

Průzkum olověných liter z kralické tiskárny

Karel Rapouch¹, Alena Selucká², Michal Mazík², Jiří Příhoda¹, Libuše Trnková¹

¹Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

²Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace, Purkyňova 105, 612 00 Brno

ABSTRACT

This paper deals with survey and conservation of lead printing letters from the beginning of 17th century. The artefacts were found in the fifties of the 20th century in Kralice nad Oslavou on the spot where the printing room of Czech Brethren was situated and worked. Letters are mostly in good condition and they were covered by thin corrosion layer, though some of them are extensively cracked and broken. For material survey, the following analytical methods were chosen: X-rays fluorescence (XRF) and metallography performed by a scanning electron microscope with energy-dispersive detection (SEM-EDS). Analysis of corrosion products was carried by X-ray diffraction (XRD) and linear-sweep voltammetry (LSV). For the treatment, the mass electrochemical reduction was chosen, options were found in literature and from results gained by LSV.

ABSTRAKT

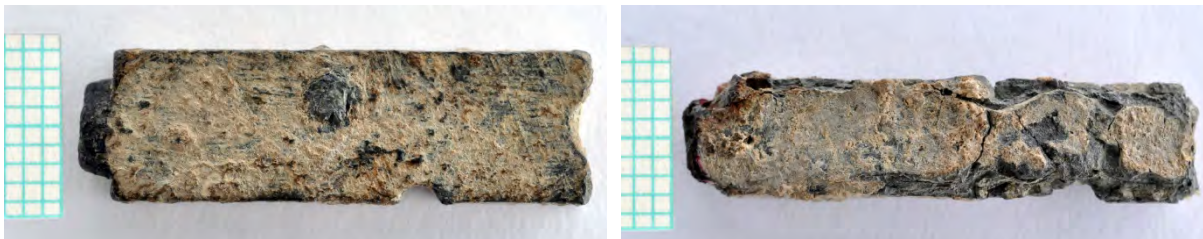
Příspěvek se zabývá průzkumem a konzervací olověných tiskařských liter z počátku 17. století. Předměty byly nalezeny v 50. letech 20. století v Kralicích nad Oslavou v místě, kde původně stála a působila tiskárna Jednoty bratrské. Litery jsou většinou v dobrém fyzickém stavu pokryté tenkou korozní vrstvou, některé jsou však značně popraskané a zlomené. Pro materiálový průzkum byla použita rentgenová fluorescence (XRF) a metalografie s využitím skenovacího elektronového mikroskopu s energiově-disperzní detekcí (SEM-EDS). Analýza korozních vrstev byla provedena s využitím rentgenové difrakce (XRD) a linear-sweep voltametrie (LSV). Pro konzervátorský zásah byla zvolena metoda hromadné elektrochemické redukce, jejíž parametry vycházely z literatury a výsledků LSV.

ÚVOD

Jednota bratrská sehrála v dějinách českého národa významnou roli ve snaze reformovat katolickou církev a zabránit jejímu morálnímu úpadku. V období 16. – 17. století nebylo mocnějšího nástroje pro šíření myšlenek než tištěných knih. Velkou tiskárnu právě v tomto období Jednota bratrská vlastnila a provozovala na Moravě. Během jejího pobytu v Kralicích nad Oslavou byla vydána velkolepá šestidílná Bible kralická. Během Třicetileté války byla armádou část vybavení tiskárny poničena a vyházena z tvrze, což dokazuje nález velkého souboru typografického materiálu z okolí tvrze z výzkumu mezi léty 1956 – 1958 vedeného dr. Vlastou Fialovou [Fialová, 1972]. Od té doby jsou předměty uloženy ve sbírkách Moravského zemského muzea v Brně. Mnohé z nich jsou silně zkorodovány a materiál slitiny je popraskaný. Pro návrh konzervátorského zásahu bylo nutné provést rozsáhlejší analýzu materiálu a korozních produktů. Výsledky materiálového složení a jejich vztah ke koroznímu poškození byly porovnávány s analýzami mladších liter z muzea Plantin-Moretus v Antverpách, které provedl doc. Patrick Storme z University of Antwerp.

