



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VYUŽITÍ NÍZKOTLAKÉHO PLAZMATU PRO ČISTĚNÍ OLOVĚNÝCH ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZŮ

LOW PRESSURE PLASMA APPLICATION FOR THE SURFACE CLEANING OF ARCHAEOLOGICAL
OBJECTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kateřina Bubnová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1605/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Bc. Kateřina Bubnová**
Studijní program: Spotřební chemie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Využití nízkotlakého plazmatu pro čištění olověných archeologických nálezů

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je optimalizace podmínek plazmochemické redukce vrstev korozních produktů na povrchu olověných archeologických předmětů pomocí nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu. Detailní úkoly jsou následující:

1. Seznamte se detailněji s technikami analýzy povrchu kovových materiálů
2. Na originální předměty aplikujte nízkotlaké radiofrekvenční plazma generované ve vodíku a směsi vodíku s argonem
3. Charakterizujte složení povrchu vzorků před a po plazmochemickém opracování vybranými technikami
4. pokuste se najít optimální podmínky pro odstranění vrstev korozních produktů

Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Kateřina Bubnová
student(ka)

prof. RNDr. František Krčma, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce navazuje na problematiku mojí bakalářské práce, kde byla řešena aplikace nízkotlakého vodíkového a argon-vodíkového plazmatu na vrstvy korozních produktů olova a dle experimentálních výsledků byla nalezena vhodná teplota pro plazmochemické ošetření olověných vzorků. Proces odstraňování koroze pomocí plazmochemického ošetření, včetně jeho pracovních podmínek, je však nutné dále optimalizovat. Aby nedošlo k poškození originálních historických předmětů, pro které je tato metoda vyvíjena a které nemohou být zničeny, byla předmětem této diplomové práce optimalizace právě zmíněných podmínek při opracování. Byly připraveny modelové vzorky s uměle vytvořenou inkrustací korozních produktů o dvojitě složení. Tyto modelové vzorky byly vloženy do exikátoru s pískem a organickou kyselinou, kde následně korodovaly v prostředí koncentrované kyseliny octové nebo koncentrované kyseliny mravenčí s cílem vytvořit korozi, která se alespoň částečně přiblíží k reálné korozi na originálním předmětu. Tímto způsobem korodovaly vzorky deset měsíců. Po vyjmutí vzorků z korozního prostředí, byly vzorky vysušeny při sníženém tlaku a zataveny spolu s absorbéry vlhkosti a kyslíku do bariérové folie. Na rozdíl od bakalářské práce, kde byl pro ošetření vybrán kontinuální režim opracování vzorku v plazmochemické aparatuře, v této práci byl zvolen režim pulsní se třemi různými nastaveními podmínek. Průběh experimentu byl monitorován pomocí optické emisní spektrometrie, povrch vzorků byl analyzován metodami SEM, EDX, XRD. Získané poznatky byly poté aplikovány na originální předměty bez nálezkové dokumentace, u kterých by nevedlo jejich případné zničení.

KLÍČOVÁ SLOVA

Olovo, koroze, odstraňování koroze, nízkotlaké plazma, argon-vodíkové plazma, vodíkové plazma, optimalizace procesu.

ABSTRACT

This diploma thesis builds on my bachelor thesis, which was focused on the application of low-pressure hydrogen plasma and argon-hydrogen plasma on layers of corrosion products. According to results of the experiments, an appropriate temperature for plasma chemical treatment of lead samples was detected. However, the process of corrosion removal through plasma chemical treatment needs to be further optimized to prevent potential damage to the original historical artefacts. Optimization of the treatment process is therefore the main subject of this work's research. The model samples with artificial corrosion layers with dual composition were prepared. These samples were put to desiccator with sand and organic acid. The samples corroded in environment of acetic acid or formic acid with the aim of creating the corrosion, which would be at least partially simulated with corrosion on the original artefacts. The process of corrosion lasted for eleven months. After that, the samples were dried out under reduced pressure, put to the protecting foil with humid and oxygen absorbers. In contrast with my bachelor thesis where the continuous regime was chosen for the treatment, the pulse regime with three different condition settings is used. Process of experiment was monitored by OES, surface of samples was analyzed by SEM, EDX, XRD methods. Results from experiments with model samples were used for treatment of original artefacts with missing documentation, so their eventual damaging was acceptable.

KEY WORDS

Lead, corrosion, corrosion removal, low-pressure plasma, hydrogen plasma, argon-hydrogen plasma, process optimalization.

BUBNOVÁ, Kateřina. *Využití nízkotlakého plazmatu pro čištění olověných archeologických nálezů*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131361>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce František Krčma.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovávala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce.

.....
Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ:

Děkuji vedoucímu své diplomové práce, panu prof. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., za cenné rady, vstřícnost, ochotu, veškerou pomoc a trpělivost při zpracování diplomové práce.

Dále bych chtěla poděkovat paní Ing. Monice Trudičové a panu Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za zpracování analýz a konzultace, dále také panu Mgr. Martinu Hložkovi, Ph.D. za poskytnutí originálních předmětů.

OBSAH

1	ÚVOD	10
2	SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	13
2.1	Plazmochemické aparatury využívané v zahraničí.....	13
2.2	Plazmochemické aparatury využívané v České republice.....	18
3	TEORETICKÁ ČÁST	19
3.1	Plazma	19
3.1.1	Generování plazmatu.....	20
3.1.2	Plazmochemická redukce korozních vrstev	21
3.1.3	Aparatura pro plazmochemické ošetření.....	22
3.2	Použité analytické metody.....	23
3.2.1	Optická emisní spektroskopie (OES)	23
3.2.2	Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD).....	25
3.2.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově disperzní rentgenovou analýzou (EDX).....	27
3.2.4	Měření teploty vzorku v průběhu experimentu	29
3.3	Zkoumaný kov – olovo.....	30
3.3.1	Historické období originálního předmětu	30
3.4	Koroze materiálu	32
3.4.1	Dělení koroze	32
3.4.2	Koroze olova	34
3.5	Odstraňování korozních produktů z povrchu kovů pomocí plazmatu	36
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	38
4.1	Příprava modelových vzorků.....	38
4.2	Stanovení podmínek měření a postup při experimentu	39
4.3	Plazmochemické ošetření modelových vzorků	40
4.4	Vliv střídání na výsledky OES	41
4.5	Výsledky analýz SEM, EDX a XRD u modelových vzorků.....	42
4.6	Originální předmět	46
5	ZÁVĚR	59
6	REFERENCE.....	61

7	PŘÍLOHY	66
7.1	Obrázky doplňující diplomovou práci.....	66
7.2	Tabulky doplňující diplomovou práci	66
7.3	Abecedně řazený seznam použitých zkratk a symbolů	68

1 ÚVOD

Diplomová práce „Využití nízkotlakého plazmatu pro čištění olovených archeologických nálezů“ rekapituluje získané poznatky této problematiky aplikace plazmatu. V průběhu posledních let se rozmanitým plazmovým technologiím dostává stále více pozornosti. S mnohými z nich se již obvykle setkáváme, komplexně a všudypřítomně formují náš každodenní život a jsme jejich pravidelnými uživateli, aniž bychom si to uvědomovali. Mezi tyto vývojové trendy spadají například všem známé plazmové obrazovky, zářivky a energeticky úsporné žárovky, které jsou na plazmových procesech do značné míry závislé. Běžné jsou i plazmové povrchové úpravy rozličných materiálů za účelem zajištění a zlepšení jejich vlastností a funkcí, jedná se např. o přípravu plastů, tisk či zlepšení optických vlastností brýlí na čtení. Pravděpodobně nejstarší realizovanou komerční aplikací plazmové technologie, která se používá i v současnosti, je tvorba ozonu jako dezinfekčního prostředku pro rozklad znečišťujících látek a škodlivých mikroorganismů ve vodě a vzduchu. Plazma se dále využívá i ve více specifických odvětvích, jako je například letecký a automobilový průmysl, zpracování přírodních vláken vlny a bavlny nebo také v medicínských aplikacích a při ochraně kulturního dědictví [1, 2]. Pro náš výzkum je stěžejní právě poslední zmíněná aplikace při ochraně kulturního dědictví, které se tato práce bude nadále věnovat.

Cílem ochrany kulturního dědictví je především co nejdéle zachovat daný objekt mimo jeho přirozený život, přičemž úkony vedoucí k ochraně takového objektu by měly mít minimální dopad na změnu originality předmětu nebo uměleckého díla a v žádném případě by takto ošetřované artefakty neměly být poškozeny. Aby bylo možné zmíněné předměty dále uchovávat a konzervovat, je třeba nalézt správný proces čištění, který bude pro jednotlivé povrchy a materiály specifický. Estetické hodnoty památek jsou obvykle snižovány přítomností nečistot mechanického, biologického či chemického původu, zabraňují správnému fungování objektů, přispívají k urychlení degradace materiálů a stárnutí. Tyto nečistoty pocházejí z tzv. externích faktorů stárnutí a degradace materiálů, mezi které se řadí prach, síra, oxidy dusíku, těkavé organické sloučeniny (VOC) ze vzduchu, ozařování světlem, korozivní prvky, lidská činnost a další. Anorganické materiály, do nichž se řadí i olovo, kterým se budeme v této práci zabývat, jsou obvykle pokryty korozními vrstvami, různými druhy solí a inkrustacemi. Mnohdy je obtížné tyto usazeniny odstranit tak, aby nedošlo k poškození předmětu, původního podkladu nebo dalších hodnotných vrstev. V praxi jsou zavedeny různé metody čištění pro jednotlivé typy materiálů a kontaminující látky a dále budou zmíněny nejznámější z nich [2]. Čištění je nevratný proces, kterým jsou podmíněny další kroky zásahu (povrchové úpravy, zvýšení stability předmětu apod.), případně je jeho cílem odkrytí původního povrchu předmětu. Metody mechanického čištění jsou založeny na principu působení síly na nečistoty tak, aby se nečistoty uvolnily z předmětu. Výhodou tohoto postupu oproti jiným metodám je to, že při čištění je nejčastěji daný objekt v kontaktu pouze s čistícím médiem (např. skalpel) a nepřidává se žádná další pomocná látka, která by mohla zapříčinit jeho poškození (voda, rozpouštědla a chemické látky). Problémem při této metodě čištění je však kontrola finálního místa a velikosti aplikované síly a s tím spojené možné poškození. Dále sem spadá například i čištění vzduchem, abrazivou a ultrazvukem [3]. Další metody čištění představují odstranění znečištění

pomocí organických rozpouštědel, nevyžadují zvýšenou teplotu, avšak jsou často kombinovány s mechanickým čištěním a používaná organická rozpouštědla jsou toxická. Za výše řečená znečištění se považují dehty, živočišné materiály, vosky, mastné a olejové nečistoty či syntetická lepidla. Metoda mokrého čištění je vhodná pro odstraňování nečistot rozpustných ve vodě, jako jsou anorganické sloučeniny, iontové soli, cukry a některé typy polysacharidů a proteinů. Voda je snadno dostupné a levné čisticí medium, způsobuje však mimo jiné korozi kovů, rozpouštění, barevné změny a bobtnání. Metoda čištění pomocí povrchově aktivních látek využívá účinky sloučenin známých také jako smáčedla, detergenty nebo prací prostředky. Nevýhodou detergentů používaných v současnosti je ale jejich nízká biodegradabilita [2].

Díky vědnímu a technologickému rozvoji se ovšem začínají nabízet pokročilejší metody šetrnějšího ošetřování předmětů kulturního dědictví. Existuje například metoda čištění kovů, která při procesu odstranění krusty z předmětu využívá laser a to tak, že povrchová část krusty je převedena do stavu plazmatu a následně je zchlazena. Krušta je rozrušována díky objemovým změnám při výkyvech teploty a odděluje se od kovového povrchu. Čištění pomocí laseru je lehké, mobilní, šetrné, ale poměrně nedostupné vzhledem k pořizovacím nákladům [3]. Mezi moderní metody také samozřejmě neodmyslitelně patří čištění pomocí plazmatu. Nespornou výhodou této metody je částečná až úplná desalinace (odsolení korozních vrstev, které jsou zdrojem agresivních aniontů, vedoucí ke zvýšené korozní stabilitě kovů) povrchu, zkrěhnutí korozních produktů, zrychlení procesu odstraňování korozních vrstev z povrchu předmětů a výrazné omezení mechanické síly, která by jinak byla potřebná pro odstranění těchto vrstev. Plazmové čištění eliminuje potřebu chemických rozpouštědel a celý proces je nebo může být uživatelsky i environmentálně přívětivý. [3, 4]. My se pro účely této práce dále budeme zabývat pouze plazmochemickým čištěním kovů, konkrétně olova.

Aby bylo možné přistoupit k samotnému čištění, musí existovat předmět, který bude daný zákrok vyžadovat, tedy předmět, který v čase degradoval, jinými slovy korodoval. Korozi lze podle literatury definovat jako „znehodnocení materiálu způsobené chemickým nebo fyzikálně chemickým působením prostředí“. Korozi podléhají jak kovy, tak i další materiály jako plasty, silikátové stavební materiály, přírodní materiály a textil. Nejrozsáhlejším korozním prostředím je zemská atmosféra, jejímž vlivům je vystavena valná část výrobků, dalšími korozními činiteli jsou také různé půdy, říční a mořské vody či nejrůznější chemikálie a zplodiny produkované lidskou činností [5].

Diplomová práce navazuje na bakalářskou práci. V bakalářské práci Čištění olovených předmětů pomocí plazmatu [5] byla řešena problematika experimentální práce s olovem a aplikace plazmatu na jeho korozní vrstvy. Na dvou sériích vzorků byly vytvářeny korozní produkty v parách koncentrované kyseliny mravenčí a koncentrované kyseliny octové. Vzorky byly následně ošetřeny ve vodíkovém a argon-vodíkovém plazmatu při teplotách 110, 120 a 130 °C, výkon byl regulován automaticky pomocí nastavení maximální teploty. Teplota byla hlavním sledovaným parametrem z důvodu nízkému bodu tání olova, protože by bylo nežádoucí, aby se sledovaný vzorek začal tavit, a to i na atomární úrovni. Průběh plazmochemického ošetření byl monitorován pomocí optické emisní spektrometrie, kde byla zaznamenávána závislost relativní intenzity OH radikálů na čase. Pozitivní vliv na stabilitu

aplikovaného výboje v argon-vodíkovém plazmatu mělo složení pracovních plynů 1:1 argonu s vodíkem. Dle analýzy XRD byla teplota 130 °C vyhodnocena jako nejvhodnější pro odbourání korozních vrstev, ale přitom i bezpečná z hlediska natavení předmětu. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie byly pořízeny snímky povrchů vzorků, ze kterých je patrný rozdíl ve vzhledu povrchu před aplikací plazmatu a po aplikaci, kde jsou již korozní vrstvy značně rozrušeny, jsou šupinové a odlupují se.

V diplomové práci byla řešena problematika odstraňování korozních produktů olova opět s využitím metody plazmochemického ošetření v nízkotlakém nízkoteplotním plazmatu. Vzorky pro tuto práci byly připraveny s ohledem na reálnost korozního prostředí, a proto byl ke kyselině mravenčí a kyselině octové přidán ještě písek. Po vytvoření inkrustace byly vzorky na rozdíl od bakalářské práce plazmochemicky ošetřovány ne v kontinuálním, ale v pulsním režimu vodíkového výboje s nastavením střídy na 20 %, 50 % a 80 % s manuální regulací výkonu tak, aby teplota nepřesáhla bezpečnou hranici 130 °C. Proces byl monitorován pomocí optické emisní spektroskopie (OES) a teplotního čidla, které bylo připevňováno na vzorek. Pro identifikaci materiálového složení vzorků byly využity analytické metody skenovací elektronová mikroskopie (SEM), energiově disperzní rentgenová analýza (EDX) a rentgenová difrakční analýza (XRD). Poznatky získané při experimentech s modelovými vzorky následně vedly k ošetření reálných předmětů. Pro plazmochemické ošetření byly vybrány dva originální artefakty, z nichž jeden byl ošetřen v čistě vodíkovém plazmatu, druhý v argon-vodíkovém plazmatu při složení pracovního plynu argon a vodík 1:1.

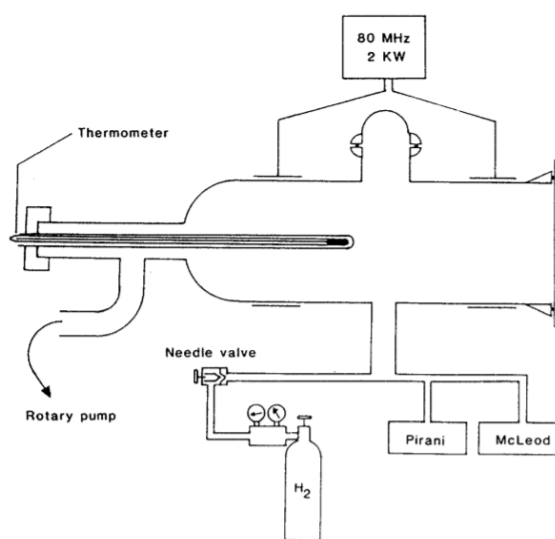
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Plazmochemické aparatury využívané v zahraničí

Kapitola shrnuje vývoj experimentů s využitím převážně nízkotlaké plazmové technologie v oblasti restaurování a konzervace archeologických kovových artefaktů [4].

První experimenty byly pravděpodobně realizovány skupinou vědců V. D. Danielse, L. Hollanda a M. W. Pascoea [7]. Jako pracovní plyny použili směs kyslíku s argonem (v poměru 1:1) a směs vodíku s argonem (v poměru 1:1), plazma bylo generováno pomocí nízkotlakého radiofrekvenčního doutnavého výboje. Teplota ošetřovaných předmětů byla měřena termočlánkem vloženým přímo do plazmatu a v obou případech se držela pod 50 °C. Výsledky ukázaly, že vodíkové plazma má schopnost „regenerovat“ olovo, měď a stříbro a vyčistit tyto kovy od některých jejich korozních produktů. Rovněž zjistili, že v tomto druhu plazmatu lze redukovat hematit na magnetit. Kyslíkové plazma se ukázalo být vhodné spíše pro odstraňování organických materiálů, protože v něm docházelo k oxidaci, což je nežádoucí jev v aplikaci pro konzervátorství řady materiálů, mimo jiné i kovů [7]. O pár let později použili doutnavý výboj generovaný ve vodíku a směsi vodíku s neonem k čištění daguerrotypií (destiček ze stříbra, které dříve sloužily jako základ pro fotografie). Daguerrotypie byly ošetřeny dvojím způsobem. V prvním případě byly do plazmatu pouze vloženy, v druhém případě byly zapojeny jako jedna z elektrod. Cílem metody byla redukce zčernalého stříbra zpět na stříbro. Zapojení stříbrného předmětu jako elektrody v zařízení generujícím plazma bylo úspěšné s ohledem na redukční účinky vodíkového plazmatu. Použitím této metody se zachovává původní stříbro [8].

Na výzkum v této oblasti navázala v 80. letech minulého století švýcarská skupina vědců v čele se Stanislavem Vepřkem úspěšnou aplikací nízkotlakého vodíkového plazmatu na železné archeologické předměty. Metoda do značné míry umožnila odstranění chloridů, čímž se značně snížila pravděpodobnost vzniku sekundární koroze.



Obrázek 1: Schéma aparatury dle S. Vepřka [9].

