zabarvení. Působením kyselých par při vysoké vlhkosti vznikají na povrchu objemné porézní korozní produkty, při nižších vlhkostech (40-60 %) jsou korozní produkty o mnoho menší a vytvářejí tenčí vrstvu [13]. Při expozici kyselým parám ve vlhkosti 95 % byly analýzou XRD identifikovány tyto korozní produkty: plumbonakrit [12], hydratovaný oxid-octan olovnatý a massicot. Při RH 50 % je plumbonakrit nahrazen hydrocerusitem (při RH 60 % jsou přítomné oba), ostatní korozní produkty zůstávají. Při RH pod 40 % byl nalezen jen jediný krystalický korozní produkt, lithargit [13]. V experimentu bylo zjištěno, že se hydratovaný oxid-octan olovnatý z 80 % přemění na hydratovaný uhličitán olovnatý po expozici v atmosféře CO<sub>2</sub> (350 ppm, doba působení 336 h) [13].

Na základě identifikace korozních produktů jsou mezi korozními produkty možné tyto reakce [13]:



### Korozní inhibitory

Korozní inhibitory lze zařadit jako jednu ze složek preventivní konzervace, jejímž principem je provádět taková opatření, aby se zabránilo postupnému degradování materiálu bez přímého zásahu do něj samotného, ale ovlivněním okolních podmínek [1]. Takové zásahy se snadněji provádí ve vnitřních prostorech (depozitáře, archivy), kde lze na rozdíl od exteriéru regulovat a kontrolovat klimatické podmínky. Podle jedné z definic jsou korozní inhibitory látky, „které v korozním systému ve vhodné koncentraci snižují korozní rychlost bez významné změny koncentrace ostatních (korozních) složek prostředí“ [14]. Za účinnou koncentraci inhibitoru v prostředí kapalin jsou považovány látky již o koncentraci 0,1-10 g/l [15]. Další možností jsou vypařovací inhibitory, které se uvolňují z daného nosiče a vytvářejí ve vnitřním prostoru (např. v obalu) prostředí nasycené parami inhibitoru [1,16]. Následkem toho se adsorbují na povrchu předmětu a chrání ho před okolním (korozivním) prostředím [14]. V literatuře zabývající se konzervací olova [14,17,18,19,20,21] jsou pod pojmem

inhibitory, zahrnuty i látky, které vytvářejí povlaky nebo konverzní vrstvy přímo na povrchu kovu po relativně krátké době expozice v roztoku účinné látky a tím snižují korozní rychlost [14], ačkoli jejich aplikace a mechanismus působení odporuje definici pojmu korozní inhibitor.

Mechanismus inhibitorů spočívá ve snížení rychlosti dílčí korozní reakce a podle toho se také dělí na anodické, katodické nebo smíšené (ty snižují rychlost anodické i katodické reakce) [14].

Anodické inhibitory snižují rychlost anodické reakce, tedy oxidaci kovu [7]. Mezi takové inhibitory patří fosforečnany, benzoany, chromany, křemičitany [15,22] nebo molybdenany [18]. Kromě blokáce anodické reakce mohou složky inhibitoru reagovat se složkami prostředí a vytvářet na povrchu kovu ochranné vrstvy nebo mohou alkalizovat okolní prostředí [15]. V opačném případě blokuje inhibitor katodickou reakci, tedy redukci složek prostředí [7]. Dále se mohou inhibitory dělit, podle chemického složení na organické a anorganické a podle prostředí, ve kterém působí, na inhibitory pro kyselé, alkalické a neutrální prostředí nebo pro prostředí s obsahem chloridů nebo s jinými specifickými polutanty [22]. Dále je zle dělit podle mechanismu působení na bariérové, elektrolytické, membránové nebo pasivační. V případě bariérového mechanismu se inhibitor adsorbuje na povrch kovu a ovlivní tak jeho interakce s okolním prostředím. Pokrývá povrch kovu a zamezuje tak přístupu látek z okolního prostředí. Zde záleží především na formě vytvořených produktů, stavu povrchu a přítomnosti dalších nečistot [7].