POPIS PŘEDMĚTŮ

Pro průzkum a konzervátorský zásah bylo z Moravského zemského muzea zapůjčeno 272 kusů tiskařských liter ze slitiny Pb-Sn-Sb. Na délku měří průměrně 24,5 mm, na šířku 1 – 5 mm. Výška liter odpovídá velikosti fontu pearl (5 bodů), nonparej (6 bodů), petit (8 bodů), garmond (10 bodů), cicero (12 bodů) a tercie (16 bodů). Průměrná hmotnost je 1 g. Vzhled a rozsah poškození dokumentují následující Obr. 1 a 2.

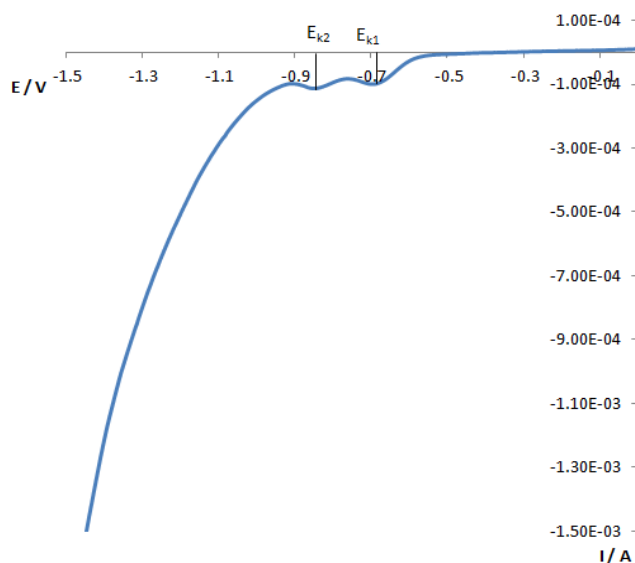


Obr. 1 Vzhled zachovalé litery (inv. č. 1.687) Obr. 2 Vzhled poškozené litery (inv. č. 2.243)

ANALÝZA KOROZNÍCH PRODUKTŮ

Na odebraných korozních produktech z předmětů 2.446 – 2.451 byla provedena analýza metodou *rentgenové difrakce*. Byla zjištěna přítomnost zejména uhličitanu olovnatého a dále i oxidu křemičitého, který dokladuje původní uložení předmětů v půdě.

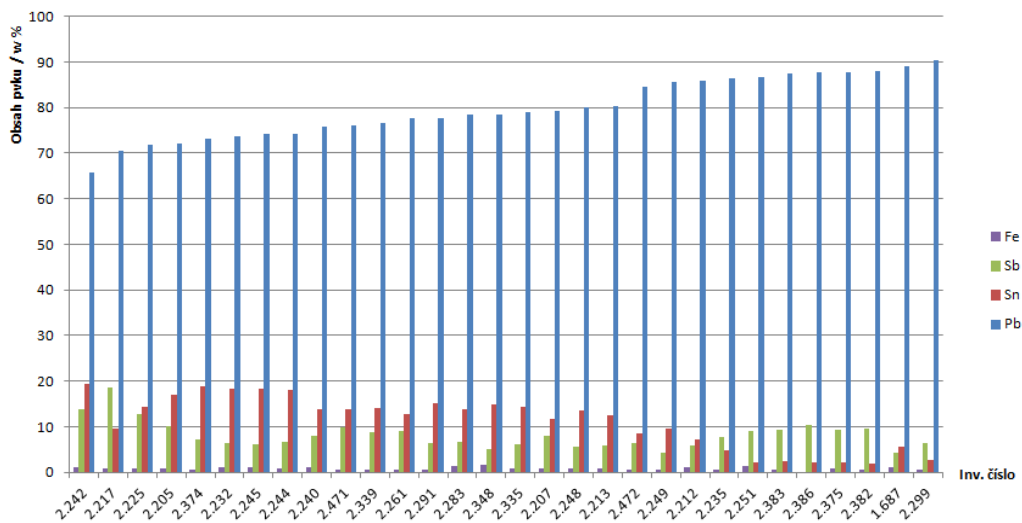
Korozní produkty byly studovány i metodou *linear sweep voltametrie* (LSV), které byly určovány na základě hodnot jejich redukčních potenciálů. Měření bylo provedeno ve voltametrické cele s elektrolytem 0,5 M Na₂SO₄. Elektrody byly připojeny na potenciostat Autolab PGSTAT30 se softwarem GPES. Jako referenční byla použita argentchloridová elektroda s 3M roztokem KCl, vybrané předměty byly zapojeny přes olověný pásek jako elektrody pracovní. Na voltamogramu pro literu 2.240 (Obr. 3) jsou patrné dva signály. Dle literatury první signál v okolí - 0,6 V přísluší redukci PbO, druhý kolem - 0,8 V redukci PbCO₃ [Degrigny, 1999].