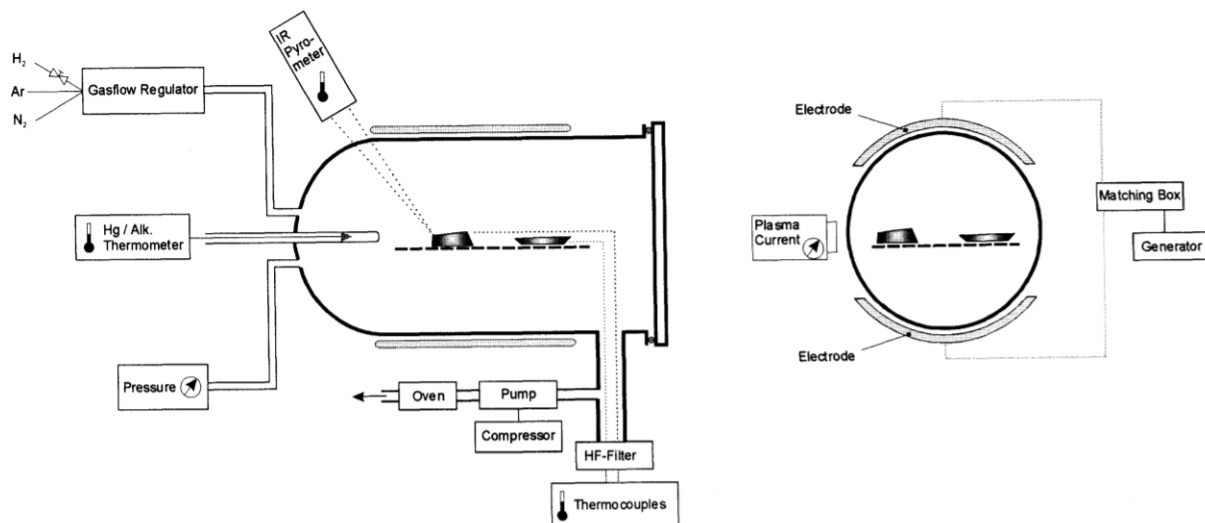
Všechna následující zařízení využívaná pro aplikaci plazmatu a ošetření kovových předmětů vycházejí z původního konceptu S. Vepřka, který zobrazuje *Obrázek 1*.

Základem aparatury byl reaktor z Pyrexového skla s vnitřním průměrem 15 cm a délkou 45 cm, se dvěma vnějšími elektrodami chlazenými vodou, které byly připojeny k vysokofrekvenčnímu generátoru (80 MHz, 2 kW). Vakuum v aparatuře bylo zajišťováno rotační olejovou vývěvou. Vodík o čistotě 99,999 obj. % byl do systému přiváděn přes jehlový ventil. Teplota v průběhu experimentu byla měřena pomocí rtuťového teploměru uvnitř aparatury, který byl chráněn železným plechem. Ošetřované předměty mohly být buď zavěšeny na tenkém železném drátku, nebo položeny na skleněné mřížce. Typické podmínky ošetřování byly následující – tlak v reaktoru 1 torr; průtok vodíku $\sim 100 \text{ torr}\cdot\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\sim 8 \text{ sccm}$); teplota ošetřovaného železného předmětu dosahovala 350–380 °C; doba ošetření předmětu byla závislá na jeho stavu a ohybovala se od 20 do 70 hodin. První částí výzkumu byla modelová studie, kdy byl na modelových vzorcích zkoumán vývoj korozních produktů a odstranění chloridových aniontů. Poté následovalo ošetření reálných předmětů. Touto metodou byl ošetřen římský klíč, část římských vah a římský stylus, který se používal při psaní do vosku. Výsledky ukázaly, že aplikace nízkotlakého vodíkového plazmatu na kovové historické artefakty je účinná. Její největší výhodou oproti klasickým metodám je efektivní odstranění chloridů a snadné odkrytí původního reliéfu předmětu. Pro analýzu byly využity metody XPS (rentgenová fotoelektronová spektroskopie), XRD (rentgenová difrakční spektroskopie), TGA (termogravimetrická analýza) a IC iontová chromatografie) [9].

Postupem času byla plazmochemická aparatura modifikována. V další studii se jejím základem stal křemenný válec dlouhý 35 cm s průměrem 10 cm. K němu byly z vnějšku připevněny dvě měděné elektrody chlazené vodou s rozměry 6×15 cm, ke kterým byl připojen zdroj vysokofrekvenčního elektrického pole. Teplota uvnitř reaktoru byla měřena rtuťovým teploměrem. Reaktor byl kontinuálně čerpán rotační olejovou vývěvou. V průběhu experimentu se tlak při průtoku vodíku v řádu několika desítek sccm pohyboval mezi 0,3–2 torry, vodík byl do systému přiváděn jehlovým ventilem. Stejně jako u minulé studie probíhal výzkum na modelových vzorcích a následně na originálních předmětech. K již dříve zmíněným analýzám přibyla metoda SEM (skenovací elektronová mikroskopie) [10].

Další aparatura byla zkonstruována skupinou okolo Katariny Schmidt-Ott ve Švýcarsku a využívala vodíkové plazma s příměsí argonu [11]. Systém se skládal z výbojové trubice z Pyrexového skla (průměr 45 cm a délka 150 cm), kde bylo možné ošetřovat větší množství předmětů současně nebo předměty o větších rozměrech. Na vnější stěně reaktoru byly umístěny dvě měděné vodou chlazené elektrody připojené na radiofrekvenční generátor o frekvenci 27,12 MHz a výkonu 4 kW. Ve střední části reaktoru byla umístěna skleněná mřížka, na kterou se vkládaly ošetřované předměty. Aparatura byla kontinuálně čerpána dvoustupňovou olejovou vývěvou, tlak v systému během procesu ošetřování se pohyboval v rozmezí 20 až 90 Pa a byl měřen membránovým vakuometrem. Aparatura následně prošla vylepšeními. Pro lepší monitoring byla teplota měřena třemi způsoby–rtuťovým/alkoholovým teploměrem, který byl v kontaktu pouze s vnější stěnou reaktoru, infračerveným pyrometrem zaměřeným na předmět, který byl taktéž mimo reaktor, a termočlánkem, který byl umístěn uvnitř plazmochemického

reaktoru přímo na povrchu ošetřovaného předmětu [11], detailnější popis můžeme vidět na *Obrázku 2*, data z jednotlivých způsobů měření teploty jsou uvedena v *Tabulce 1*.



Obrázek 2: Schéma aparatury dle Katariny Schmidt-Ott s vylepšeními pro monitorování teploty [11].

Tabulka 1: Podmínky ošetření a naměřené teploty vzorků pomocí kapalinového teploměru, infračerveného pyrometru a termočlánu [11].

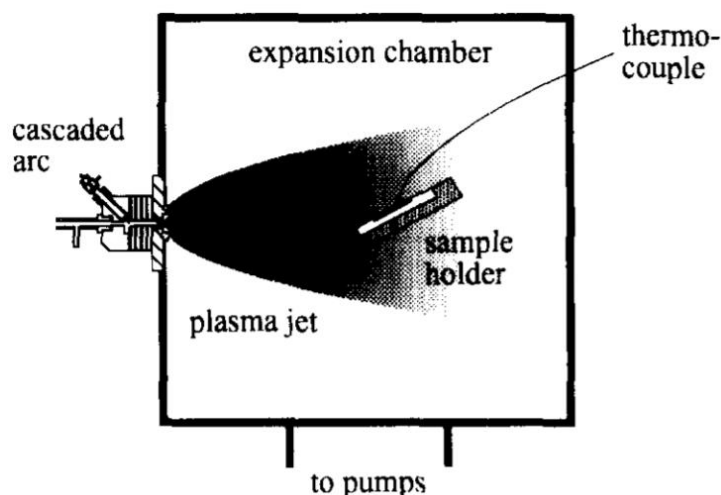
ošetřovaný vzorek	tlak plynu/ průtok plynu/ výkon zdroje	teplota (°C), kapalinový teploměr	teplota (°C), infračervený pyrometr	teplota (°C), termočlánek
železo, lehce zkorodované	53 Pa 8 l/h (H ₂) 0,8 l/h (Ar ₂) 1,1 kW	147	124	133
železo, velmi zkorodované	45 Pa 8 l/h (H ₂) 0,8 l/h (Ar ₂) 1,25 kW	148	106	116
železo, lehce zkorodované	25 Pa 4 l/h (H ₂) 0,4 l/h (Ar ₂) 1,2 kW	107	příliš nízká pro změření	103
železo, lehce zkorodované	21 Pa 3 l/h (H ₂) 0,3 l/h (Ar ₂) 1,1 kW	82	příliš nízká pro změření	79

Při srovnání dat ze systémů měřících teplotu se odhalily značné odchylky. Nejvyšší hodnoty vykazoval rtuťový/alkoholový teploměr, zbylá dvě zařízení byla srovnatelná (viz *Tabulka 1*). Aby se zabránilo změnám v metalurgických strukturách artefaktů, byla jako bezpečná pro ošetřování železných předmětů vyhodnocena teplota 120 °C [11].

Vědecká skupina v Athénské Ústavu materiálových věd využívá nízkotlaké vodíkové plazma k ošetření zkorodované oceli a železných historických artefaktů, které následně analyzovali pomocí XRD. Aparatura byla založena na poznatcích S. Vepřka a byla složena z válcovitého reaktoru z Pyrexového skla o délce 130 cm a vnitřním průměru 40 cm. Byla čerpána vakuovou vývěvou na tlak 10^{-2} torr, pracovní plyny (vodík, methan a dusík) byly přiváděny prostřednictvím jehlových ventilů. Z vnější strany byly k reaktoru připevněny dvě měděné vodou chlazené elektrody napojené k radiofrekvenčnímu generátoru s frekvencí 27,12 MHz a výkonem 4 kW. Teplota byla měřena rtuťovým teploměrem. Vzorky se umísťovaly na skleněnou mřížku v delší ose reaktoru a byly ošetřovány ve vodíkovém plazmatu při tlaku 0,8–1 torr (107–133 Pa) a teplotě 240–280 °C. Předměty byly plazmochemicky ošetřeny v několika cyklech v rozmezí od 1 do 20 hodin. Během tohoto procesu se vrstvy korozních produktů stávaly poréznějšími a v důsledku toho bylo následně možné je mechanicky odstranit skalpelem bez vynaložení většího úsilí. Vzorky byly znovu ošetřeny plazmatem opět v rozsahu 1–20 hodin a cyklus ošetření a odstraňování korozních vrstev se opakoval až do úplného vyčištění předmětu [12].

Skupina z Ústavu materiálových věd spolupracovala s týmem z Technické univerzity v Athénách na plazmochemické redukci korozních vrstev bronzů. Zařízení opět vycházelo z konceptu S. Vepřka. Reaktor z Pyrexového skla měl tvar zvonu (délka 46 cm a vnitřní průměr 40 cm). Radiofrekvenční generátor (27,12 MHz, 2,8 kW) byl k reaktoru napojen přes dvě měděné elektrody na jeho vnější stěně a byl evakuován na tlak 10^{-2} torr. Čistý vodík byl do systému přiváděn jehlovým ventilem přes průtokoměr. Teplota byla monitorována termočlánkem, který chránil obal z Pyrexového skla a byl umístěn v ose reaktoru. Ošetření bronzových předmětů probíhalo v čistě vodíkovém plazmatu po dobu 1, 2 a 4 hodin při výkonu 650 W, teplotě 190–200 °C a tlaku 0,8 Torr (107 Pa). Bezpečné teploty pro ošetření byly stanoveny v rozmezí 190–200 °C, protože dle fázového diagramu Cu-Sn by při těchto teplotách nemělo dojít k žádným změnám v pevné fázi. Byla zkoušena i nižší teplota (100 °C), ale nedocházelo při ní ke změnám ve struktuře ani složení korozních vrstev. Vzorky byly analyzovány pomocí optického mikroskopu, elektronovým rastrovacím mikroskopem s prvkovou analýzou a metodou XRD [13].

Rovněž byla zkoušena zařízení fungující ve zcela jiných konfiguracích. Na univerzitě v Eindhovenu probíhal výzkum aplikace plazmatu na železné artefakty pomocí aparatury, která generovala plazma kaskádovým obloukovým zdrojem. Plazma expandovalo anodovým prostorem do vakuové komory, vzorek se umísťoval na speciální držák, jak lze vidět na *Obrázku 3*:



Obrázek 3: Schéma aparatury s kaskádovým obloukem z univerzity v Eindhovenu [14].

Systém byl čerpán rotační olejovou vývěvou, která udržovala tlak na 50 Pa. Teplota byla měřena termočlánkem přiloženým k povrchu předmětu a dosahovala 560 °C. Experimenty probíhaly v argon-vodíkovém plazmatu po dobu 20 minut na modelových vzorcích a železných historických artefaktech. Efektivita opracování byla vyhodnocována analytickou metodou PIXE (částicemi indukované rentgenové záření) [14, 15].

Další testovanou možností pro redukci korozních vrstev bylo fyzikální rozprašování v plazmatu. Plazma bylo generováno pomocí magnetronu z mikrovlnné trouby (2,45 Hz a 1,3 kW) připojené k podtlakové komoře. Jako pracovní plyn byl zvolen argon a jeho tlak se v průběhu experimentu pohyboval v rozmezí 10^{-5} – 10^{-4} mbar (10^{-2} – 10^{-1} Pa). Předměty ošetřované touto metodou byly vyrobeny převážně z mědi a účinky aplikované metody byly vyhodnocovány metodami SEM-EDX, PIXE, XRD, RBS (spektroskopie Rutherfordova zpětného odrazu) a ICP-MS (hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací) [16].

V roce 2017 M. Boselli a jeho kolegové v Bologni publikovali článek o čištění daguerrotypií z 19. století pomocí plazmové trysky za atmosférického tlaku [17]. Daguerrotypie byly ošetřeny dvěma komerčními plazmovými systémy (kINPen 09, Neoplas ToolsGmbH) a dále speciálně vyvinutým zdrojem plazmového dielektrického bariérového výboje (DBD) s kontrolovaným objemem při atmosférickém tlaku. Pracovním plynem byla směs argonu s vodíkem (H_2 zastupoval 35 % obj.). Efektivita plazmochemického ošetření byla vyhodnocována na základě analýz SEM-EDX, mikro-Ramanovou spektroskopií a ATR-FTIR spektroskopií [17].

2.2 Plazmochemické aparatury využívané v České republice

První zařízení pro plazmochemické ošetřování kovových archeologických artefaktů bylo sestrojeno na počátku 90. let v Brně na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity a vycházelo z původní aparatury S. Vepřka. Ke skleněnému válcovému reaktoru byly z vnější strany připevněny dvě měděné elektrody připojené na radiofrekvenční zdroj (13,54 MHz). Uvnitř reaktoru byl vložen rtuťový teploměr, kterým se monitorovala teplota během procesu. Předměty ošetřované na této aparatuře byly převážně železné.

Další zařízení bylo v roce 1996 opět konstruováno podle konceptu S. Vepřka a bylo využíváno ve Středočeském muzeu v Roztokách u Prahy. Ve vodíkovém plazmatu byly ošetřovány železné předměty při maximální teplotě 150 °C a stříbrné předměty při maximální teplotě 180 °C. Vysokofrekvenční generátor (27,12 MHz, 2,8 kW) je k reaktoru připojen přes dvě elektrody na jeho vnější stěně. Železné předměty byly ošetřovány po dobu 5 hodin v argon-vodíkovém výboji při tlaku 53 Pa. Uvnitř reaktoru byl umístěn rtuťový teploměr pro sledování teploty během ošetřování. Původně byly předměty ošetřovány při teplotě 400 °C, ale u železných kalených artefaktů docházelo k narušování metalografické struktury vlivem popouštění, proto byla teplota snížena na již zmíněných 150 °C.

V Brně v Metodickém centru konzervace při Technickém muzeu byla sestrojena další aparatura. Základem byl válcový recipient ze skla o délce 1,5 m a vnitřním průměru 40 cm s roštem z křemenného skla pro ukládání předmětů. K vnější stěně reaktoru byly připevněny dvě válcovité měděné elektrody o délce 1 m připojené na radiofrekvenční generátor Cesar (13,56 MHz, 5 kW). Standardní provoz zařízení probíhá při výkonu 500 W. Výboj je generován při tlaku 40–50 Pa ve směsi argonu s vodíkem (200 ml Ar, 200 ml H₂) [4].

Na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně je provozováno od roku 1999 laboratorní zařízení pro plazmochemické ošetřování kovových předmětů, jeho popis je detailněji uveden v kapitole 3.1.3. Na této aparatuře byla realizována měření na modelových vzorcích i reálných objektech, jejichž výsledky budou diskutovány v rámci Experimentální části této diplomové práce.

Existuje zde ještě další metoda (tzv. plazmová tužka) vyvinutá na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně, kdy redukce korozních vrstev probíhala nikoliv za sníženého tlaku, ale za atmosférického. Plazma bylo prostřednictvím této tužky aplikováno na archeologické předměty z kovu a ze skla. Toto zařízení je složeno z plazmové trysky, případně ze systému trysek, kde je buzen elektrický výboj. Výboj je možné generovat stejnosměrným, nízkofrekvenčním, vysokofrekvenčním nebo mikrovlnným zdrojem napětí s velmi malým dodávaným výkonem v jednotkách až stovkách W. Výboj lze generovat ve volné atmosféře i pod hladinou kapaliny. Teplota plazmatu se pohybuje v rozmezí 30–800 °C v závislosti na konstrukci zařízení [4, 18].

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Plazma

Je častým tvrzením, že veškerá hmota vesmíru je tvořena plazmatem, což by znamenalo, že se nachází v podobě elektricky vodivého plynu s atomy disociovanými na kladné ionty a záporné elektrony. Tento odhad je třeba brát s rezervou, avšak i se zřetelem na to, že jádra i atmosféry hvězd i většina mezihvězdného vodíku a plynné mlhoviny jsou tvořeny plazmatem. Termín plazma poprvé použil Irvin Langmuir roku 1928 a tímto pojmem definoval plazma jako kvazineutrální ionizovaný nebo částečně ionizovaný plyn v elektrickém výboji. Poněkud přesnější definice od Francise F. Chena však zní následovně: „Plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování“. Kolektivním chováním jsou myšleny takové pohyby částic, které jsou závislé jak na lokálních podmínkách, tak i na stavu plazmatu v jeho vzdálenějších oblastech [19, 20]. Plazma se také často označuje jako čtvrté skupenství hmoty. Ke vzniku tohoto čtvrtého skupenství dochází v důsledku ohřívání dané látky na teplotu vyšší, než jsou vazebné energie jednotlivých stavů hmoty [21]. Je to komplex směsi různých složek, jako jsou elektrony a ionty, atomy a molekuly, UV fotony, radikály a vyzářené teplo [2].

Aby mohl být ionizovaný plyn označen za plazma, je nutné, aby splňoval následující parametry:

1. kvazineutralita, což znamená, že počet kladně nabitých částic N^+ a počet záporně nabitých částic N^- je stejný a plazma se tím pádem z vnějšího pohledu jeví jako neutrální prostředí

$$N^+ \approx N^-; \quad (1)$$

2. lineární rozměry plazmatu (plazmového objektu) l musí být mnohem větší než charakteristická délka elektrostatického odstínění h_D , tzv. Debeyova délka

$$l \gg h_D; \quad (2)$$

3. v ideálním plazmatu je dostatečný počet částic N_D v Debyově kouli, a tudíž je h_D statisticky významným parametrem

$$\frac{4}{3}\pi h_D^3 N \gg 1; \quad (3)$$

4. frekvence elektronových flukтуаčních oscilací plazmatu neboli plazmová frekvence, Π^- musí být podstatně vyšší než srážková frekvence ν [22]

$$\Pi^- \gg \nu. \quad (4)$$

Plazma můžeme rozdělit podle teploty na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Z praktického hlediska se za vysokoteplotní považuje plazma s teplotou větší než 10^5 K. Jedná se o téměř zcela ionizovaný plyn a vyskytuje se při nukleárních výbuších, jaderných fúzích či v nitrech hvězd. Za nízkoteplotní plazma se považuje plazma s teplotou pod 10^3 K a dělí se dále na:

izotermické plazma

$$T_e \sim T_i \sim T_g \quad (5)$$

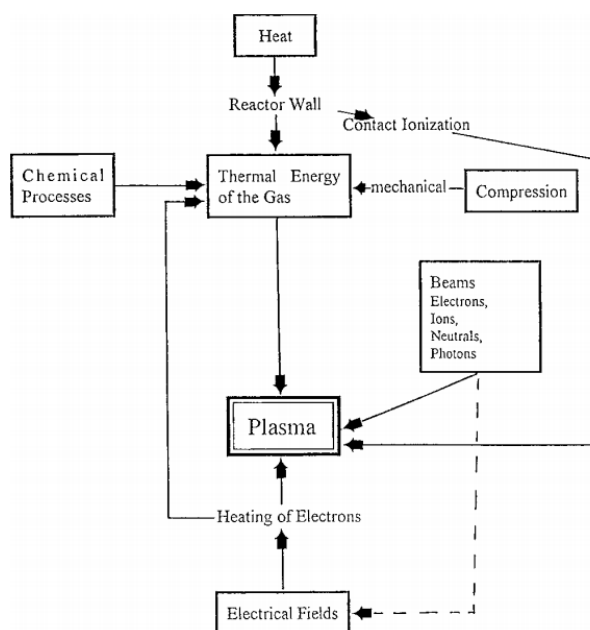
a neizotermické plazma

$$T_e \neq T_i \neq T_g \text{ (obvykle však platí } T_i \sim T_g), \quad (6)$$

kde T_e je teplota elektronů, T_i je teplota iontů a T_g teplota neutrálního plynu. S nízkoteplotním plazmatem se setkáváme například v osvětlovacích zářivkách a výbojkách, plazmatronech a při laboratorním využití. Teplota je zde brána jako míra střední kinetické energie částic. Jde tedy o to, že elektrony jsou lehké a rychlé a těžké částice pomalé [22, 23].