Před použitím inhibitoru musí být stanoveny všechny požadavky na jeho funkčnost a vlastnosti. Inhibitor by neměl výrazně měnit vzhled povrchu, jeho použití by mělo být co nejvíce reverzibilní, aby bylo možné po jeho odstranění získat stejný povrch jako před jeho aplikací a neměl by výrazně barevně změnit povrch artefaktu [14]. Mezi další vlastnosti, které by měl ideální inhibitor splňovat, patří chemická stabilita, vysoká účinnost a dostatečná trvanlivost [14,23].

### Korozní inhibitory olova

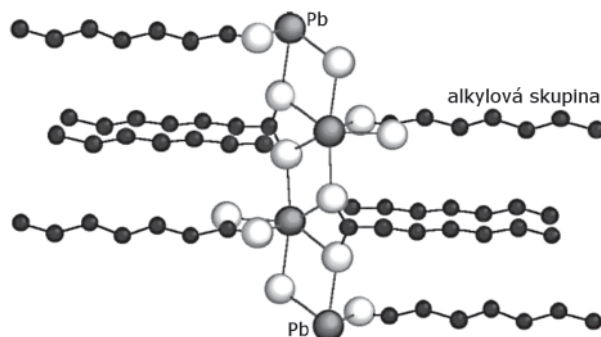
Mezi nejvíce zmiňované korozní inhibitory olova patří thiomocovina [1,24,25], benzotriazol [14] nebo dekanóat sodný [26,27]. Zde je dakanoát sodný mylně označován za inhibitor, protože reaguje s kovem a vytváří na povrchu vrstvu, která má bariérový účinek [14]. Na druhou stranu tyto látky nezapadají ani do kategorie látek tvořících konverzní vrstvu. Podle jedné z definic je konverzní vrstva „nerozpustná vrstva anorganických krystalů nebo amorfni film“ [28]. V tomto případě ale na povrchu vzniká částečně rozpustná vrstva krystalů tvořených organickou složkou a kovem. Otázka správného označování této látky není zatím jasně vyřešena. Jednou z možností by bylo nazývat ji *pseudoinhibitor*.

Z organických inhibitorů lze zařadit i tosylhydrazin nebo deriváty pyrazolu, které ale nejsou přípustné kvůli vysoké toxicitě [22].

Jako vypařovací inhibitory jsou zmiňovány 2,5-dimethyl furan, směs BTA s nitromethanem v acetonu nebo směs BTA s oktadecylaminem. Do prostředí s agresivními složkami  $\text{SO}_2$  a  $\text{H}_2\text{S}$  jsou doporučovány 1,2,4-triazol v kombinaci s di(cyklooktyl)nitroaminem, močovinou a  $\text{NaNO}_2$  [16]. K pasivaci povrchu olova se doporučuje kyselina sírová nebo kyselina fosforečná, z těchto dvou variant je účinnější kyselina sírová, kdy se na povrchu olova vytváří konverzní vrstva síranu olovnatého. Vytvoření souvislé konverzní vrstvy fosforečnanů nebo hydrogenufosforečnanů nebylo prokázáno [26,27]. Navzdory tomu, že je thiomocovina často zmiňována jako inhibitor, její účinnost také nebyla spolehlivě dokázána [1,26,27]. V současnosti jsou nejvíce zkoumanými látkami soli výše uhlíkatých organických kyselin. Byly studovány sodné soli organických kyselin s různě dlouhým uhlíkatým řetězcem:  $\text{C}_{7-9}$  [17],  $\text{C}_{10}$  [15,18,19,26,28,29,30],  $\text{C}_{11}$  [17,26],  $\text{C}_{12}$  [8,20,23,31,32] a  $\text{C}_{14}$  [12,33].

### Karboxylové kyseliny

Bylo napsáno již poměrně velké množství studií zabývajících se použitím solí karboxylových kyselin jako korozních inhibitorů pro olovo. Obecně by se dalo říci, že účinnost inhibitoru roste s délkou řetězce kyseliny a s její koncentrací [17]. Limitujícím parametrem je nízká nebo žádná rozpustnost ve vodě vysoce uhlíkatých kyselin [12]. Nejčastěji studovanou karboxylovou kyselinou je kyselina dekanová. Jsou používány různé způsoby nanášení inhibitoru buď za použití cyklické voltametrie [20,21,23,31], nebo prostým ponorem [12,15,18,19,21,23,26,29,31]. Adriens zkoumal závislost doby ponoru v inhibitoru na růstu dekanové vrstvy na olovu. Zjistil, že již po 15 min ponoru v dekanóatu sodném o koncentraci 0,05 mol/l je povrch z 91 % pokryt ochrannou vrstvou, po hodině je již pokryt celý povrch [29].