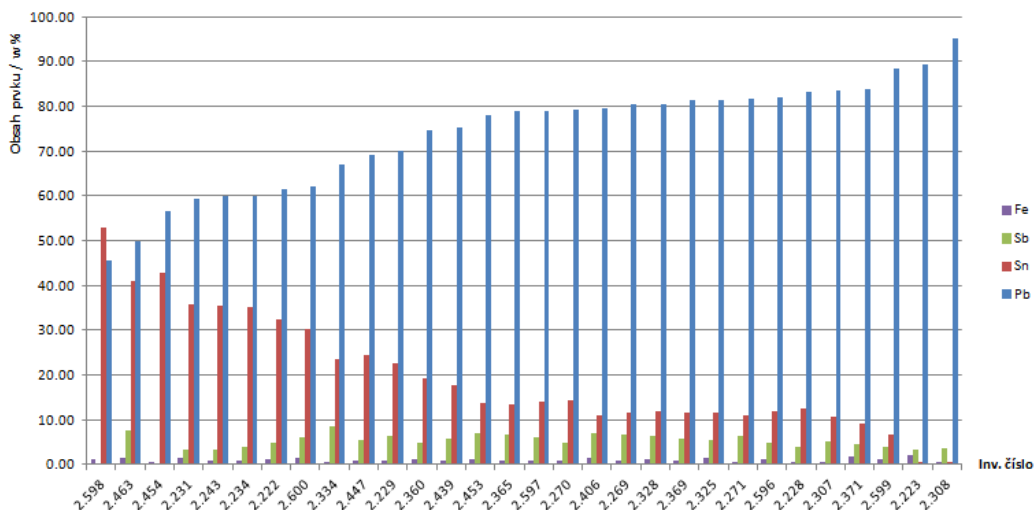
Obr. 3 Voltamogram litery 2.240

PRŮZKUM MATERIÁLOVÉHO SLOŽENÍ

Rozsáhlý průzkum materiálového složení předmětů byl proveden pomocí přenosného rentgen-fluorescenčního spektrometru Innov DeltaX. Analýzy byly prováděny na neočištěném povrchu předmětů na dvou protilehlých stranách vždy na 3 místech. Celkem bylo analyzováno 60 předmětů rozdělených do 2 skupin po 30 ks, a to na předměty velmi dobře zachované a více poškozené. Výsledky analýz byly statisticky vyhodnoceny dle Dean-Dixona a jsou shrnuty v grafech 1 a 2. Bylo zjištěno, že složení jednotlivých předmětů kolísá. Výrazné rozdíly v chemickém složení samotných liter a výplňkového materiálu pozorováno nebylo. Střední složení obou souborů bylo stejné, a sice 79 % olova, 14 % cínu, 6 % antimonu a 1 % železa. U několika liter ze souboru více poškozených byl stanoven větší obsah cínu, a to až 50 %.



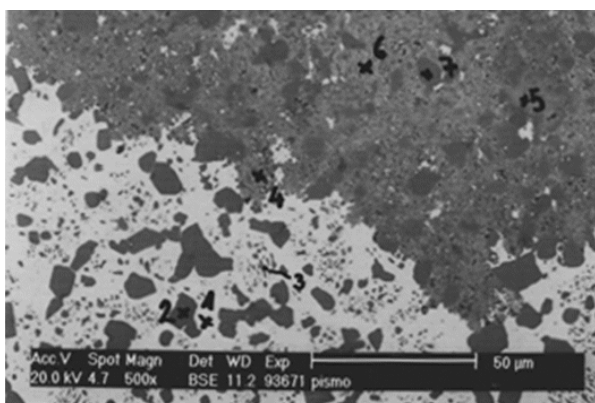
Graf 1 Výsledky analýzy liter v dobrém stavu.