3.1.1 Generování plazmatu

Existuje řada způsobů (*Obrázek 4*), jak lze neutrálnímu plynu dodat potřebnou energii pro generování plazmatu. Jednou z možností je termální energie dodaná například v podobě plamenu, kdy exotermní chemická reakce molekul slouží jako primární energetický zdroj. Až do bodu generace plazmatu je taktéž možné plyn zahřát adiabatickou kompresí. Dále lze plazma generovat svazky nabitých částic, zejména elektronů. Nejvíce se však v praxi využívá metoda, kdy je do neutrálního plynu vkládáno elektrické pole a způsobuje tvorbu nosičů náboje. Pokud se elektrony nebo fotony s dostatečnou energií srazí s neutrálními atomy a molekulami, v plynné fázi jsou produkovány elektrony a ionty [23, 24]. V *Tabulce 2 a Tabulce 3* je uveden přehled vybraných elementárních interakcí, ke kterým v plazmatu dochází.



Obrázek 4: Principy generování plazmatu [24].

Tabulka 2: Přehled vybraných příkladů srážek těžkých částic [25].

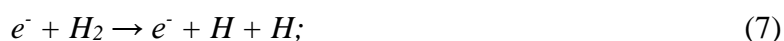
název interakce	zápis interakce
přenos náboje	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
párové srážky	$A^m + A^m \rightarrow A + A^+ + e^-$
reakce iontů s molekulami	$A^+ + BC \rightarrow AC^+ + B$
chemické reakce	$A + BC \rightarrow AC + B$
chemické reakce s plazmovými radikály	$R + BC \rightarrow RC + B$
chemické reakce s excitovanými atomy nebo molekulami	$A^* + BC \rightarrow AC + B$
spontánní deexcitace	$A^{*/m} \rightarrow A + h\nu$

Tabulka 3: Přehled vybraných příkladů srážek elektronů [25].

název interakce	zápis interakce
excitace atomů	$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$
deexcitace srážkami	$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + h\nu + e^-$
ionizace atomů	$e^- + A \rightarrow A^+ + 2 e^-$
excitace molekul	$e^- + AB \rightarrow AB^{*/m} + e^-$
deexcitace srážkami	$e^- + AB^* \rightarrow AB + h\nu + e^-$
disociace molekul	$e^- + AB \rightarrow A^{(*)} + B + e^-$
disociativní ionizace	$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2 e^-$
elastické srážky	$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{\text{kin}}$
postupná excitace	$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^{**} + e^-$
postupná ionizace	$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^+ + e^-$
záchyt elektronů	$e^- + A \rightarrow A^-$

3.1.2 Plazmochemická redukce korozních vrstev

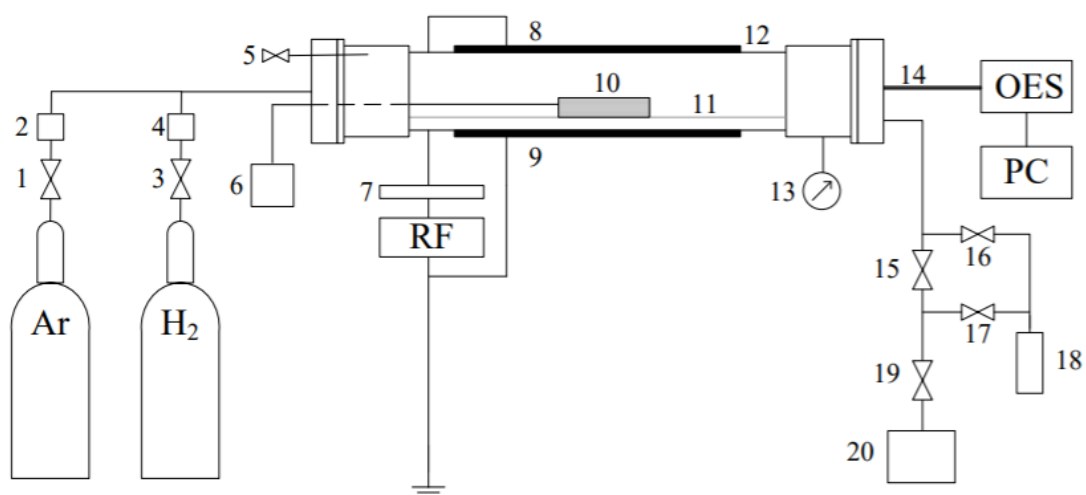
Plazmochemické ošetření funguje na principu reakcí korozních produktů v atmosféře vodíku a dalších pomocných plynů. Plazma buzené v kapacitním uspořádání radiofrekvenčním zdrojem molekuly těchto plynů disociuje, ionizuje a excituje. Molekuly vodíku ve vodíkovém plazmatu se sráží s elektrony urychlenými vnějším elektrickým polem, díky čemuž vznikají elektrony, vodíkové radikály, vodíkové kationty a vibračně nebo elektronově excitované neutrální molekuly vodíku [4, 26]:



Redukční účinky vodíkového plazmatu jsou využívány k redukci korozních vrstev. Ve výboji dochází k disociaci molekulárního vodíku a vzniká tak vodíkový radikál, který je i samostatně velmi reaktivní a ochotně interaguje s vrstvami korozních produktů a s kyslíkem, který je v nich obsažen. Tak vznikají hydroxylové radikály, jejichž projev monitorujeme pomocí metody optické emisní spektrometrie ve spektrální oblasti 305—315 nm, která bude diskutována v průběhu následujících kapitol [26].

3.1.3 Aparatura pro plazmochemické ošetření

Plazmové ošetření je univerzální a účinná technika využívaná napříč průmyslem na plastové, textilní, skleněné a kovové materiály, kam patří i olovo, kterým se zabývá tato práce. Vlastní plazmochemické ošetření vzorků bylo prováděno v experimentálním zařízení pro aplikaci nízkotlakého plazmatu, které se nachází na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně. Aparatura se skládá z reaktoru z křemenného skla, do kterého jsou vkládány ošetřované předměty na skleněný rošt, který se do reaktoru zakládá pomocí tyče. Reaktor má z obou stran nerezové příruby, z nichž jedna se dá odejmout a vzniklým otvorem můžeme do reaktoru vkládat zmíněný rošt se vzorky. K reaktoru jsou z vnější strany upevněny dvě měděné elektrody, jež slouží k připojení zdroje vysokofrekvenční energie (13,56 nebo 27,2 MHz) pro generaci plazmatu. Systém je kontinuálně čerpán rotační olejovou vývěvou tak, aby bylo možno dosáhnout tlaku nižšího než 10 Pa. Přes regulátory průtoku jsou do aparatury přiváděny pracovní plyny, obvykle se jedná o vodík a argon. Další součástí zařízení je systém pro měření teploty ošetřovaných vzorků a systém pro monitorování procesu pomocí OES [2, 4]. Detailní popis aparatury můžeme vidět na *Obrázku 5*, na *Obrázku 6* je fotografie aparatury na FCH VUT v Brně:



Obrázek 5: Experimentální uspořádání zařízení: 1, 3 – uzavírací ventil ON/OFF, 2, 4 – regulátor hmotnostního průtoku, 5 – zavzdušňovací ventil, 6 – teplotní čidlo, 7 – impedanční člen, 8, 9 – Cu elektroda, 10 – ošetřovaný předmět, 11 – rošt, 12 – reaktor, 13 – manometr, 14 – optické vlákno, 15, 16, 17, 19 – kulový ventil, 18 – vymrazovačka, 20 – rotační olejová vývěva [27].



Obrázek 6: Aparatura pro plazmochemické ošetření na FCH VUT v Brně.

Plazmochemický proces je řízen programem A3 Kontroler, ve kterém lze nastavovat dodávaný výkon, poměr a průtok plynů v pracovní směsi, maximální možnou dosažitelnou teplotu vzorku a střidu při pulzním režimu. Emisní spektra jsou snímána optickým emisním spektrometrem Ocean Optics HR4000 s mřížkou 2400 čar/mm a vyhodnocována pomocí programu Ocean Optics SpectraSuite.

Plazma lze generovat dvojím způsobem, a to v kontinuálním režimu nebo pulzním režimu. U kontinuálního režimu je plazma zapnuto po celou dobu. V případě pulzního režimu dochází k vypínání podle zvoleného nastavení střidy. Frekvence opakování pulsu je obvykle nastavena na 1000 Hz, to znamená, že doba jednoho cyklu je 1 ms. Pokud tedy střida bude zvolena v pulzním režimu například na 25 %, výboj bude během jednoho pulzu 0,25 ms aktivní a 0,75 ms neaktivní [27].

3.2 Použité analytické metody

V následujících kapitolách budou stručně představeny analytické metody, které byly použity v průběhu experimentu při plazmochemickém ošetření a následně k vyhodnocení účinnosti tohoto ošetření.

3.2.1 Optická emisní spektroskopie (OES)

Spektroskopii můžeme obecně definovat jako obor, jež se zabývá měřením a vyhodnocováním elektromagnetického záření, které je hmotou emitováno nebo s hmotou

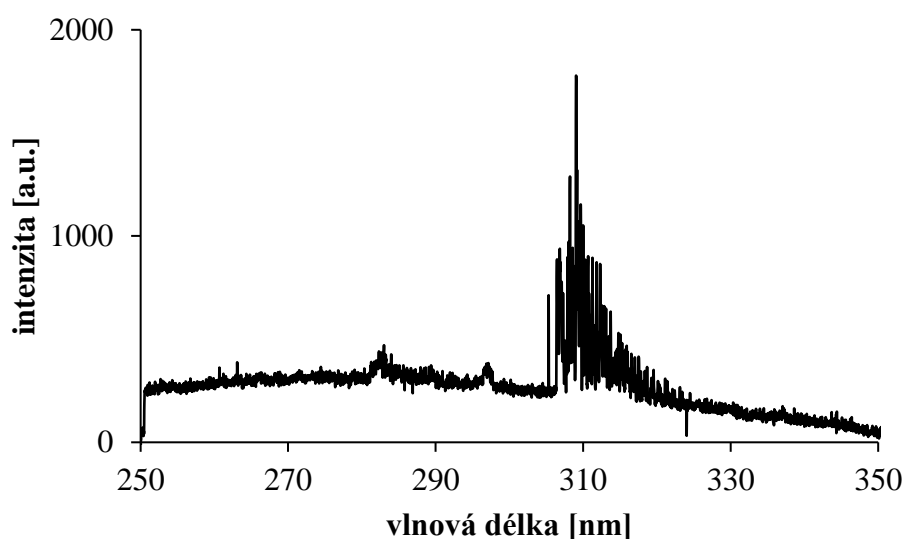
interaguje. Pro náš výzkum je důležitá pouze optická emisní spektrometrie, proto se jí budeme dále zabývat [28].

Metoda optické emisní spektroskopie byla zvolena pro monitoring průběhu experimentu plazmochemického ošetření. Jedná se o jednu z nejrozšířenějších diagnostických metod nízkoteplotního plazmatu, která je zvláště užitečná, protože poskytuje kvalitativní analýzu in situ v reálném čase a bez nežádoucího narušení plazmového procesu – je neinvazivní. V emisní spektrální analýze se využívá vlnových délek asi od 10 nm do 1500 nm, tedy spektrum viditelného i části neviditelného elektromagnetického záření. Je založena na sledování emitovaného elektromagnetického záření volnými atomy látek a pro nás důležitými dvouatomovými molekulami OH radikálů v plynném stavu [28 – 30].

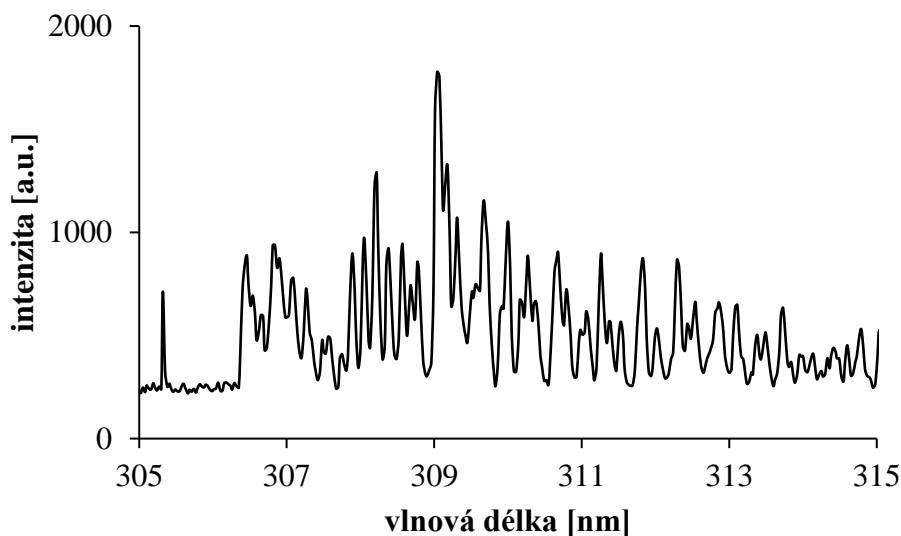
OH radikál

Ve vodíkovém plazmatu uvnitř reaktoru se během experimentu tvoří vysoce reaktivní atomární vodík, který ochotně reaguje s kyslíkem obsaženým v korozních vrstvách zkoumaného vzorku za vzniku hydroxylového radikálu neboli OH radikálu.

Chemické reakce probíhají zejména na povrchu předmětu nebo v tenké vrstvě pod povrchem, a to kvůli omezené schopnosti vodíku difundovat přes vrstvy korozních produktů. Z toho důvodu je žádoucí plazmatem opracované vrstvy odstranit a plazmochemické ošetření aplikovat opakovaně. Emisní spektrum OH radikálu (*Obrázek 7* a *Obrázek 8*) v průběhu experimentu monitorujeme právě pomocí OES [2].



Obrázek 7: Příklad spektra změřeného pomocí OES v rozsahu od 250 nm do 350 nm.



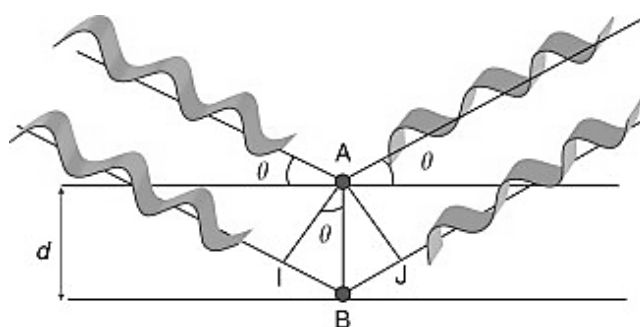
Obrázek 8: Detail spektra OH radikálu v oblasti od 305 nm do 315 nm.

3.2.2 Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD)

Rentgenová difrakční spektroskopie je základní kvantitativní i kvalitativní metodou pro určování struktury krystalických pevných látek. Každá látka má jedinečný difraktogram, na základě kterého ji lze identifikovat. Metoda je nedestruktivní a vzorek lze po analýze dále použít.

Principem metody je interakce elektronů atomů a rentgenového záření bez vzájemné výměny nebo ztráty energie, při difrakci záření na krystalové struktuře. Jedná se tedy o pružný rozptyl. Rentgenové záření je krátkovlnné elektromagnetické záření, uvolněné při dopadu urychlených nabitých částic nebo fotonů s vysokou energií na atomy látky [28].

Braggův zákon stanovuje jednoduchou podmínku, za které lze pozorovat difrakční paprsek. *Obrázek 9* znázorňuje paprsek rovnoběžného rentgenového záření, které prochází sadou paralelních mřížkových rovin o vzdálenosti d a pod úhlem dopadu θ . Mřížkové roviny se zde chovají jako zrcadlo.



Obrázek 9: Podmínka pro odraz dle Braggova zákona [31].

Dráhový rozdíl mezi vlnami rozptýlenými v bodě A a v bodě B je roven:

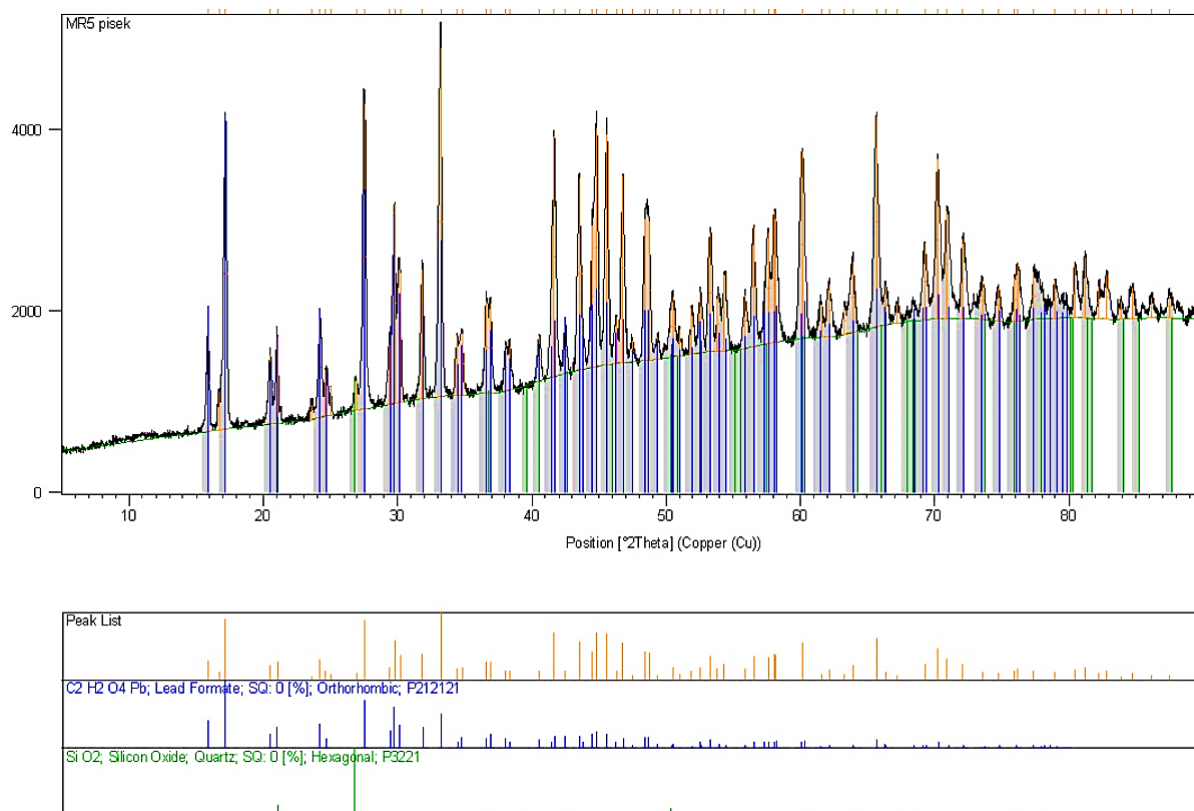
$$IB + BJ = 2d \sin \theta \quad (11)$$

Odražené vlny spolu interferují a vytvoří difrakční paprsek (odraz). Pokud je rozdíl dráhy násobkem vlnové délky λ , dostaneme Braggovu rovnici ve tvaru:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (12)$$

kde n je řád difrakce, obvykle brán jako roven jedné, λ značí vlnovou délku daného RTG záření, d je vzdálenost mezi rovinami v prostorové mřížce a θ je difrakční úhel. Jestliže je tato podmínka (Braggova rovnice) splněna, záření je zesíleno a lze jej detekovat [28, 31].