Obr. 2. Krystalografická struktura olovnatého mýdla: šedá – olovo, bílá – kyslík, černá –  $\text{CH}_n$  [17]

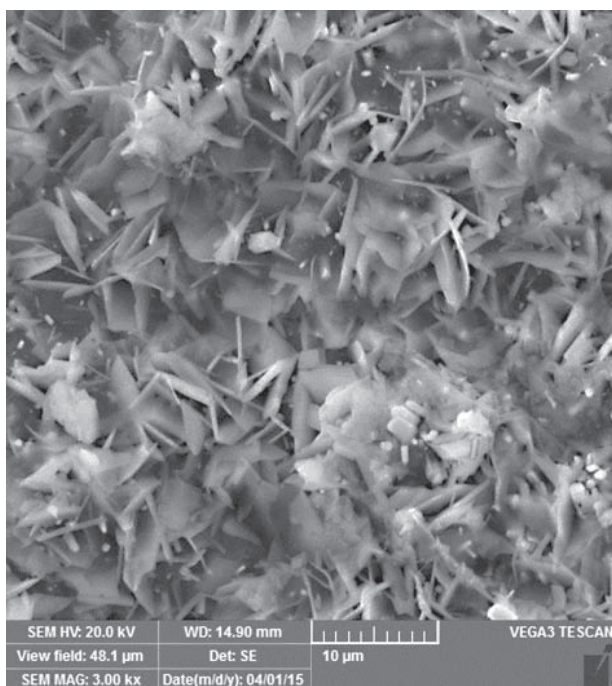
Fig. 2. Crystallographic structure of lead soap: grey – lead, white – oxygen, black –  $\text{CH}_n$  [17]

Vyšší účinnost karboxylových kyselin s delším řetězcem může být způsobena mimo jiné tím, že soli kyselin s delším řetězcem mají vyšší krystalickou hustotu než soli kyselin s kratším řetězcem (srovnání heptanoátu olovnatého a undekanoát olovnatého [34]). Produktům vzniklým reakcí olova s karboxylovou kyselinou nebo jejími solemi se říká olovnaté mýdlo ( $\text{PbC}_n$ )<sub>2</sub>. Tyto produkty mají svou specifickou lamelární strukturu, kdy je na jeden atom olova napojen jeden řetězec organické kyseliny (Obr. 2) [17].

Mechanismus vzniku vrstvy může být dvojitý: rozpuštěné olovo reaguje s  $\text{C}_{10}^-$  ionty v elektrolytu a vzniklé produkty se adsorbují na povrchu ve formě krystalů nebo se ionty  $\text{C}_{10}^-$  transportují k olovu, kde vytvářejí olovené mýdlo a vrstva roste s pohybem dalších iontů  $\text{Pb}^{2+}$  k povrchu, kde dále reaguje s  $\text{C}_{10}^-$  nebo ionty  $\text{C}_{10}^-$  difundují vrstvou k olovu [34]. K mechanismu vícevrstvé adsorpce se přiklání i Adriens [29].

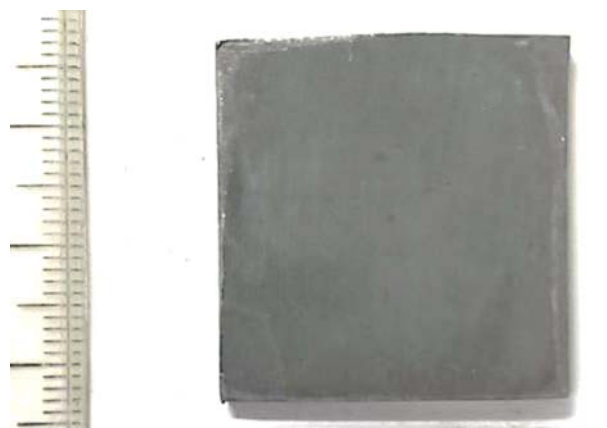
Krystalky dekanóátu na povrchu mají vločkovitý tvar a jsou orientované víceméně kolmo k povrchu (Obr. 3) [15,17,23,25].