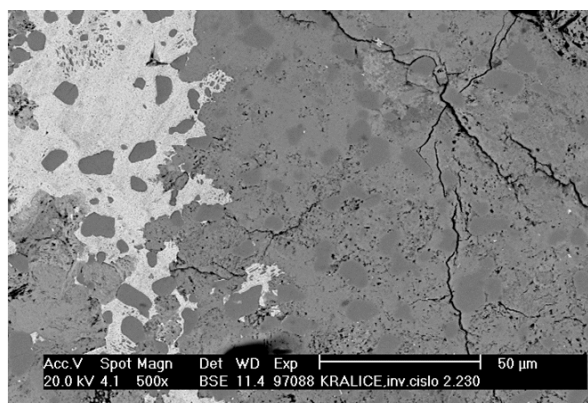
Graf 2 Výsledky analýzy liter ve špatném stavu

Jelikož měření probíhala na zkorodovaném povrchu, byly 3 předměty z každého souboru očištěny na třech místech ultrazvukovou tužkou a analyzovány znovu. Při srovnání výsledků obsah olova po očištění klesal, průměrně o 5 %, železo nebylo stanoveno vůbec. Lze tedy soudit, že železo bylo přítomno pouze v korozních produktech.

Při metalografickém průzkumu nábrusu úlomku z litery 2.265 byla určena za pomoci SEM-EDS Philips XL 30 s detektorem EDAX mikrostruktura slitiny (Obr. 4), která se skládá z olověné matrice s 2,91 % cínu. V matrici jsou pravidelně rozmístěna krychlová zrna fáze SnSb (obsah 55 % Sn a 45 % Sb), která je tvrdá a působí proti matrici jako katoda. To dává vzniknout koroznímu mikročlánku ve struktuře, jehož vlivem může docházet až k interkrystalické korozi, která se projevuje vznikem prasklin podél hranic zrn (Obr. 5). Podle pozorování bylo zjištěno, že koroduje pouze olověná matrice.