Výsledkem měření je výše zmíněný difraktogram (Obrázek 10) charakteristický pro každou látku. Difraktogram odhalil přítomnost dvou látek v korozní vrstvě olověného vzorku zkorodovaného v prostředí kyseliny mravenčí a písku: převažující *Quartz* neboli křemen, který tvoří hlavní složku písku a *Lead Formate* neboli mravenčan olovnatý, který vzniknul jako korozní produkt olova v prostředí kyseliny mravenčí.



Obrázek 10: Příklad difraktogramu s identifikovanými sloučeninami z korozní vrstvy vzorku olova zkorodovaného v kyselině mravenčí a písku, Ing. Jiří Másilko, PhD. (FCH VUT v Brně).

Prášková metoda

Vzorky byly měřeny také pomocí tzv. práškové metody. Nejširší využití práškové difrakce je v oblasti kvalitativní a kvantitativní fázové analýzy. Používá se především pro studium krystalů, identifikaci krystalických fází, charakterizaci textury či defektů mřížky a je vhodná pro měření pevných vzorků práškových i kompaktních. RTG prášková difrakce je nepostradatelnou metodou při studiu korozních procesů. Důležitým parametrem je rovinnost

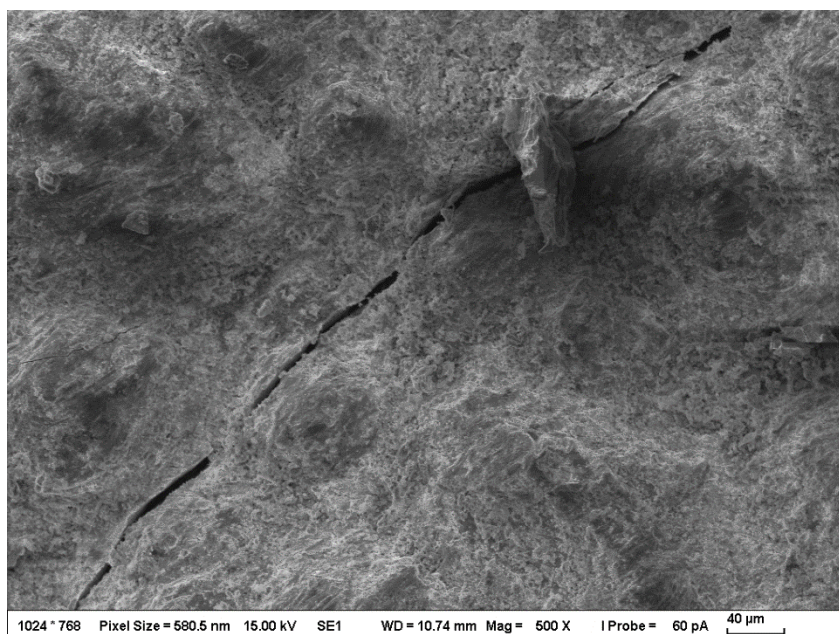
měřeného objektu. Pokud je vzorek nějakým způsobem zakřiven, kvalita naměřených dat bude bohužel horší, než u ideálně rovného vzorku [32 – 34].

Tabulka 4: Podmínky měření XRD analýzy na přístroji EMPYREAN.

podmínky měření	
režim měření	Gonio
měřená oblast	4,5 – 90 °2Theta
krok	0,013 °2Theta
krok na 1°	96 s
anoda	Cu, $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$
napětí	40 kV
proud	30 mA

3.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) s energiově disperzní rentgenovou analýzou (EDX)

Technika elektronové mikroskopie je nejdůležitější metodou pro stanovování morfologie, krystalických a defektních struktur, elementárního složení, elektrických vlastností materiálů a umožňuje zobrazení povrchu vzorku. Využívá fokusovaný elektronový paprsek, který během interakce s materiálem generuje rozmanité signály: elasticky či neelasticky rozptýlené elektrony, RTG záření, katodoluminiscenční záření atd. Elektronovou mikroskopii můžeme dělit na transmisní (TEM) a skenovací (SEM) mikroskopii. Náš výzkum využívá pouze SEM, proto se jí budeme dále věnovat.

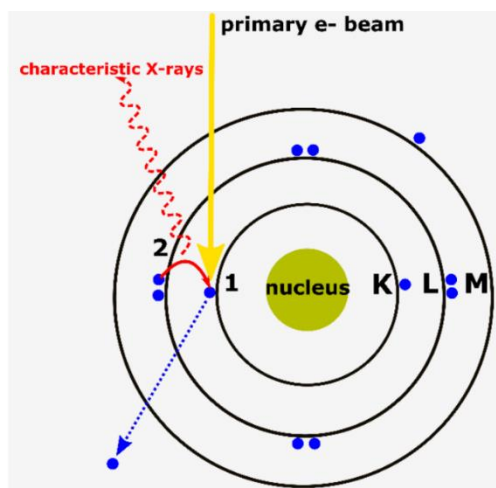


Obrázek 11: Snímek korozní vrstvy olova korodovaného v písku a v prostředí kyseliny mravenčí, Ing. Monika Trudičová (FCH VUT v Brně).

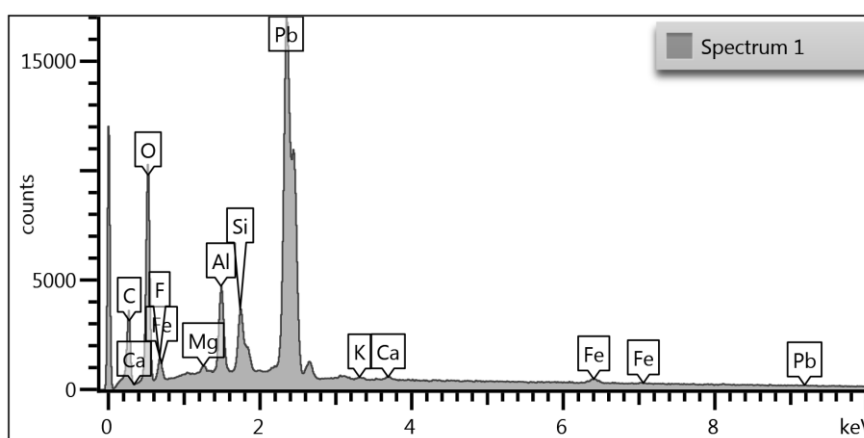
Při zobrazování skenovací elektronovou mikroskopií je elektronový paprsek rastrován po povrchu zkoumaného materiálu a obraz je produkován sekundárními a zpětně rozptýlenými elektrony. Sekundární elektrony se obvykle ztrácí na povrchu, čímž získáváme morfologické a topografické informace o povrchu vzorku [35 – 37].

Energiově disperzní rentgenová (EDX) analýza dnes patří mezi široce využívanou analytickou techniku v oblasti materiálů. V případě, že se tato metoda použije společně se SEM, může detektor EDX poskytnout o vzorku více informací než SEM samostatně. Pomocí EDX lze získat informace o prvkovém složení, a také jejich distribuci a koncentraci.

Princip EDX (*Obrázek 12*) spočívá v tom, že elektronový paprsek zasáhne vnitřní vrstvu obalu atomu, vyrazí z ní elektron a na jeho místě vznikne kladně nabitá elektronová díra. Elektron z vyšší vrstvy je přitahován vzniklou kladně nabitou dírou a při přechodu tohoto elektronu z energeticky vyšší hladiny na energeticky nižší hladinu je energetický rozdíl uvolněn v podobě RTG záření. Energie tohoto záření je specifická pro konkrétní prvek a přechod. Metoda je kvantitativní, kvalitativní a nedestruktivní, vzorek je možné po analýze dále použít [38].



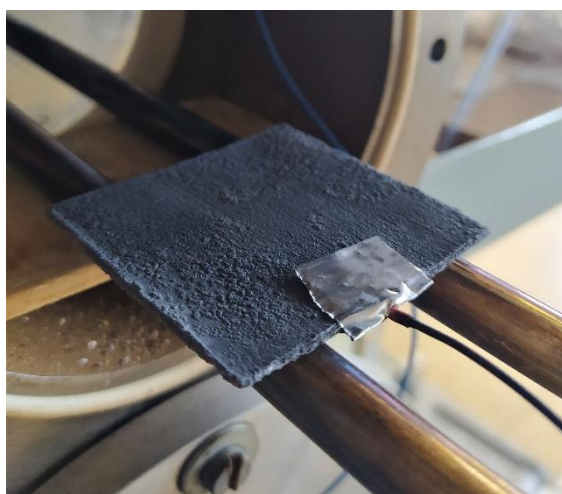
Obrázek 12: Princip vzniku RTG záření [38].



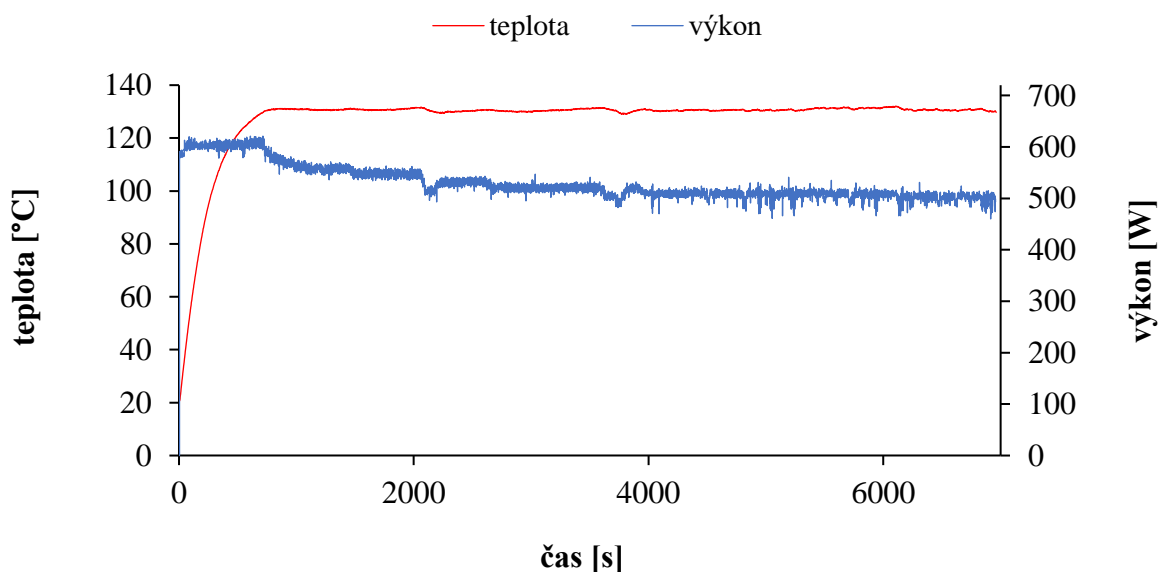
Obrázek 13: Příklad spektra změřeného pomocí prvkové analýzy EDX (modelový vzorek zkorodovaný v kyselině mravenčí), Ing. Monika Trudičová (FCH VUT v Brně).

3.2.4 Měření teploty vzorku v průběhu experimentu

Teplota je jedním ze zásadních parametrů, které je nutné sledovat v průběhu experimentu. Při překročení bezpečné teploty by totiž mohlo dojít nejen k metalografickým změnám objektu, ale například i k lokálnímu natavení a odpaření kovu na stěny reaktoru a v důsledku toho ke znehodnocení předmětu. Jako nejvyšší bezpečná teplota pro plazmochemické ošetření olova [6] byla stanovena teplota 130 °C, která vycházela z měření pro bakalářskou práci, na kterou tato diplomová práce navazuje, také s ohledem na poměrně nízkou teplotu tání olova. Na zkoumaný vzorek byla připevněna sonda teploměru (*Obrázek 14*) s optickým přenosem dat OPTOCON FOTOTEMP-H, pomocí níž byla v průběhu experimentu měřena teplota předmětu. Teplotní čidlo je značně křehké, proto je třeba dbát na opatrnou manipulaci. Příklad záznamu průběhu teploty a výkonu v závislosti na čase můžeme vidět na *Obrázku 15*.



Obrázek 14: Připevnění teplotního čidla.



Obrázek 15: Závislost průběhu teploty a dodávaného výkonu na čase.

3.3 Zkoumaný kov – olovo

Olovo se v přírodě přirozeně vyskytuje ve známých minerálech, jako je galenit (PbS) nebo cerusit (PbCO_3). Z těchto sloučenin se olovo dá získat bez větších obtíží, a to redukcemi při zvýšené teplotě. Pokud se vyskytuje v rudách, často je provázáno stříbrem. Jedná se o kovový poměrně inertní prvek, při vystavení vzduchu a vlhkosti se příliš nemění, pouze zvolna ztrácí lesk a vytváří se na něm šedobílé povlaky oxidů, hydroxidů a uhličitánů. Ve sloučeninách se nejčastěji vyskytuje v oxidačním čísle II a IV. Olovnaté sloučeniny jsou chemicky stabilní na rozdíl od olovičitých, které vznikají oxidačními procesy. Snadno tvoří slitiny s ostatními kovy. Z fyzikálních vlastností je třeba zmínit jeho vysokou hustotu (asi $11 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$) a nízkou teplotu tání $327 \text{ }^\circ\text{C}$. Kovové olovo je velmi měkké, lze ho snadno ohýbat, kout, stříhat, při tření se obrušuje a zanechává šedou stopu [39].

Olovo a jeho sloučeniny se využívaly napříč celou historií, dokud se zásluhou vědeckého pokroku ve 20. století nepodařilo odhalit jeho silnou toxicitu. Jeho rudy jsou lehce dostupné, snadno z nich lze získat kovovou slitinu a oxidačním tavením z ní oddělit stříbro. Jako volný kov bylo olovo známé již v Malé Asii (3000 až 2000 př. n. l.), jak dokládá archeologický nález v podobě olovených kuliček z tohoto období. Snadnou slévatelnost olova se zlatem využívali Egypťané k padělání zlatých předmětů. Alchymistické spisy ze staré Číny popisují případy otravy olovem po požití „elixírů nesmrtelnosti“, kam se olovo přidávalo. Víno v Římě se skladovalo v olovených nádobách, které se vlivem kyselosti rozpouštěly, a olovo se dostávalo do nápoje. Z olova také Římané stavěli vodovodní potrubí. Bylo široce využíváno v různých výrobcích, včetně kosmetiky, jako základ barev či materiál do pájek. Dále se používalo například pro výrobu nádobí, rakví, keramických glazur, zalévání barevných sklíček při tvorbě vitráží a při výrobě kulek [39, 41].

3.3.1 Historické období originálního předmětu

Pro tuto diplomovou práci nám bylo poskytnuto množství originálních archeologických předmětů v podobě olovených kulek pocházejících z bitvy u Hradce Králové v roce 1866, někdy známé též jako bitva u Chlumu či bitva u Sadové.

Bitva u Hradce Králové je v historické literatuře uváděna jako největší bitva na území českých zemí, které se účastnilo přes 435 tisíc vojáků nepřátelských armád Rakouska a Pruska. Předmětem konfliktu byl boj o nadvládu a sjednocení Německa. Pruské vítězství zajistilo Německu samostatnost a ovlivnilo tak vývoj událostí tehdejší i budoucí Evropy.

Z literatury víme, že vojáci pruské i rakouské armády do svých střelných zbraní používali kulky vyrobené z olova. Mnoho jich bylo nalezeno v polích, loukách a kmenech stromů ze Svíbského lesa, kde boje probíhaly. Pruské kulky měly tvar kuličky nebo pravidelně vinutého žaludu a dodnes je možné je na tehdejším bojišti objevit [42, 43].



***Obrázek 16:** Kulky z bitvy u Hradce Králové, dnešní podoba místa bitvy.*

3.4 Koroze materiálu

Vlivem okolního prostředí podléhají téměř všechny materiály degradaci. Ta může být způsobena jednak chemickým vlivem prostředí na materiál, jednak vlivy fyzikálními nebo biologickými. Pod pojmem koroze materiálu shrnujeme děje, které vedou k jeho rozrušování a působení chemických procesů má rozhodující význam, lze ji definovat jako znehodnocení materiálu způsobené chemickým nebo fyzikálně chemickým působením prostředí. Korozi nepodléhají pouze kovy, ale i plastické hmoty, silikátové stavební materiály, přírodní materiály, textil atd. Nejčastějším korozním prostředím je zemská atmosféra, kde se předměty trvale nacházejí. Další korozní prostředí vyskytující se v přírodě jsou například půdy a různé vody [5].

Koroze kovů se definuje jako „samovolné, postupné rozrušení kovů následkem jejich chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím“ [44].

3.4.1 Dělení koroze

Koroze má různé formy a můžeme ji rozlišovat dle různých kritérií:

- dle vnitřního mechanismu (koroze chemická a elektrochemická);
- dle druhu korozního prostředí (koroze atmosférická, v kapalinách, půdní a chemickými látkami);
- dle kombinace s vnějšími činiteli (koroze při mechanickém namáhání materiálu, při únavě materiálu, vibrační korozi, korozní praskání a koroze bludnými proudy);
- dle druhu korozního napadení (koroze rovnoměrná a koroze nerovnoměrná, která má řadu forem) [44].

Vnitřní mechanismus

Chemická koroze nastává vzájemným působením kovu a korozního prostředí – solí, kapalin, plynů. Nejčastěji se jedná o oxidaci kovu.

Elektrochemická koroze je definována jako rozrušování kovů v přítomnosti elektrolytu, to jsou například vodivé roztoky nebo taveniny. U kovů s různým elektrickým potenciálem vzniká při elektrochemické korozi elektrický proud, který se mění v teplo. Odolnost kovu proti tomuto druhu koroze lze zhruba odhadnout podle hodnoty standardního potenciálu tohoto kovu (standardní potenciál kovu je napětí vznikající mezi elektrodou daného kovu, podmíněné teplotou 25 °C a vodíkovou elektrodou, jejíž standardní potenciál je nulový při všech teplotách). Kovy s menším záporným potenciálem nebo kladným potenciálem mají vyšší odolnost proti korozi než kovy s vyšším záporným potenciálem. Pro srovnání – železo má standardní potenciál $E = -0,44$ V, standardní potenciál olova je $E = -0,12$ V a zlata $E = +1,50$ V.

Korozní prostředí

Atmosférická koroze je pravděpodobně nejrozšířenějším typem koroze. Valná většina korodujících objektů je vystavená jejím vlivům, jako jsou klimatické podmínky dané teplotou a vlhkostí vzduchu a jeho znečištěním, čímž je dán elektrochemický charakter tohoto druhu znehodnocení. Korozní děje probíhají pod tenkou vrstvou vody, kde jsou rozpuštěny složky

atmosféry, především oxid siřičitý, oxid uhelnatý a uhličitý, amoniak, chlorovodík, aerosoly a další. Důležitá je i přítomnost kyslíku, který korozi urychluje.

Z koroze v kapalinách je důležitá hlavně koroze ve vodách. Korozní agresivita vod je závislá jak na tvrdosti vody, tak na jejím pH, na obsahu rozpuštěných plynů, teplotě a také proudění vody. Přítomnost kyslíku zde korozi též urychluje.

Při půdní korozi dochází ke kombinovanému účinku 3 fází půdy – plynné, kapalné a pevné, přičemž vlastním korozním prostředím je fáze kapalná, která půdě dává elektrickou vodivost, z plynné fáze se opět uplatňuje především kyslík.