Povlaky vytvořené na olovu, tedy olovená mýdla, jsou specifické svojí hydrofobitou. Smáčivost povrchu čistého broušeného (P800) olova je  $44^\circ$  a olova s korozními produkty na povrchu (cerusit, hydrocerusit) je  $95^\circ$ , zatímco povrch, na který byl nanesen inhibitor  $\text{C}_{10}\text{Na}$ ,



Obr. 3. Povrch oloveného kupónu, na kterém byly uměle vytvořeny korozní produkty ponořením na 24 h do roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o koncentraci 1 mol/l. Následně byl kupón ponořen na 24 h do dekanóátu sodného o koncentraci 0,05 mol/l [15]  
Fig. 3. The surface of lead coupon which is covered by corrosion products made by immersion in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution (1 mol/l). After that coupon was immersed in sodium decanoate (0,05 mol/l) [15]

má kontaktní úhel více než  $120^\circ$  [11,15,34]. Nanesením roztoku dekanóátu sodného (0,01 mol/l) na povrch olova se mírně změní barevnost. Původně šedo-bílý povrch s uměle vytvořenými korozními produkty olova (v roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o koncentraci 1 mol/l) dostane světlejší odstín šedé (Obr. 4 a 5). Barevná změna není identická u všech koncentrací solí karboxylových kyselin [15].



Obr. 4. Olovený kupón, na kterém byla uměle vytvořena vrstva korozních produktů ponořením na 24 h do roztoku  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o koncentraci 1 mol/l [15]

Fig. 4. The lead coupon has artificial corrosion layer made by immersion in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution (1 mol/l) for 24 h [15]



Obr. 5. Uměle korodovaný olovený kupón, na který byl aplikován dekanóát sodný o koncentraci 0,01 mol/l ponořením na 24 h [15]

Fig. 5. Artificially corroded lead coupon which was treated by sodium decanoate (0,01 mol/l) by immersion for 24 h [15]

### Příprava roztoků kyselin

Organické kyseliny s větším počtem uhlíků (7-14) jsou olejovité kapaliny nebo voskovité pevné látky s omezenou rozpustností ve vodě [11]. Čím delší je řetězec, tím klesá rozpustnost [29]. Soli těchto kyselin mají rozpustnost většinou vyšší než samotné kyseliny,

proto použití solí těchto kyselin usnadňuje přípravu vodných roztoků. Byly popsány různé metody přípravy roztoků kyselin a jejich sodných solí. První z nich je vytvoření suspenze kyseliny ve vodě a následná neutralizace přidáním roztoku NaOH o koncentraci 0,1 mol/l nebo 0,25 mol/l, kdy je důležité hlídat množství NaOH tak, aby nepřekročilo vypočtené ekvivalentní množství pro 100% neutralizaci [18,19,20,23,29,31]. Druhou metodou je smísení ekvimolárního množství kyseliny a NaOH a jejich rozpuštění ve vodě [15]. Roztoky připravené jak první, tak druhou metodou mají většinou výsledné pH v mírně alkalické oblasti 7-9 [15,20,26,31].

Jinou variantou přípravy inhibitorů je rozpuštění kyseliny v ethanolu. Tuto metodu zpracoval Grayburn, který pracoval s kyselinou tetradekanovou, kterou rozpuštěl v čistém ethanolu o koncentraci 0,05 mol/l (bez neutralizace) [12,33].

### Účinnost ochranné vrstvy

Účinnost inhibitorů neroste jen s délkou řetězce, jak již bylo zmíněno, ale také s koncentrací [26]. Při porovnávání inhibitorů vychází nejlépe koncentrace 0,05 mol/l [15,20,34], která je posléze i více zkoumána [12,15,18,19,22,23,26,29,31,34]. Dalšími faktory ovlivňujícími účinnost je stav povrchu olova. Nejvyšší účinnost (95 %) inhibitoru  $C_{10}Na$  (0,05 mol/l) byla zjištěna u olovených vzorků, na nichž byla nejprve provedena elektrolytická redukce korozních produktů. Vysoká účinnost byla potvrzena také na olovu s uměle vytvořenými korozními produkty, naopak na čistém oloveném povrchu byla účinnost inhibitoru nižší [14]. Na vyleštěném oloveném povrchu prokázal 75% účinnost Grayburn za použití kyseliny tetradekanové v koncentraci 0,05 mol/l [12].