Obr. 4 Mikrostruktura slitiny litery 2.265



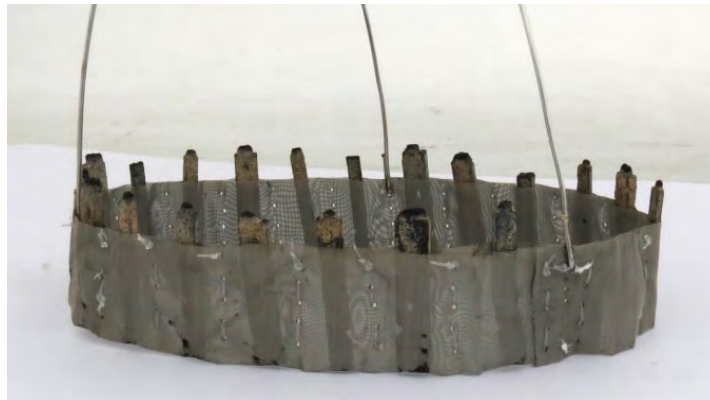
Obr. 5 Detail prasklin ve struktuře

KONZERVÁTORSKÝ ZÁSAH

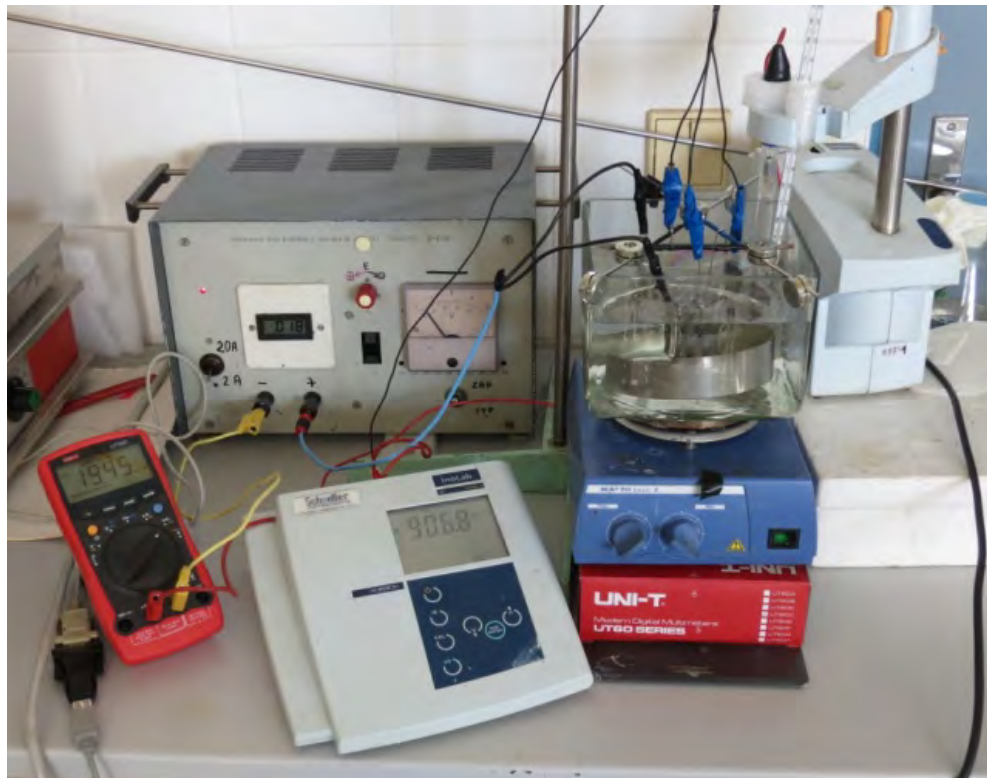
Pro ošetření velkého souboru předmětů byla vybrána hromadná elektrochemická redukce korozních vrstev a to díky její šetrnosti a účinnosti. Před zásahem byly všechny předměty odmaštěny v xylenu. Odmaštěné litery byly uloženy až po 40 kusech do připravených kapes vyrobených ze sítky z korozivzdorné oceli (Obr. 6), která pak byla připojena vodičem na zápornou svorku externího zdroje proudu (zdroj ruční výroby, rozsah napětí 0 – (- 20 V), proudové omezení 2 nebo 20 A). Pro zajištění elektrického kontaktu s ocelovou sítkou byla u každé litery očištěna ploška pomocí ultrazvukové tužky. Na ni byla následně nanesena dostatečná vrstva elektrovedivé vazelíny ELCG (výrobce the Orelube Corporation, USA), která se skládá z polypropylenglykolu monobutyletheru a grafitu. Jako anoda byl vybrán plech z korozivzdorné oceli. Potenciál pro redukcí byl nastaven proti referenční nasycené kalomelové elektrodě na - 1,0 V (podle literatury a výsledků LSV) [Degrigny, 1999]. Elektrolyza byla prováděna ve skleněné nádobě s elektrolytem 0,5 M Na₂SO₄ nebo 0,5 M Na₂CO₃.NaHCO₃ v dostatečném objemu, aby byly elektrody ponořeny (sestavená aparatura Obr. 7). Při testování elektrolytů bylo dosaženo lepších výsledků v 0,5 M Na₂CO₃.NaHCO₃, byl tedy použit u většiny předmětů. Proudová hustota byla nastavena dle plochy liter na cca 100 mA dm⁻². Ošetření probíhalo 2 dny při pokojové teplotě, současně byl ampérmetrem zaznamenáván pokles proudu. Po ukončení redukce byly předměty v síťce vyjmuty a ponořeny na 1 hodinu do demineralizované vody pro odstranění zbytků elektrolytu. Poté byly zbytky nečistot odstraněny pomocí silonového kartáčku, případně preparačních nástrojů.