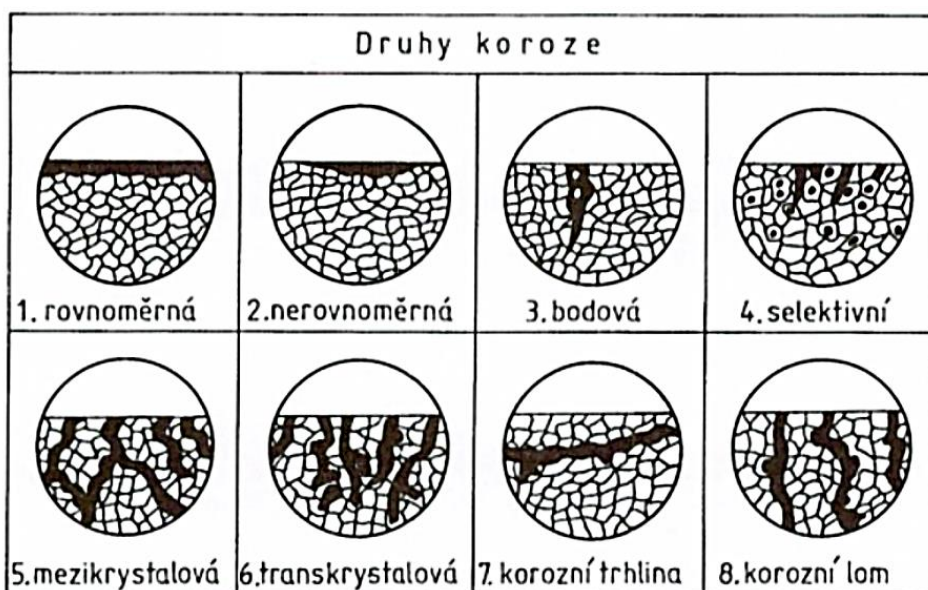
Kombinace s vnějšími činiteli

Do této kategorie spadají různé formy mechanického namáhání. Při mechanickém namáhání je napětí soustředováno ve vrubech nebo na hranách zrn kovu. Napadení proniká do hloubky materiálu, jeho pevnost rychle klesá, ale nejsou patrné vnější známky poškození. Mechanické poškození je dominantní u koroze třením nebo u kavitace. Například korozní únava vzniká při střídavém namáhání a současném působení korozního prostředí a korozní praskání kovů vzniká při namáhání kovu tahem a současným vlivem korozního prostředí.

Korozní napadení

Koroze se projevuje různým napadením a korozní produkty mají na různých materiálech odlišný tvar a rozsah. Obecně lze hlavní druhy napadení dělit následovně:

- rovnoměrná koroze – probíhá na celé ploše materiálu;
- nerovnoměrná koroze – probíhá jen na některých místech materiálu;
- bodová koroze (pitting) – lokální napadení, postupuje spíše do hloubky bez zvětšení šířky, způsobuje například proděravění stěn potrubí;
- selektivní koroze – napadá jednu fázi slitiny nebo zrna jednofázové slitiny;
- mezikrystalová koroze – postupuje po hranicích zrn do hloubky bez hmotnostního úbytku při úplné ztrátě mechanických vlastností materiálu;
- transkrystalová koroze – lom zrn napříč a do hloubky, účinky podobné mezikrystalové korozi;
- korozní trhliny a lomy – několik forem dle druhu mechanického namáhání, probíhají mezikrystalově, transkrystalově nebo spojitě na povrchu či do hloubky [44, 45].



Obrázek 17: Druhy koroze dle vzhledu napadení [44].

3.4.2 Koroze olova

Nejlepší korozní odolnost má čisté olovo, každá nečistota i záměrné legování však tuto odolnost povětšinou snižují. Imunním kovem je v rozmezí pH 5 až 10. Důležitým aspektem v jeho korozním chování mimo tuto oblast je to, že řada sloučenin olova je nerozpustná. Díky primární vrstvě korozních produktů je olovo převedeno do pasivního stavu, což bývá příčinou jeho stálosti.

Obvykle vznikají některé z nižších oxidů olova, jako je PbO a Pb_3O_4 , které ale nemusí tvořit dostatečnou ochrannou vrstvu. Korozní produkty stále v daném prostředí se spíše tvoří v prostředí anorganických kyselin ($PbSO_4$). V silně alkalických prostředích vznikají hlavně rozpustné olovnatany a olovo je v nich proto snadno korozně narušováno.

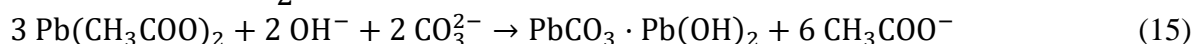
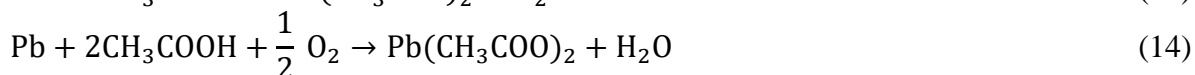
V elektrolytech olovo koroduje převážně rovnoměrně, vyskytuje se však i napadení nerovnoměrné. Nerovnoměrné napadení je důsledkem nerovnoměrného rozložení jednotlivých složek v korozním prostředí (například v půdě). Atmosférická koroze je u olova prakticky zanedbatelná, protože oxidy síry z atmosféry na něm vytváří ochranné vrstvy. Ve vodách se na olovu tvoří zase ochranné vrstvy uhličitanů a křemičitanů. Čím je ale voda měkčí, tím je pro olovo agresivnější. Pokud se nevytvoří ochranná vrstva, je koroze urychlována přítomností kyslíku a oxidu uhličitého. Korozí napomáhá také přítomnost dusičnanů a organických kyselin ve vodě. V půdě koroduje olovo v závislosti na tom, zda se v ní vyskytují látky, které napomáhají jeho pasivaci (uhličitany, křemičitany, sírany a částečně i chloridy) nebo naopak látky, které tvoří rozpustné soli olova a snižují jeho korozní odolnost. Zvýšenou korozi olova v půdním prostředí způsobují dusičnany, a zvláště organické kyseliny, jež vznikají mikrobiálním rozkladem organických látek přírodního i umělého původu [46].

Vliv kyseliny octové a mravenčí na olovené předměty a jejich korozi

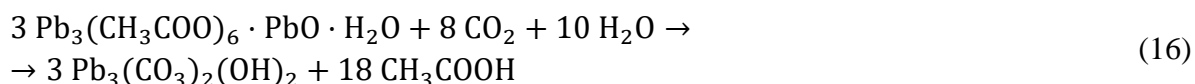
Mnoho muzejních sbírek obsahuje olovené historickými předměty. Nejčastěji to jsou například ozdobné předměty, figurky, nášivky, mince, pečeti nebo kulky. Tyto předměty bývají obvykle ukládány do dřevěných vitrín a podobných dřevěných či papírových úložných prostor, kde jsou vystaveny organickým látkám, které se uvolňují při degradaci těchto organických obalových materiálů. Vlivem degradace a stárnutí organických materiálů se do okolí olovených předmětů uvolňují organické kyseliny, jako je kyselina octová a kyselina mravenčí, které jsou pro tento kov vysoce agresivní.

V čistém ovzduší se na povrchu olova tvoří vrstva korozních produktů, zejména oxidu olovnatého, která se vlivem vlhkosti a oxidu uhličitého ve vzduchu mění na šedobílý uhličitan olovnatý s zpomaluje průběh další koroze. Korozní rychlost olova a složení produktů koroze je závislé na podmínkách okolního prostředí a čistotě vlastního kovu. Korozní produkty jsou dány složkami prostředí. Na povrchu se mohou vytvářet oxidy, chloridy, sulfidy, sírany, uhličitan, případně organické sloučeniny. Struktura povrchu je dána způsobem krystalizace, při tvorbě nižších oxidů bývá ochrana nižší. Vrstvy korozních produktů mohou být šedobílé až nazelenalé, mohou tvořit tenké souvislé vrstvy nebo naopak silné nesoudržné krusty a tím do značné míry mění vzhled daného předmětu vyrobeného z olova. Korozní produkty PbO, PbO₂, PbCO₃ anebo PbCO₃·Pb(OH)₂ tvoří souvislé vrstvy, působí tedy jako bariéra a zpomalují další korozní reakce. Pokud jsou však přítomny páry kyseliny octové nebo mravenčí, vytváří se objemné korozní produkty (octan olovnatý a mravenčan olovnatý), obvykle rozpustné soli, které mohou ve velkých kusech odpadávat od povrchu zkorodovaného předmětu a tím pádem nemají žádnou ochrannou funkci. Korozní produkty olova vlivem par uvedených těkavých organických kyselin ztrácí své ochranné vlastnosti a olovo podléhá korozi [47, 48].

Mechanismus koroze olova v prostředí par kyseliny octové [47]:



Kyselina octová je hlavní emitovanou organickou kyselinou z dubového dřeva. Zapříčiňuje vznik hydratovaného oxid-octanu olovnatého, který je prekurzorem pro další korozi a vznik dalších korozních produktů, např. hydrocerusit. Hydratovaný oxid-octan olovnatý se na vzduchu pak poměrně rychle mění na hydrocerusit a kyselinu octovou (rovnice 16) [47]. *Tabulka 5* uvádí přehled korozních produktů olova.



Tabulka 5: Korozní produkty olova, jejich vzhled a rozpustnost [47].

Název	Chemický vzorec	Barva	Rozpustnost (20-25 °C)
lithargit	α -PbO tetragonální	červená	rozpustnost 0,0017 g ve 100 g vody, v HNO ₃ , zásadách, NH ₄ Cl
masicot	β -PbO ortorombický	žlutá	rozpustnost 0,01232 g ve 100 g vody
platnerit	Pb ₂ O	tmavě šedá	ve vodě nerozpustný, rozpustný v konc. HCl a zředěné kyselině octové
cerusit	PbCO ₃	bílá	rozpustnost 0,00011 g ve 100 g vody, rozpustný v kyselinách a zásadách
hydrocerusit	PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	bílá	rozpustnost 3,3· 10 ⁻¹³ g ve 100 g vody, rozpustný v kyselinách
plumbonakrit	Pb ₁₀ (CO ₃) ₆ O(OH) ₆	bílá	rozpustnost 3,3· 10 ⁻¹³ g ve 100 g vody
anglesit	PbSO ₄	bílá	rozpustnost 0,00425 g ve 100 g vody, málo rozpustný v H ₂ SO ₄ , rozpustný v ostatních kyselinách a amonných solích
octan olovnatý	Pb(CH ₃ COO) ₂	bílá	rozpustnost 44,3 g ve 100 g vody, rozpustný ve vodných roztocích kyselin a zásad
mravenčan olovnatý	Pb(HCO ₂) ₂	bílá	rozpustnost 1,6 g ve 100 g vody
hydratovaný oxid-octan olovnatý	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·PbO·H ₂ O	bílá	–

3.5 Odstraňování korozních produktů z povrchu kovů pomocí plazmatu

Archeologické objekty jsou obvykle pokryty korozními produkty, které obsahují kyslík, případně chlor. Oba tyto prvky se vyznačují silnou elektronegativitou a díky tomu ochotně reagují s vodíkem, který je oproti nim elektropozitivní. Jejich reakce lze popsat následovně:



Označení AO a ACl v reakci znamená přítomnost sloučeniny obsahující kyslík nebo chlor. Proces plazmochemického ošetření může být aplikován několikanásobně, vždy po šetrném odstranění právě ošetřené vrstvy korozních produktů, až do požadovaného výsledku. Vznikající

OH radikál může být následně redukován reakcí s dalším atomem vodíku za vzniku molekuly vody, HCl je stabilní [2].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Abychom byli schopni optimalizovat a stanovit nejvhodnější podmínky plazmochemického ošetření pro budoucí aplikaci metody na originální olověné archeologické artefakty, je nutné nejprve provést výzkum na modelových vzorcích.

Všechny vzorky i originální předměty byly ošetřovány v plazmochemické aparatuře popsané v kapitole 3.1.3.

Všechny analýzy XRD byly měřeny pomocí přístroje Empyrean na FCH VUT v Brně a zajišťoval je Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

Analýzy SEM a EDX byly měřeny na rastrovacím mikroskopu Zeiss EVO LS10 na FCH VUT v Brně, měření prováděla Ing. Monika Trudičová.

4.1 Příprava modelových vzorků

V bakalářské práci modelové vzorky korodovaly pouze v parách kyseliny octové a mravenčí. Pro diplomovou práci bylo důležité pokusit se přiblížit reálnému koroznímu prostředí. Proto bylo korozní prostředí organických kyselin rozšířeno o písek.

Modelová experimentální koroze byla vytvořena na vzorcích vystřižených z plátů olova o tloušťce 1 mm a rozměrech 5×5 cm. Vzorky byly odmaštěny vodným roztokem Star 50P. Jako korozní aparatury byly použity dva exikátory. Do exikátoru byla vložena nádoba se vzorky, které byly zasypány pískem a zality 35 % kyselinou octovou o čistotě p.a. v prvním případě a v druhém případě byly vzorky zasypány pískem a zality 85 % kyselinou mravenčí také o čistotě p.a. Oba exikátory byly umístěny do digestoře za běžných laboratorních podmínek. Cílem bylo vytvořit inkrustaci, která se přiblíží reálné podobě korozních produktů na originálních předmětech. Výslednou podobu vzorků můžeme vidět na *Obrázku 18*.



Obrázek 18: Modelové vzorky korodované v prostředí kyseliny mravenčí a písku (vlevo) a kyseliny octové a písku (vpravo).

Vzorky byly v korozním prostředí ponechány deset měsíců a následně byly vyjmuty, vysušeny ve vakuové sušárně Binder VD 53 a zataveny spolu s absorbéry vlhkosti a kyslíku

do ochranné bariérové folie pro konzervování od firmy Long life for art, aby korozní produkty zůstaly stabilní až do doby těsně před plazmochemickým ošetřením.

Celkem byly vytvořeny dvě série modelových vzorků, každá po sedmi kusech, korodovaných v prostředí písku a organických kyselin mravenčí a octové.

4.2 Stanovení podmínek měření a postup při experimentu

V bakalářské práci byly modelové vzorky ošetřovány v kontinuálním režimu výboje. Pro diplomovou práci byl zvolen pulsní režim s interními pulsy s frekvencí 1 kHz. Režim kontinuálního výboje dovoluje automatickou regulaci dodávaného výkonu podle maximální nastavené teploty (130 °C). Toto nastavení však pulsní režim neumožňuje, a proto byl dodávaný výkon během experimentů regulován manuálně. Podmínky byly stanoveny na základě konzultace s vedoucím práce a dále pomocí testu s nastavením uvedeným v *Tabulce 6* tak, aby byla zohledněna maximální teplota 130 °C. Test byl proveden na nadbytečném vzorku zkorodovaného olova.

Tabulka 6: Nastavení testu pro stanovení podmínek plazmochemického ošetření.

střída [%]	výkon [W]	teplota [°C]
20	1000	75
50	885	125–130
80	585	125–130

Ke vzorku bylo pomocí hliníkové folie připevněno teplotní čidlo s optickým přenosem dat OPTOCON FOTOTEMP-H, prostřednictvím kterého byla během experimentu zaznamenávána teplota. Vzorek byl vložen do reaktoru na skleněný rošt, reaktor byl uzavřen ocelovou přírubou a byl uzavřen zavzdušňovací ventil. Dále byl otevřen kohout vývěvy a aparatura byla vyčerpána na tlak kolem 80 Pa. Následovalo otevření vodíkové bomby. V programu A3 Kontroler byl nastaven průtok vodíku na 100 sccm, program byl přepnut do módu řízení HOST a bylo zvoleno nastavení střídy a výkonu podle *Tabulky 6*. Všechny experimenty probíhaly v pulsním režimu s interními pulsy a frekvencí 1000 Hz.

Emisní spektra OH radikálů byla v průběhu experimentu monitorována optickým emisním spektrometrem Ocean Optics HR4000 s mřížkou 2400 čar/mm a vyhodnocována pomocí programu Ocean Optics SpectraSuite. Zde byl nastavován integrační čas 1 s a 6× opakování.

Po nastavení veškerých parametrů měření bylo spuštěno ukládání spekter z OES, záznam teploty a výkonu v programu A3 Kontroler a bylo spuštěno vlastní měření.

V případě nastavení 20 % střídy a výkonu 1000 W (střední hodnota výkonu 200 W) se teplota vzorku pohybovala pouze kolem 75 °C. Při nastavení 50 % střídy a výkonu 885 W (střední hodnota výkonu 440 W) se teplota dostala do rozmezí 125–130 °C a výkon byl dále regulován tak, aby se v tomto intervalu udržela. U nastavení střídy 80 % a výkonu 585 W (střední hodnota výkonu 470 W) byl postup stejný.

Experiment byl vždy ukončen po dvou hodinách, protože intenzita OH radikálů klesla na minimum, bylo zastaveno zaznamenávání dat a data byla uložena. Průtok vodíku byl snížen na 0 sccm, vodíková bomba byla uzavřena, vývěva byla uzavřena kohoutem a vypnuta. Zavzdušňovací ventil byl otevřen a vzorek se nechal vychladnout na pokojovou teplotu.

4.3 Plazmochemické ošetření modelových vzorků

Pro plazmochemické ošetření byly vybrány tři modelové vzorky korodovaného olova z každé série. Tyto vzorky byly jednotlivě ošetřeny podle podmínek, které byly stanoveny na základě výše zmíněného testu. V *Tabulce 7* je pro lepší představu uveden přehled využití vzorků.

Tabulka 7: Přehled vzorků a podmínek ošetření.

korozní prostředí	kyselina mravenčí a písek			kyselina octová a písek		
číslo vzorku	1	2	3	1	2	3
podmínky ošetření	střída 20 %	střída 50 %	střída 80 %	střída 20 %	střída 50 %	střída 80 %

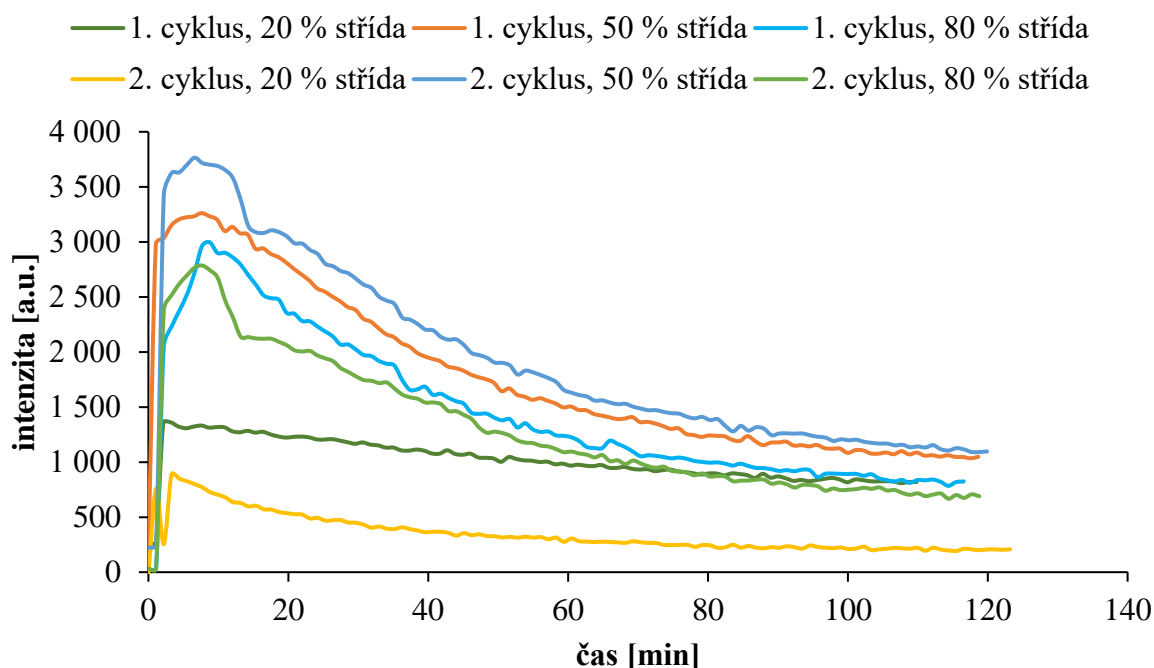
Plazmochemické ošetření těchto vzorků probíhalo ve dvou cyklech dle postupu, který je popsán v kapitole 4.2. Modelové vzorky korodovaného olova byly po prvním cyklu plazmochemického ošetření vyjmuty z reaktoru, z jedné poloviny očištěny (*Obrázek 19*) měkkou molitanovou houbičkou a zataveny do bariérové folie s absorbéry, aby byly uchovány ve stabilním stavu pro analýzy SEM, EDX a XRD. Po provedení analýz byly všechny vzorky opět plazmochemicky ošetřeny dle stejného postupu a za stejných podmínek, jako v prvním cyklu ošetření a znovu neprodleně analyzovány.