Téma reverzibility těchto organických inhibitorů není tolik zpracováno. Je známo, že soli organických kyselin jsou snadno rozpustné v ethanolu, ale jejich úplné odstranění z povrchu olova nebylo prokázáno [15].

### Metody hodnocení účinnosti inhibitorů

Mezi nejčastěji používané metody zkoumání účinnosti inhibitorů, hodnocení povrchu a identifikaci korozních produktů patří: měření polarizačního odporu [15,17,28], elektrochemická impedance [15, 19, 21, 23, 31], SEM-EDS/WDS [17,18,21,23,26,31], XRD analýza [12,15,18-20,23,26], metoda hmotnostního přírůstku [26], měření potenciodynamických křivek [15,17,18,26], rezistometrie [15], měření smáčivosti povrchu [15,17] nebo XPS analýza [31].

Korozním prostředím, ve kterém jsou inhibitory zkoumány, jsou neutralizované vodné roztoky kyseliny octové o různé koncentraci [15,18,23,33], páry kyseliny octové [12,15,18,26,27,] nebo voda připravená podle normy ASTM D1384 simulující atmosférické podmínky [15,17,18,20,21,31].

## ZÁVĚR

Inhibitory na bázi monokarboxylových organických kyselin s dlouhým uhlíkatým řetězcem (9-14) jsou účinné ve zpomalování koroze olova v atmosféře kyseliny octové. Nejčastěji se využívají vodné roztoky kyselin. Po jejich aplikaci má povrch olova tmavší matně voskový vzhled [15,33]. Nevýhodou vzniklého povlaku je velmi nízká otěruvzdornost a fakt, že k vytvoření účinné ochranné vrstvy je potřeba dlouhodobější kontakt s roztokem daných karboxylových kyselin nebo jejich solí. To do určité míry použití karboxylových kyselin limituje.

Další studie ochrany olovených předmětů by se měly zabývat možností přípravy ethanolových roztoků na místo vodných, ve kterých jsou zmiňované kyseliny málo rozpustné, dále pak zlepšením otěruvzdornosti vzniklé vrstvy kombinací s již používanými laky jako je například Paraloid. Vhodné by bylo zvážit i varianty nanášení roztoků opakovaným nátěrem pro předměty, které není možné do roztoku ponořit, kvůli jejich rozměrům nebo proto, že jsou spojeny i s jiným materiálem.

## Poděkování

*Autoři děkují za podporu v rámci projektu NAKI II (kód DG16P02R040). Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č.20/2015).*

## LITERATURA

1. Kolektiv autorů: *Konzervování a restaurování kovů*, 1<sup>st</sup> ed.; Technické muzeum v Brně: Brno, 2011.
2. Angeliny, E.; Grassini, S.: *Underwater corrosion of metallic heritage artefacts. Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, 1<sup>st</sup> ed.; Woodhead Publishing Limited: Oxford, 2013; pp 236–259.
3. Kubička, R.; Zelinger, J.: *Výkladový slovník: malířství grafika, restaurování*, 1<sup>st</sup> ed.; Grada: Praha, 2004.
4. Schotte, B.; Adriens, A.: The treatment of corroded lead artefacts. *Studies in Conservation* **2006**, *51*, 1–8.
5. Degrigny, C.; Le Gall, R.: Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation. *Studies in Conservation* **1999**, *4*, 157–169.
6. Lyon, S. B.: Corrosion of Lead and its Alloys, Corrosion and Protection Center, University of Manchester **2010**, *1*, 4:76–4:97.
7. Schweitzer, P. A.: *Fundamentals of Corrosion, Mechanism, Cause and Preventative Methods*; CRC Press: USA, 2010.
8. Niklasson, A., Johanson, L., Svensson, J., et al.: The influence of acetic acid vapour on the atmospheric corrosion of lead. *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152* (12), B519–B525.
9. Selwyn, L.: *Metals and Corrosion, Handbook of Conservation Professional*, 1<sup>st</sup> ed.; Canadian Conservation Institute: Kanada, 2004.