Po ošetření byly litery ponořeny na dobu cca 10 s do zředěné kyseliny sírové pro vznik pasivační vrstvy PbSO₄ (roztok 3 kapek konc. H₂SO₄ do 50 ml vody, pH = 3) a byly ponechány na vzduchu pro vyschnutí. Na povrch byly naneseny ponorem 3 vrstvy laku Paraloid B72 v xylenu (2 vrstvy 10% a 1 vrstva 20% roztoku). Zlomené předměty byly lepeny hustým roztokem Paraloidu B72 v xylenu.

Nakonec byly předměty zakonzervovány mikrokrystalickým voskem Revax 30, který byl aplikován ponorem do taveniny.



Obr. 6 Uložení předmětů do sítky



Obr. 7 Zapojení redukční aparatury

Výsledný vzhled vybraných předmětů před a po zásahu znázorňují Obr. 8, 9 a 12, 13. Na Obr. 10 a 11 je zachycena změna vzhledu reliéfu fontu, jehož zachování bylo klíčové.



Obr. 8 Vzhled litery 1.687 před zásahem



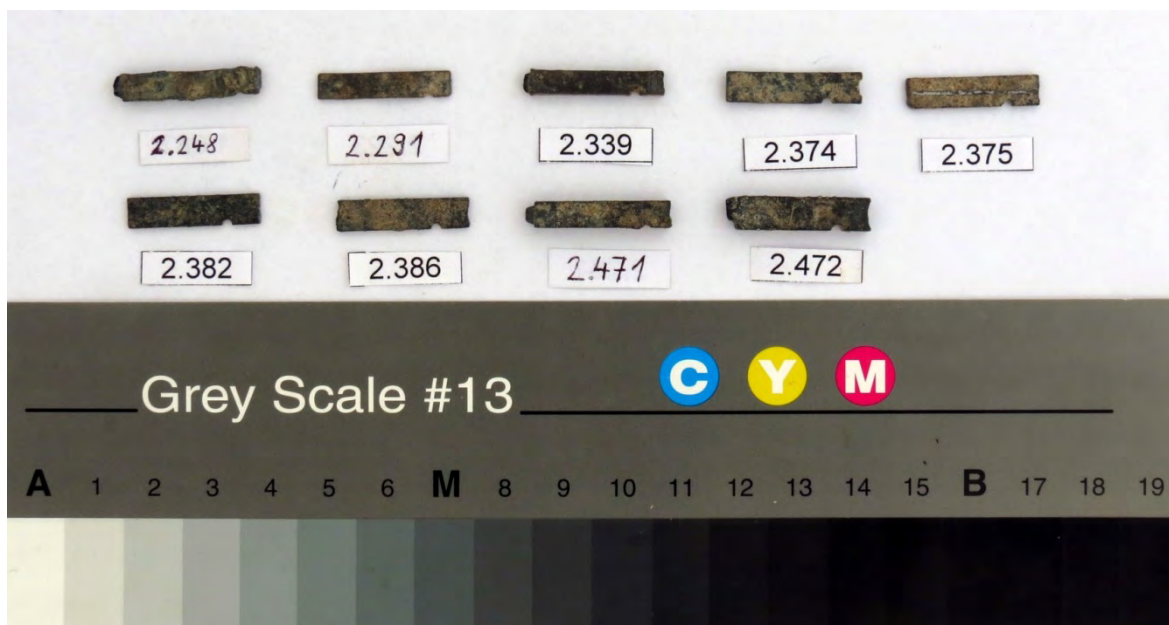
Obr. 9 Vzhled litery 1.687 po zásahu



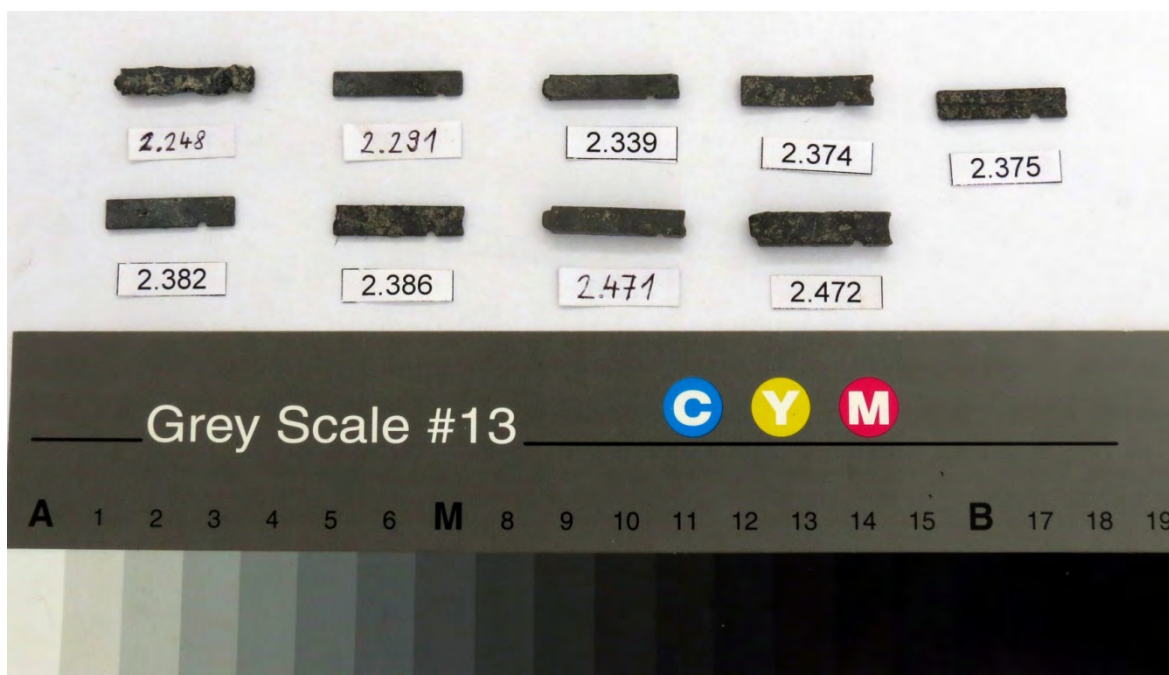
Obr. 10 Reliéf fontu litery 1.687
před zásahem