Obrázek 19: Modelový vzorek olova zkorodovaný v kyselině mravenčí a písku, horní ošetřená neočištěná část, spodní ošetřená očištěná část, po odštížení vzorku pro analýzu EDX.

4.4 Vliv střídání na výsledky OES

Vybrané modelové vzorky zkorodovaného olova byly ošetřeny v plazmochemické aparatuře. Jako pracovní plyn byl u všech modelových vzorků používán čistý vodík, který byl do reaktoru přiváděn pomocí regulátoru hmotnostního průtoku. Ve všech případech byl průtok nastaven na 100 sccm. Emisní spektra OH radikálů byla během experimentu snímána pomocí OES v intervalu 66 sekund a ze získaných spekter byla následně vypočítána jejich intenzita. Tato intenzita byla vynesena do grafu v závislosti na čase experimentu a byla získána křivka, která vypovídá o průběhu redukce uměle připravených korozních vrstev na površích modelových vzorků během plazmochemického ošetření. Křivky intenzit OH radikálů můžeme vidět na *Obrázku 20*.

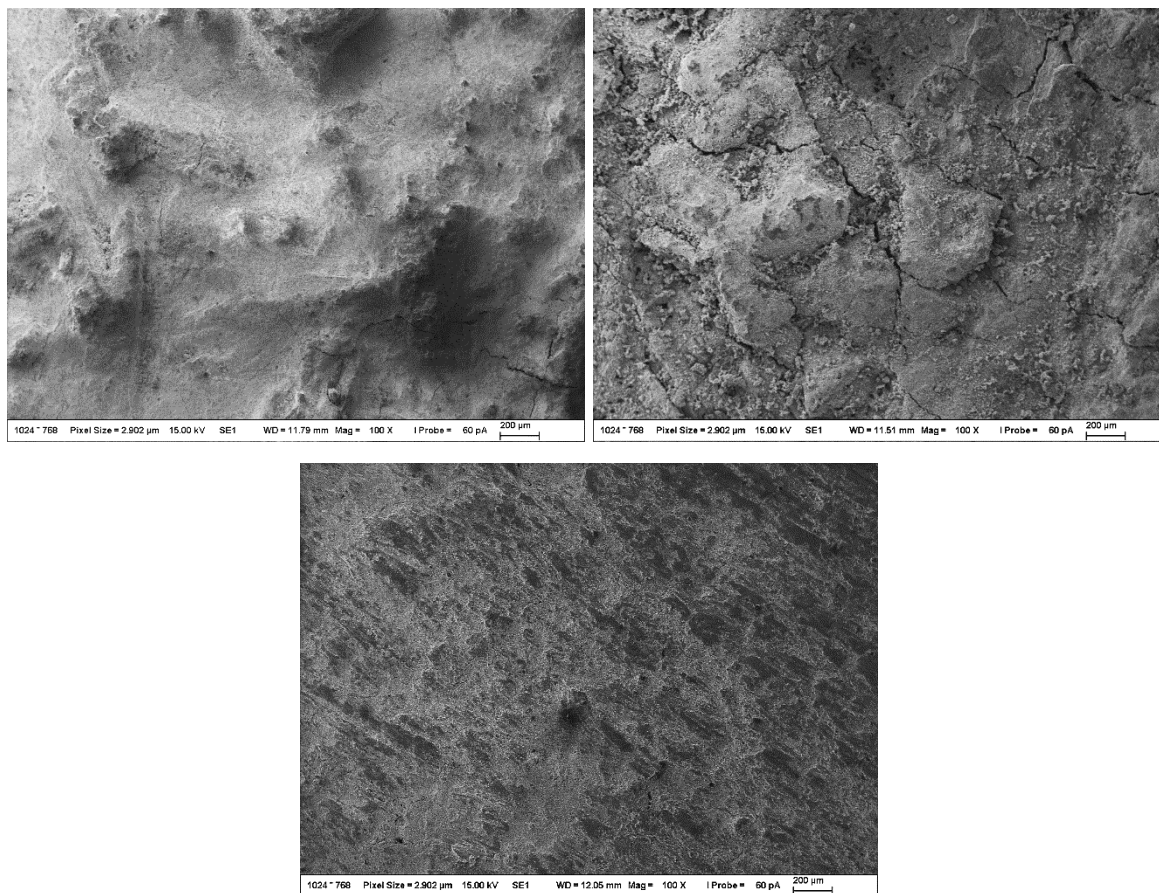


Obrázek 20: Průběh intenzity OH radikálů v čase experimentu u třech vybraných modelových vzorků zkorodovaného olova z korozního prostředí kyseliny mravenčí a písku.

Z *Obrázku 20* je zřejmé, že nejvyšší intenzita OH radikálů byla naměřena v případě nastavení střídání na 50 %, a to v prvním i druhém cyklu plazmochemického ošetření. Nižší naměřená intenzita byla dále zaznamenána u nastavení střídání na 80 % v prvním i druhém cyklu a nejnižší intenzitu vykazovalo nastavení 20 % střídání opět v obou cyklech plazmochemického ošetření. Maxima intenzity OH radikálů při střídě 50 % a 80 % bylo dosaženo mezi 7. a 8. minutou experimentu, načež následoval výrazný pokles. Při střídě 20 % nastalo maximum kolem 2. minuty a následoval jeho mírný pokles po celou dobu měření. U modelových vzorků z korozního prostředí kyseliny octové a písku byly výsledky prakticky totožné (*Obrázek v příloze 1*). Na základě tohoto experimentu bylo vybráno nastavení střídání na 50 % jako nejúčinnější pro odbourání korozních vrstev, a tudíž i pro ošetření originálních předmětů.

4.5 Výsledky analýz SEM, EDX a XRD u modelových vzorků

Pomocí metody skenovací elektronové mikroskopie (SEM) byly v průběhu experimentální práce pořizovány snímky povrchů vzorků, příklad je uveden na *Obrázku 21*.



Obrázek 21: Modelový vzorek olova zkorodovaného v prostředí písku a kyseliny octové; vlevo nahoře snímek povrchu vzorku před plazmochemickým ošetřením, vpravo nahoře po plazmochemickém ošetření a poslední snímek byl pořízen po plazmochemickém ošetření a následném očištění vzorku, Ing. Monika Trudičová (FCH VUT v Brně).

Jak je patrné ze snímku na *Obrázku 21*, korozní produkty na povrchu modelového vzorku olova měly před plazmochemickým ošetřením poměrně kompaktní charakter. Po aplikaci plazmatu však tyto vrstvy zkrhly, popraskaly a odlupovaly se. Následným očištěním pomocí molitanové houbičky na nádobí byl posléze odkryt takřka hladký povrch olova se zbytky korozních produktů.

Analýzou EDX bylo stanovováno zastoupení prvků na površích modelových vzorků. Hlavním ukazatelem účinnosti ošetření zde byl výskyt kyslíku, který je obsažen v korozních vrstvách a výskyt olova, které bylo korodovaným materiálem. Po prvním cyklu plazmochemického ošetření byly modelové vzorky zataveny do bariérové folie s absorbéry vlhkosti a vzduchu, aby byly stabilizovány až do provedení analýzy EDX. Prvková analýza však byla provedena až zhruba po třech měsících od plazmochemického ošetření z důvodů nařízení v rámci onemocnění covid-19, které na čas znemožňovalo studentům práci

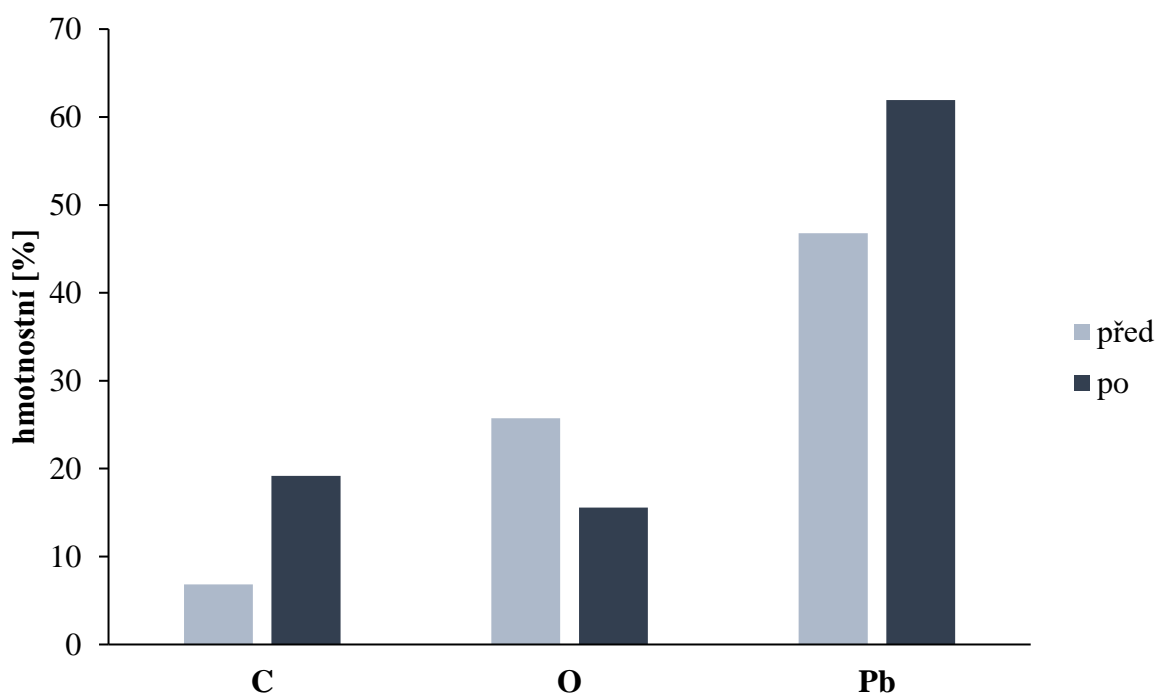
v laboratoři. Ačkoliv byly vzorky umístěny v ochranné folii s absorberem, pravděpodobně i přes zavedená opatření absorbovaly kyslík z malého množství vzduchu uzavřeného ve folii, který se při zatavování nepodařilo dokonale odstranit. Z tohoto důvodu byly výsledky analýzy EDX po prvním cyklu plazmochemického ošetření nevypovídající. Abychom předešli dalšímu znehodnocení výsledků, každý modelový vzorek byl v druhém cyklu ošetření neprodleně analyzován před ošetřením, po ošetření a po ošetření a očištění. Výsledky prvkové analýzy EDX a hmotnostního zastoupení vybraných prvků u modelových vzorků jsou uvedeny v *Tabulce 8* a *Tabulce 9*. Ve všech případech bylo porovnáváno zastoupení majoritních prvků. Uhlík se zde vyskytoval jako pozůstatek použitých organických kyselin a také jako znečištění způsobené odstraňováním korozních vrstev molitanovou houbičkou, která na vzorcích nejspíše zanechala mikroskopické částice. Kyslík obsažený v korozních produktech během plazmochemického ošetření reagoval s atomárním vodíkem za vzniku OH radikálů, což se projevilo poklesem jeho zastoupení na ošetřeném vzorku oproti vzorku neošetřenému. Po odstranění ošetřených korozních vrstev byl zaznamenán opětovný nárůst obsahu kyslíku, protože byly odkryty nové korozní vrstvy, které nepřišly při ošetření do styku s vodíkovým plazmatem. U ošetřených a očištěných vzorků bylo zastoupení olova ve všech případech vyšší než u neošetřených vzorků, což potvrzuje předpoklady experimentu, příklad grafického znázornění je uveden na *Obrázku 22*. Dále byly detekovány minoritní prvky, mezi které patřil křemík, hliník, sodík, draslík, vápník, hořčík, železo a fluor. Tyto prvky se na vzorcích vyskytovaly v řádu jednotek hmotnostních procent v důsledku použití písku pro vytvoření modelové inkrustace. V písku byl pravděpodobně také obsažen nepatrný podíl půdy, což by vysvětlovalo přítomnost hliníku. Původ fluoru se nám bohužel objasnit nepodařilo, ale jeho přítomnost byla potvrzena i analýzou XRD.

Tabulka 8: Výsledky analýzy EDX modelových vzorků, které korodovaly v prostředí kyseliny octové a písku, při daných podmínkách ošetření.

20 % střída			
prvek	neošetřeno [hm.%]	ošetřeno [hm.%]	ošetřeno, očištěno [hm.%]
C	20	12	20
O	15	7	14
Pb	65	81	67
50 % střída			
prvek	neošetřeno [hm.%]	ošetřeno [hm.%]	ošetřeno, očištěno [hm.%]
C	18	7	20
O	13	6	11
Pb	67	86	69
80 % střída			
prvek	neošetřeno [hm.%]	ošetřeno [hm.%]	ošetřeno, očištěno [hm.%]
C	20	10	16
O	14	9	11
Pb	66	80	73

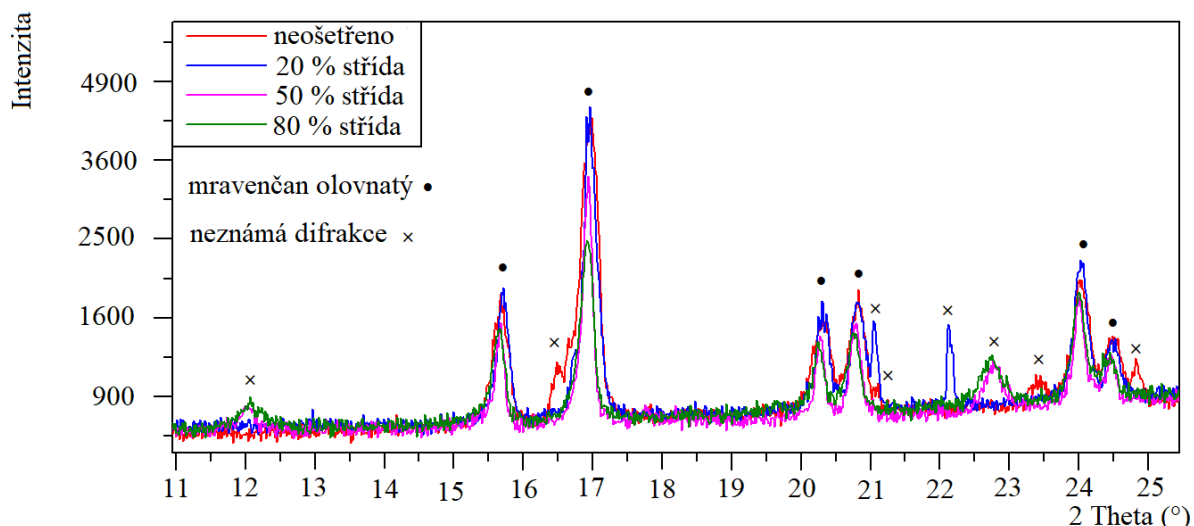
Tabulka 9: Výsledky analýzy EDX modelových vzorků, které korodovaly v prostředí kyseliny mravenčí a písku, při daných podmínkách ošetření.

20 % střída			
prvek	neošetřeno [hm.%]	ošetřeno [hm.%]	ošetřeno, očištěno [hm.%]
C	14	7	16
O	21	13	17
Pb	58	70	63
50 % střída			
prvek	neošetřeno [hm.%]	ošetřeno [hm.%]	ošetřeno, očištěno [hm.%]
C	7	10	19
O	26	11	16
Pb	47	73	62
80 % střída			
prvek	neošetřeno [hm.%]	ošetřeno [hm.%]	ošetřeno, očištěno [hm.%]
C	10	7	11
O	20	8	11
Pb	60	80	74

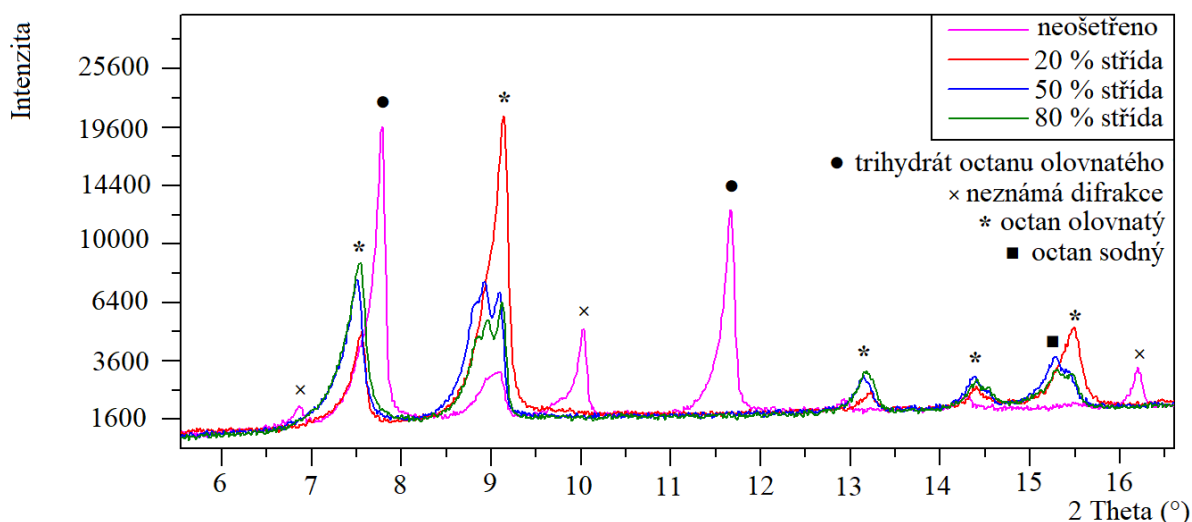


Obrázek 22: Příklad grafického znázornění a porovnání výsledků prvkové analýzy před plazmochemickým ošetřením a po ošetření a očištění u vybraného modelového vzorku. Vzorek korodoval v prostředí kyseliny mravenčí a písku a byl ošetřen při nastavení střídy na 50 %.

Prostřednictvím metody XRD byly modelové vzorky po prvním cyklu plazmochemického ošetření měřeny z povrchu, poté byly odstraněny vrstvy písku s korozními produkty, byly pomlety a měřeny standardní práškovou metodou. Měření z povrchu potvrzovalo výsledky z měření práškovou metodou. Po dalším ošetření byly vzorky měřeny už pouze z povrchu. Pomocí této analytické metody byly identifikovány sloučeniny nacházející se v korozních vrstvách modelových vzorků olova. Příklad naměřených spekter modelových vzorků s identifikovanými sloučeninami můžeme vidět na *Obrázku 23* a *Obrázku 24*.



Obrázek 23: Porovnání spekter modelových vzorků zkorodovaných v kyselině mravenčí a písku, s různými podmínkami plazmochemického ošetření v prvním cyklu.



Obrázek 24: Porovnání spekter modelových vzorků zkorodovaných v kyselině octové a písku, s různými podmínkami plazmochemického ošetření v prvním cyklu.

Na *Obrázku 23* se v naměřených spektrech podařilo identifikovat pouze mravenčan olovnatý, ostatní difrakce byly vyhodnoceny jako neznámé. To může být způsobeno například nerovností vzorků či zastaralou knihovnou spekter.

Obrázek 24 ovšem potvrzuje předpoklad o redukcí kyslíku po plazmochemickém ošetření. Před aplikací plazmatu se ve spektru vzorku nacházely dva výrazné píky trihydrátu octanu olovnatého, které zmizely po plazmochemickém ošetření při všech použitých podmínkách. Dále se ve spektrech vyskytovaly píky octanu olovnatého a octanu sodného. I zde byly některé difrakce vyhodnoceny jako neznámé.