10. Costa, V.; Urban, F.: Lead and its alloys: metallurgy, deterioration and conservation. *Reviews in Conservation* **2005**, *6*, 42–68.
11. Strachotová, T.: Korozní chování olova v prostředí na bázi monokarboxilových alifatických kyselin. Laboratorní projekt II, VŠCHT Praha, 2015.
12. 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.
13. Niklasson, A., Johanson, L., Svensson, J., et al.: The influence of relative humidity and temperature on the acetic acid vapour-induced atmospheric corrosion of lead. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 3031–3037.
14. Cano, E.; Lafuente, D.: Corrosion inhibitors for the preservation of metallic heritage artefacts. *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, 1<sup>st</sup> ed.; Woodhead Publishing Limited: Oxford, 2013; pp 570–594.
15. Bodíková, Z.: Konzervace historického olova korozními inhibitory. Diplomová práce, VŠCHT Praha, 2014.
16. Sastri, V. S.: Vapor phase corrosion inhibitors. *Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, 1<sup>st</sup> ed.; John Wiley and Sons Ltd: Chichester, 1998; Chapter 15.8, pp 787–822.
17. Rocca, E., Steinmetz, J., et al.: Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium. *Corrosion Science* **2001**, *43*, 891–902.
18. Rocca, E. et al.: Inhibition treatment of the corrosion of lead artefacts in atmospheric conditions and by acetic acid vapour: use of sodium decanoate, *Corrosion Science* **2004**, *46*, 653–665.
19. Dowsett, M. et al. L.: In-situ spectroelectrochemical study of the growth process of a lead decanoate coatings as corrosion inhibitor for lead surfaces. *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41*, 565–572.
20. De Wael, K., De Keesmaecker, M., et al.: Electrochemical deposition of dodecanoate on lead in view of an environmentally safe corrosion inhibition. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, *14* (3), 407–413.
21. De Keesmaecker, M., De Wael, K., Adriaens, A.: Influence of the deposition method, temperature and deposition time on the corrosion inhibition of lead dodecanoate coatings deposited on lead surfaces. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2013**, *17*, 1259–1270.
22. Kreislová, K.: Inhibitory korozí. *Koroze a ochrana materiálu* **1996**, *2* (40), 25–29.
23. DE Keesmaecker, M.; Verbeken, K.; Adriaens, A.: Lead dodecanoate coatings for the protection of lead and lead-tin alloy artifacts: two examples. *Applied Surface Science* **2014**, *292*, 149–160.
24. Elsner, G. et al.: *Corrosion Handbook*, 1<sup>st</sup> ed.; DECHEMA: Frankfurt nad Mohanem, 1993, *6*, 89.
25. Ryhl-Svendsen, M.: Corrosivity measurements of indoor museum environments using lead coupons as dosimeters. *Journal of Cultural Heritage* **2008**, *9*, 285–293.
26. Chiavari, C. et al.: Conservation of organ pipes: protective treatments of lead exposed to acid vapours, *Proceeding of Metal*, National Museum of Australia Canberra ACT, 2004, p. 281.
27. Konečná, V.: Povrchová ochrana olova jako ochrana před působením par kyseliny octové. Bakalářská práce, MUNI Brno, 2009.
28. Nováková, B.: Fosfátové konverzní povlaky. Diplomová práce, VUT v Brně, 2012.
29. Adriaens, A., De Bisshop, F., et al.: Growth and real time corrosion resistance monitoring of lead decanoate coatings. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 7351–7355.
30. Stoullil, J. et al.: Combined tannate/decanoate coatings. *Journal of Cultural Heritage* **2013**, *15*, 339–344.
31. De Keesmaecker, M., Depla, D., et al.: Electrochemical and surface study of neutralized dodecanoic acid on a lead substrate. *Journal of the Electrochemical Society*, **2014**.
32. De Keesmaecker, M., Adriaens, A., De Wael, K.: The use of lead dodecanoate as an environmentally friendly coating to inhibit the corrosion of lead objects: Comparison of three different deposition methods. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *74*, 1–7.
33. Grayburn, R. A.; et al.: Towards a new method for coating heritage lead. *Heritage Science* **2014**, *2* (14), 1–9.
34. Shotte, 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.