Obr. 11 Reliéf fontu litery 1.687
po zásahu



Obr. 12 Vzhled liter 2.248 – 2.472 před zásahem



Obr. 13 Vzhled liter 2.248 – 2.472 po zásahu

ZÁVĚR A DISKUZE

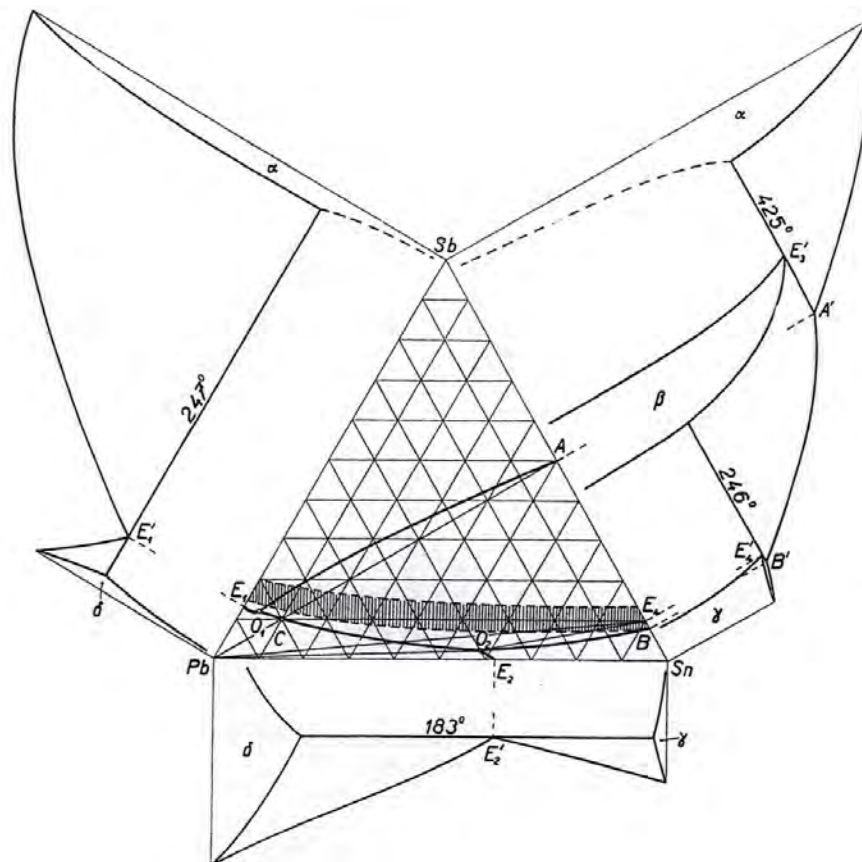
Průzkum

Podle výsledků materiálového složení metodou XRF bylo stanoveno střední složení souboru liter jako 79 % Pb, 14 % Sn, 6 % Sb a 1 % Fe. Jak se později ukázalo, železo bylo přítomné pouze v korozních produktech, nikoli ve slitině, pochází tedy ze zeminy, v níž byly litery nalezeny. Samotná slitina se skládá z olověné matrice a zrn korozně odolné fáze SnSb. Jak lze sledovat na Obr. 4, koroduje pouze olověná matrice. Ke korozi přednostně dochází na rozhraní fází, což způsobuje vznik prasklin (Obr. 5). Srovnáním výsledků XRF měření na korodovaném a očištěném povrchu byl obsah olova po očištění

nižší. Dá se tedy předpokládat, že by se mohla nekorodovaná zrna fáze SnSb při korozi matrice uvolňovat ze struktury.

Složení předmětů značně kolísá, u některých liter ze souboru více poškozených byl zjištěn vyšší obsah cínu. Naopak u liter z muzea Plantin-Moretus v Antverpách byly více korodovány ty, které obsahovaly více antimonu [Storme, 2013]. Podle ternárního fázového diagramu Pb-Sn-Sb (Obr. 14) při vyšším obsahu cínu společně s obsahem antimonu vzniká více intermetalické fáze SnSb, která následně způsobuje galvanickou korozi mikrostruktury.

Při průzkumu korozních produktů dvěma metodami (XRD a LSV) byla potvrzena přítomnost jako hlavního korozního produktu PbCO_3 , dále pak PbO a také SiO_2 . Přítomnost oxidu křemičitého dokladuje uložení předmětů po dlouhou dobu v půdě. Navíc díky analýze LSV bylo možné nastavovat parametry redukční aparatury, aby došlo k redukci právě PbCO_3 .



Obr. 14 Ternární fázový diagram Pb-Sn-Sb [Jareš, 1950]

Konzervátorský zásah

Zásah metodou hromadné elektrochemické redukce se osvědčil jako účinný a bezpečný pro zachování detailů reliéfu. Při testování vybraných elektrolytů bylo nutné u 0,5 M Na_2SO_4 přidávat roztok 1 M NaOH pro stabilizaci pH kolem 8, během redukce však pH elektrolytu klesalo. Navíc při následném dočištění povrchu preparačními nástroji zbytky korozní vrstvy s oxidem křemičitým pevně držely na povrchu a bylo náročné je odstranit. Roztok 0,5 M Na_2CO_3 . NaHCO_3 si držel stabilně pH = 10 a díky tomu docházelo i k lepšímu nabobtnávání korozních vrstev, což značně usnadnilo následné odstranění korozních zbytků.

Literatura

- [1] **Fialová, Vlasta.** *Kralice*. Brno: Krajské středisko státní památkové péče a ochrany přírody, 1972.
- [2] **Degrigny, Christian a Le Gall, R.** Conservation of ancient lead artifacts corroded in organic acid environments: electrolytic stabilization/consolidation. *Studies in Conservation*. 1999, Volume 44.
- [3] **Jareš, Vojtěch.** *Metalografie neželezných kovů*. Praha: Česká matice technická, 1950.
- [4] **Patrick Storme, Marjam Jacobs, Emilie Lieten.** Research on corrosion of lead printing letters from the museum Plantin-Moretus, Antwerp. *Procedia Chemistry*. 2013.