Tabulka 10 uvádí přehled všech identifikovaných sloučenin v korozních vrstvách modelových vzorků obou sérií v celém průběhu jejich měření.

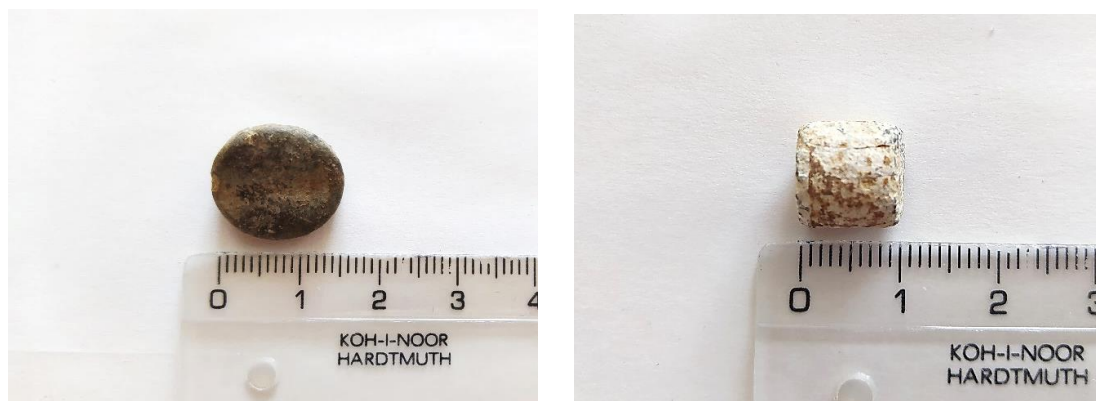
Tabulka 10: Sloučeniny identifikované v korozních vrstvách metodou XRD.

korozní prostředí	
kyselina mravenčí a písek	kyselina octová a písek
mravenčan olovnatý	octan olovnatý
oxid olovnatý	oxid olovnatý
fluorid olovnatý	fluorid olovnatý
hlinitokřemičitan draselný	hlinitokřemičitan draselný
křemen	křemen
dihydroxohlinitokřemičitan draselný	trihdrát octanu olovnatého
hlinitokřemičitan sodný	hlinitokřemičitan sodný

Vzhledem ke struktuře a nerovnosti vzorků však tato metoda není vhodná pro další detailní studium. V naměřených spektrech nelze srovnávat absolutní hodnoty intenzit, můžeme porovnávat pouze poměry intenzit jednotlivých píků spekter, a proto nám tato metoda poslouží spíše k identifikaci sloučenin než pro jejich kvantifikaci.

4.6 Originální předmět

Na základě poznatků a zkušeností, které byly získány při experimentech na modelových vzorcích s uměle vytvořenou inkrustací, mohly být stanoveny podmínky pro ošetření reálného předmětu. V našem případě se jedná o olovené kulky (*Obrázek 25*), které pocházejí z bitvy u Hradce Králové v roce 1866.



Obrázek 25: Kulka 1 (vlevo), kulka 2 (vpravo).

Tyto předměty nám byly poskytnuty panem Mgr. Martinem Hložkem, Ph.D. a jelikož neměly nálezkovou dokumentaci, bylo možné je využít pro náš výzkum a opracování v plazmatu.

Před plazmochemickým ošetřením byly kulky podrobeny EDX a XRD analýzám, které potvrdily, že jsou vyrobeny z olova. Výsledky z analýz EDX jsou uvedeny v *Tabulce 11* a *Tabulce 12*, výsledky XRD analýz v *Tabulce 13*. Povrch kulky 1 byl pokryt tmavými korozními produkty, povrch kulky 2 byl z většiny pokryt korozními vrstvami bílé barvy s hnědými mapami.

Tabulka 11: Prvky identifikované na kulce 1 pomocí analýzy EDX.

prvek	hmotnostní %
C	13,3
O	29,1
Na	0,2
Mg	0,3
Al	2,7
Si	5,7
P	3,2
Cl	0,5
K	0,6
Ca	2,8
Fe	1,7
Cu	0,7
Pb	39,2

Tabulka 12: Prvky identifikované na kulce 2 pomocí analýzy EDX.

prvek	hmotnostní %
C	10,9
O	16,1
Al	0,5
Si	1,3
S	2,6
Pb	68,7

Kromě olova, ze kterého byly kulky vyrobeny, bylo identifikováno dalších třináct prvků, které mají původ v prostředí, kde probíhala degradace (uhlík, kyslík, sodík, hořčík, hliník, křemík, fosfor, chlor, draslík, vápník, železo, měď a síra). Z toho větší prvková rozmanitost byla pozorována na kulce 1.

Veškeré olovo identifikované metodou XRD bylo vázáno ve sloučeninách, jejichž přehled je uveden v *Tabulce 13*, v naměřených spektrech kulky 1 ani kulky 2 nebyl pozorován výskyt samostatného olova.

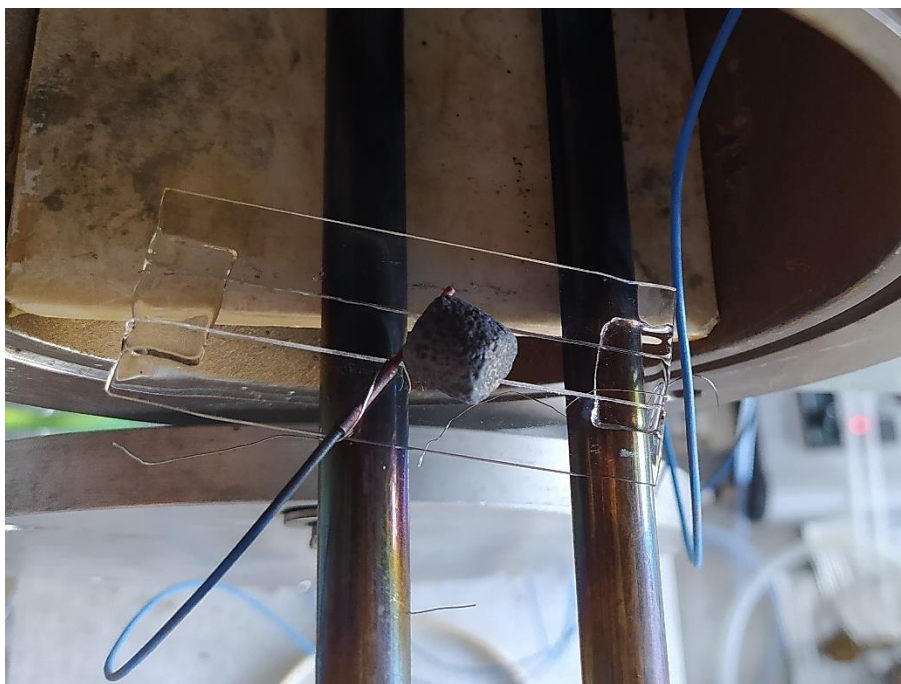
Tabulka 13: *Sloučeniny identifikované pomocí analýzy XRD.*

kulka 1	kulka 2
uhličitan olovnatý	uhličitan olovnatý
bazický uhličitan olovnatý	bazický uhličitan olovnatý
síran olovnatý	síran olovnatý
pentaoxosíran olovnatý	

Na základě naměřených intenzit emisních spekter OH radikálů u modelových vzorků, bylo nastavení střídání na 50 % vybráno jako nejefektivnější pro ošetření originálních artefaktů, protože toto nastavení vykazovalo nejvyšší intenzity OH radikálů ve všech cyklech plazmochemického ošetření vzorků.

Před začátkem plazmochemického ošetření kulky 1 a kulky 2 byly pořízeny jejich fotografie pro dokumentaci vzhledu a snímky jejich povrchu mikroskopem BRESSER LCD Micro 50×–2000× (5 MPix), se zvětšením objektivu 4×.

Pro účely opracování originálních předmětů byl zkonstruován speciální držák z křemenného skla. Pomocí ocelových drátků byl připevněn ke skleněnému roštu, který se spolu s předmětem a teplotním čidlem umísťoval do reaktoru (*Obrázek 26*). Předmět se na držák vkládal takovým způsobem, aby se vzhledem ke svému tvaru dotýkal co největší plochou teplotního čidla, které k němu nemohlo být připevněno z důvodu malých rozměrů ošetřovaného objektu. Po vložení roštu s předmětem do reaktoru byl reaktor uzavřen ocelovou přírubou a byl uzavřen zavzdušňovací ventil. Byl otevřen kohout vývěvy a aparatura byla vyčerpána na tlak 80 Pa. Následovalo otevření plynové bomby. V případě kulky 1 byl jako pracovní plyn použit čistý vodík. Kulka 2 byla ošetřována v argon-vodíkové směsi, abychom zjistili, jestli má zařazení argonu vliv na stabilitu výboje a snížení výkonu, jako tomu bylo v bakalářské práci. V programu A3 Kontroler byl dále nastaven průtok vodíku na 100 sccm, v případě směsi argonu s vodíkem byl zvolen poměr 50 sccm : 50 sccm argonu a vodíku. Program byl přepnut do módu řízení HOST a bylo zvoleno nastavení střídání na 50 % a výkonu. Výkon pro kulku 1 byl zpočátku nastaven na hodnotu 885 W, podle poznatků z měření modelových vzorků, následně byl manuálně regulován dle teploty předmětu. Výkon pro kulku 2 byl nastaven na 430 W a posléze také manuálně regulován s ohledem na teplotu předmětu. Nižší výkon u kulky 2 byl nastaven z důvodu větších rozměrů atomů argonu, které jsou příčinou rychlejšího ohřívání předmětu, a tudíž i rychlejšího dosažení bezpečné hranice 130 °C. Všechny experimenty probíhaly v pulsním režimu s interními pulsy a frekvencí 1000 Hz.



Obrázek 26: Držák z křemenného skla, na kterém je připevněno teplotní čidlo a kulka 2.

Emisní spektra OH radikálů byla stejně jako u modelových vzorků v průběhu experimentu monitorována optickým emisním spektrometrem Ocean Optics HR4000 s mřížkou 2400 čar/mm a vyhodnocována pomocí programu Ocean Optics SpectraSuite. Zde byl nastavován integrační čas 1 s a 6× opakování.

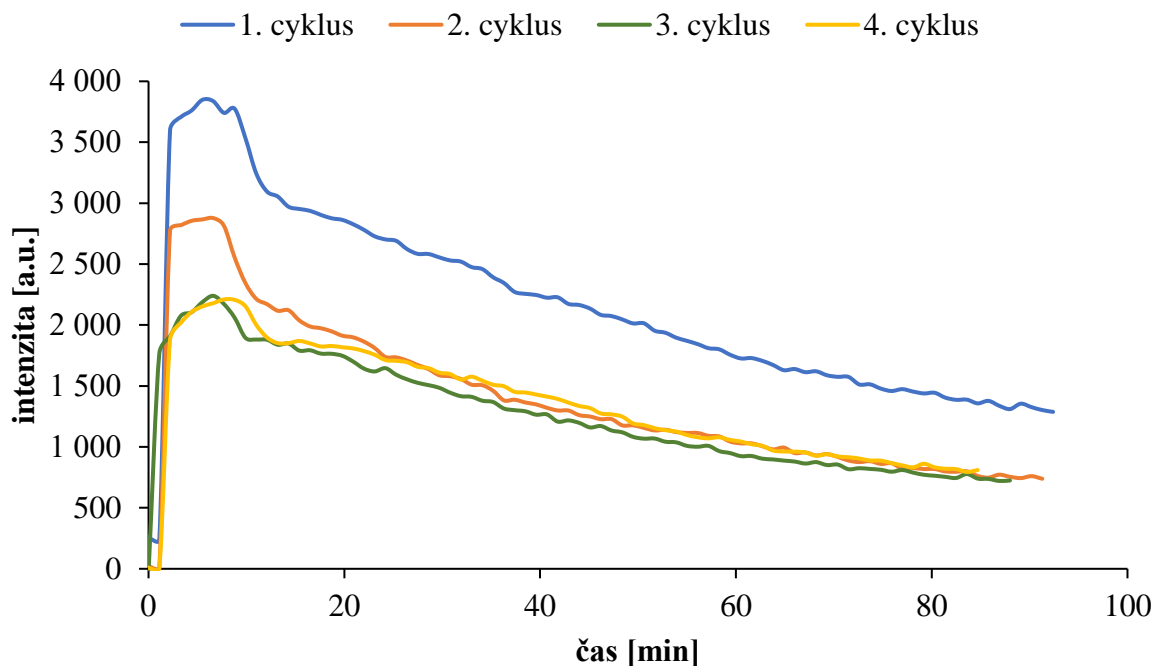
Po nastavení veškerých parametrů měření bylo spuštěno ukládání spekter z OES, záznam teploty a výkonu v programu A3 Kontroler a bylo spuštěno vlastní měření.

Doba experimentu u reálných artefaktů byla oproti modelovým vzorkům snížena ze dvou hodin na 90 minut, protože intenzita OH radikálů se v posledních 30 minutách měření u modelových vzorků už prakticky neměnila. Po uplynutí 90 minut bylo zastaveno zaznamenávání dat a data byla uložena. Průtok pracovních plynů byl snížen na 0 sccm, plynové bomby byly uzavřeny, vývěva byla uzavřena kohoutem a vypnuta. Zavzdušňovací ventil byl otevřen, předmět se nechal vychladnout na pokojovou teplotu a byl vyjmut z reaktoru. Hned poté byl očištěn molitanovou houbičkou a byly pořízeny snímky očištěného povrchu mikroskopem BRESSER LCD Micro 50×–2000× (5 MPix), zvětšení objektivu 4×. Po pořízení těchto snímků byl předmět ihned vrácen zpět do reaktoru a stejným postupem byl plazmochemicky ošetřen a zdokumentován v dalších třech cyklech. Celkem tedy u našich předmětů (kulka 1 a kulka 2) proběhlo plazmochemické ošetření a očištění ve čtyřech po sobě ihned navazujících cyklech.

Kvůli časové náročnosti nebyly kulky analyzovány metodami EDX po každém plazmochemickém ošetření a očištění, ale byl analyzován pouze stav před ošetřením, který byl diskutován výše a stav po finálním ošetření a očištění, který bude shrnut v následující části. XRD sloužilo pouze jako pomocná analýza.

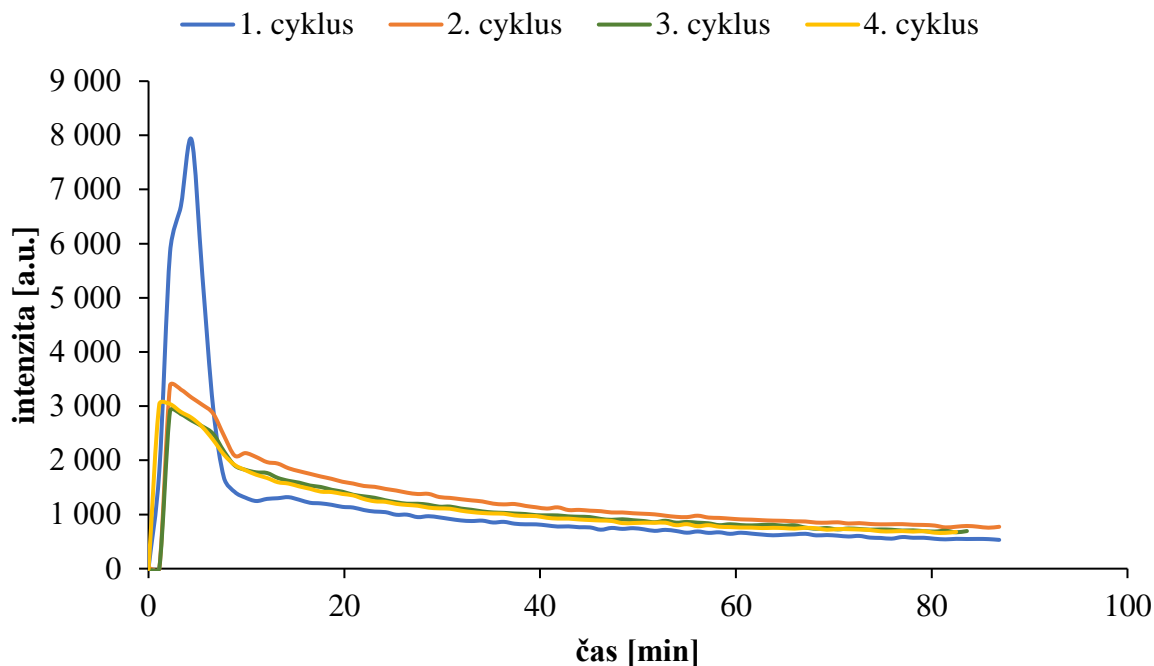
Data zaznamenaná pomocí OES byla vynesena do grafů v závislosti na časech experimentů a byly získány křivky průběhu intenzit OH radikálů u kulky 1 a kulky 2.

Na *Obrázku 27* je znázorněn průběh intenzit OH radikálů ve všech cyklech plazmochemického ošetření u kulky 1. V prvním cyklu došlo k nejvyššímu nárůstu intenzity, s každým následujícím cyklem ošetření se tato intenzita postupně snižovala. U třetího a čtvrtého cyklu je průběh intenzit takřka totožný. Ve všech cyklech plazmochemického ošetření kulky 1 bylo maxima intenzit dosaženo kolem 7. minuty experimentu. Kolem 10. minuty pak došlo k rychlému poklesu, který následně mírnějším spádem pokračoval až do konce měření.



Obrázek 27: Průběh intenzity OH radikálů během všech cyklů plazmochemického ošetření kulky 1.

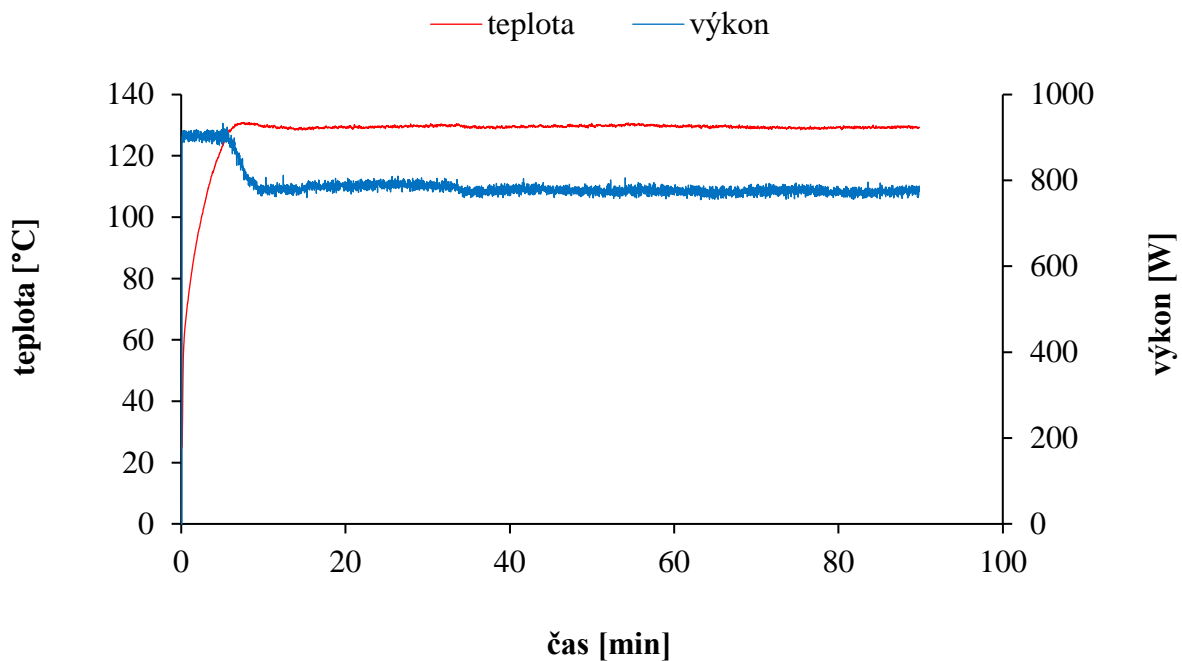
Průběh intenzit OH radikálů ve všech cyklech plazmochemického ošetření u kulky 2 můžeme vidět na *Obrázku 28*. K nejvyššímu nárůstu intenzity došlo stejně jako u kulky 1 v prvním cyklu ošetření a intenzity v následujících cyklech se snižovaly se stejným trendem. Maximálních hodnot všech intenzit zde však bylo dosaženo o poznání dříve než u kulky 1, a to už mezi 2. a 4. minutou plazmochemického ošetření. Také pokles intenzit OH radikálů byl v prvním cyklu ošetření dramatictější.



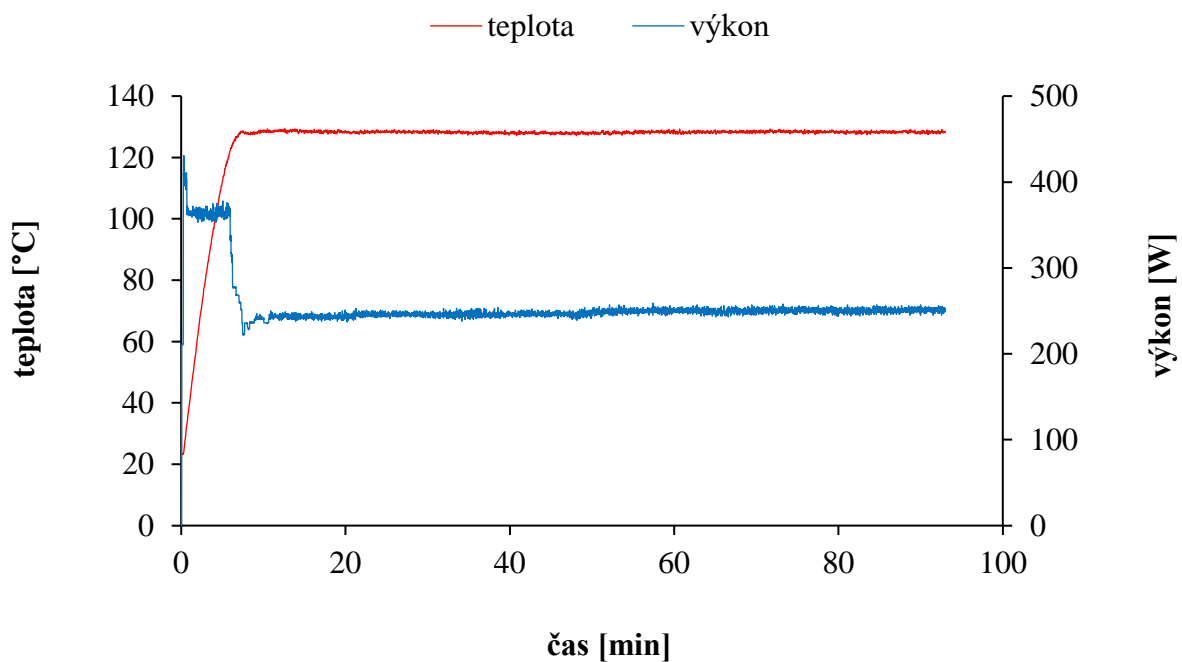
Obrázek 28: Průběh intenzity OH radikálů během všech cyklů plazmochemického ošetření kulky 2.

V průběhu experimentu byly též zaznamenávány informace o teplotě a výkonu. Příklad typického průběhu těchto veličin pro kulku 1 je znázorněna na *Obrázku 29*. Teplota zde byla pomocí manuální regulace výkonu udržována těsně pod bezpečnou hranicí 130 °C a svého maxima dosáhla kolem 6. minuty experimentu výkon se po ustálení teploty pohyboval kolem průměrné hodnoty 780 W (střední hodnota výkonu 390 W).

Pro kulku 2 je příklad průběhu teploty a výkonu graficky znázorněn na *Obrázku 30*. Teplota byla opět řízena manuální regulací výkonu a jejího maxima bylo dosaženo zhruba v 8. minutě experimentu. Přibližně v tom samém čase bylo dosaženo poměrně stabilní hodnoty výkonu, která oscilovala kolem průměrné hodnoty 250 W (střední hodnota výkonu 125 W), což je třetinový výkon oproti dodávanému výkonu při experimentech s kulkou 1. Výkon se na stabilní hodnotě držel v zásadě samostatně a nebylo třeba do něj manuálně zasahovat tak často, jako tomu bylo při měření s kulkou 1. Tento rozdíl lze vidět i při porovnání *Obrázku 29* a *Obrázku 30*, kde křivka výkonu je v druhém případě znatelně hladší. To by potvrzovalo předpoklad o stabilitě výboje v argon-vodíkovém plazmatu, nehledě na fakt, že díky směsi těchto plynů lze proces plazmochemického ošetření uskutečnit jako výrazně energeticky úspornější.





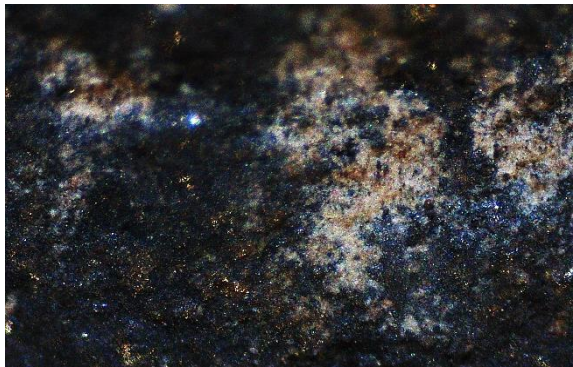
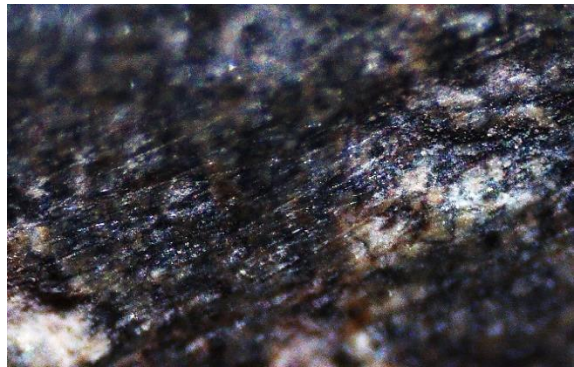
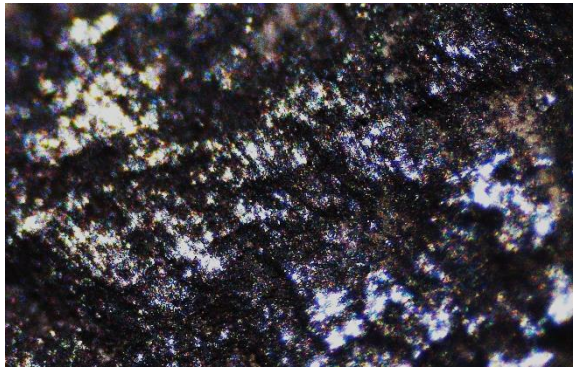
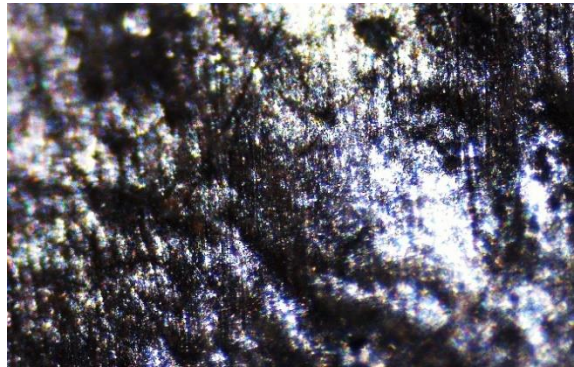
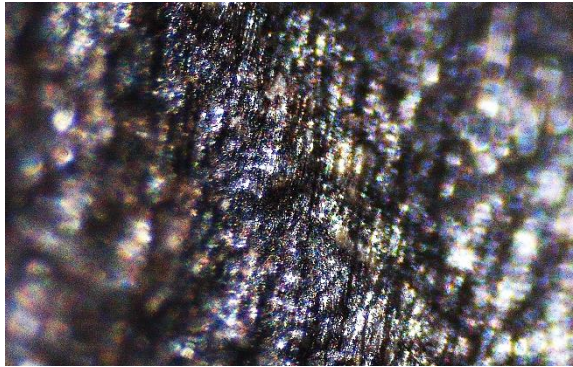
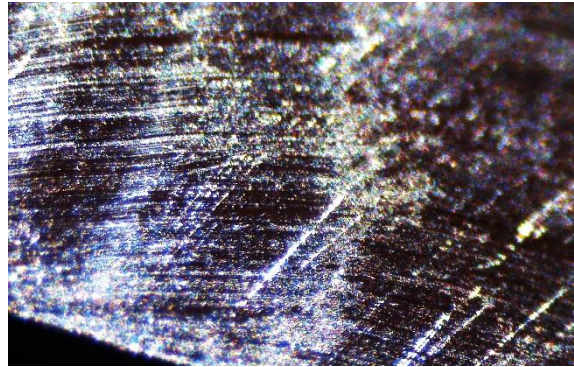
Obrázek 29: Průběh teploty a výkonu v druhém cyklu plazmochemického ošetření kulky 1.






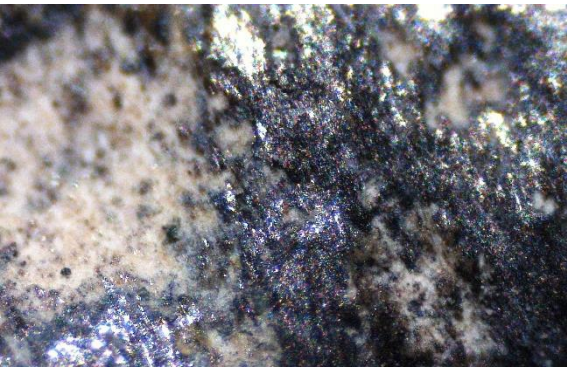
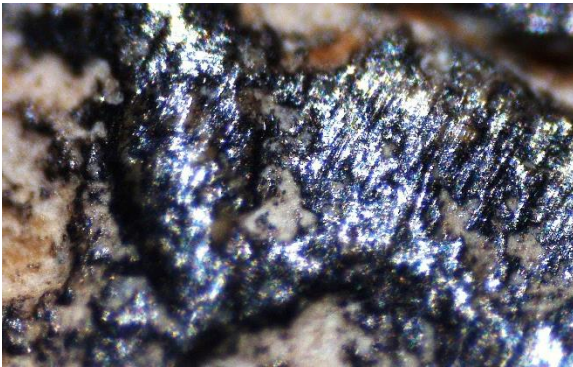
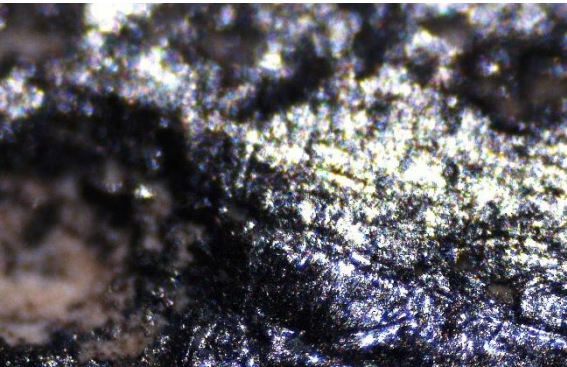
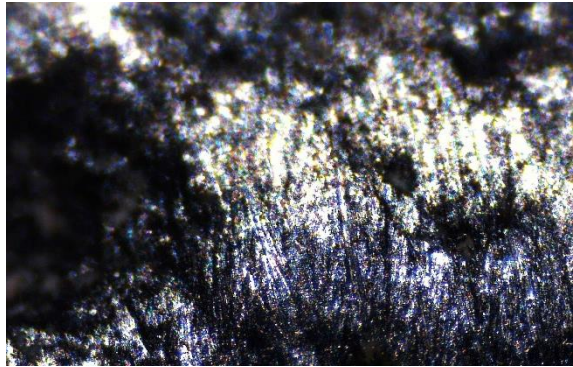
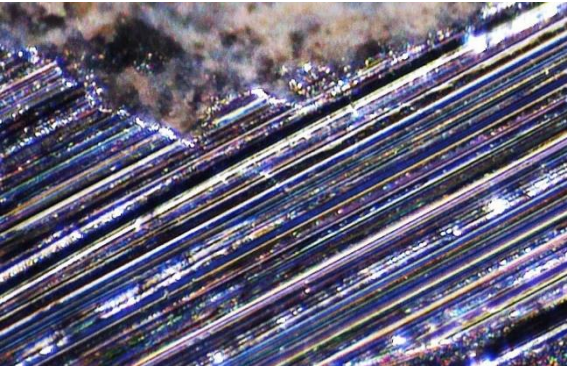
Obrázek 30: Průběh teploty a výkonu v druhém cyklu plazmochemického ošetření kulky 2.

Po finálním plazmochemickém ošetření a očištění kulky 1 a kulky 2, byly opět pořízeny jejich fotografie pro dokumentaci vzhledu, které následně sloužily k vizuálnímu vyhodnocení efektivity aplikované metody. Přehled fotografií před aplikací plazmatu a po finálním ošetření a očištění spolu se snímky z mikroskopu, je uveden v *Tabulce 14* a *Tabulce 15*. Snímek povrchu olova po rozříznutí kulky 1 a kulky 2 byl pořízen až po finálních analýzách. *Tabulka 16* demonstruje výsledky obyčejného mechanického očištění molitanovou houbičkou bez aplikace plazmochemického ošetření.

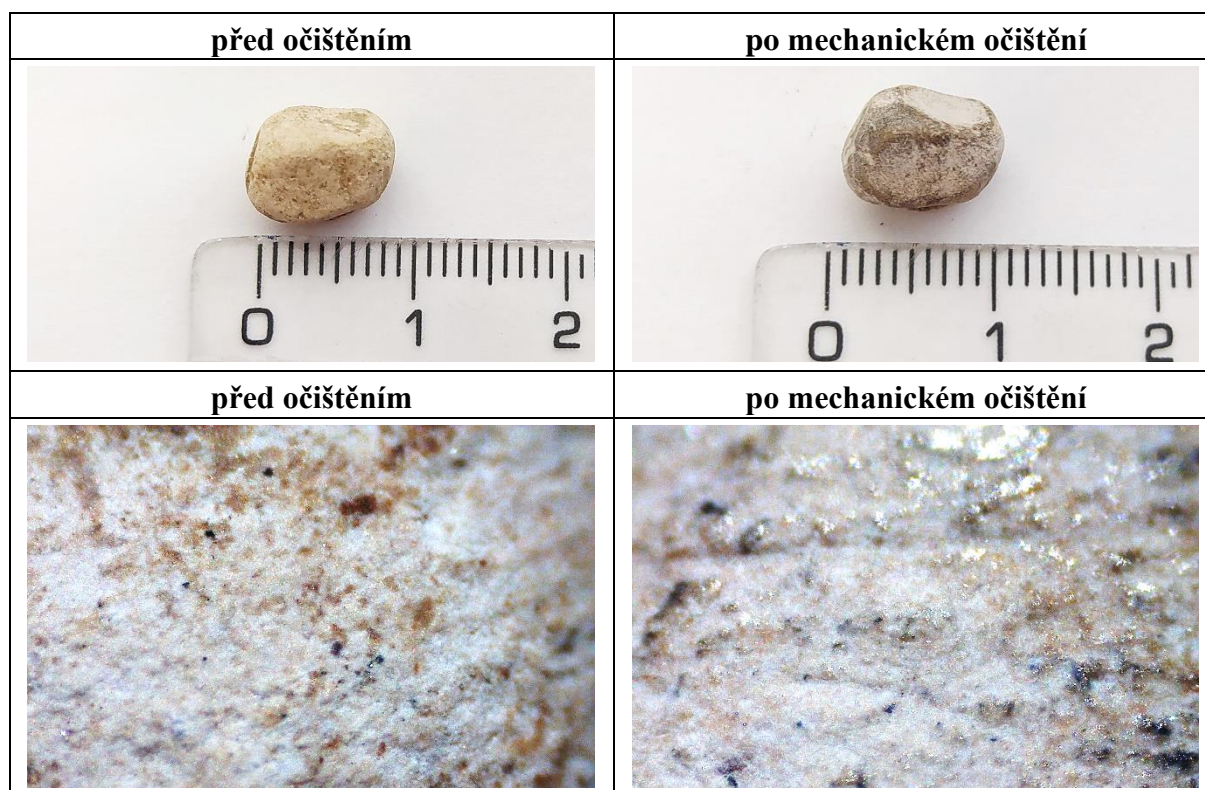
Tabulka 14: Vizuální porovnání vzhledu kulky 1.

<p>před ošetřením</p> 	<p>po finálním ošetření a očištění</p> 
<p>před ošetřením</p> 	<p>1. cyklus ošetření a očištění</p> 
<p>2. cyklus ošetření a očištění</p> 	<p>3. cyklus ošetření a očištění</p> 
<p>4. cyklus ošetření a očištění</p> 	<p>povrch čistého olova po rozříznutí kulky</p> 

Tabulka 15: Vizuální porovnání vzhledu kulky 2.

<p>před ošetřením</p> 	<p>po finálním ošetření a očištění</p> 
<p>před ošetřením</p> 	<p>1. cyklus ošetření a očištění</p> 
<p>2. cyklus ošetření a očištění</p> 	<p>3. cyklus ošetření a očištění</p> 
<p>4. cyklus ošetření a očištění</p> 	<p>povrch čistého olova po rozříznutí kulky</p> 

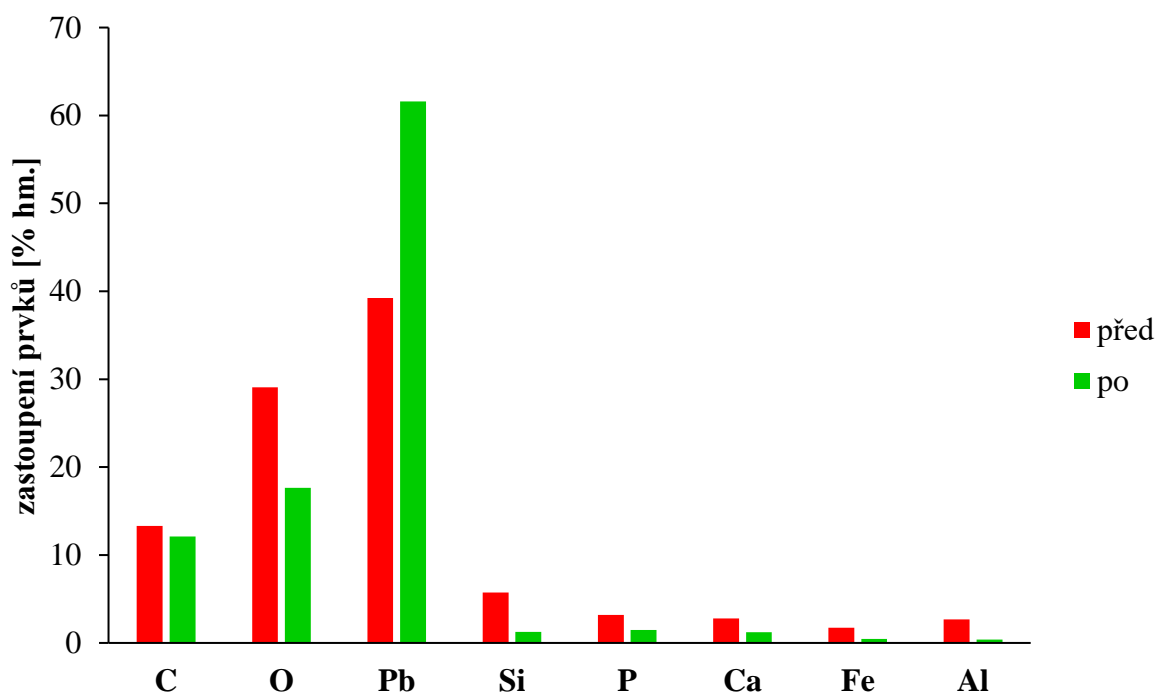
Tabulka 16: Vizuální porovnání vzhledu kulky 3.



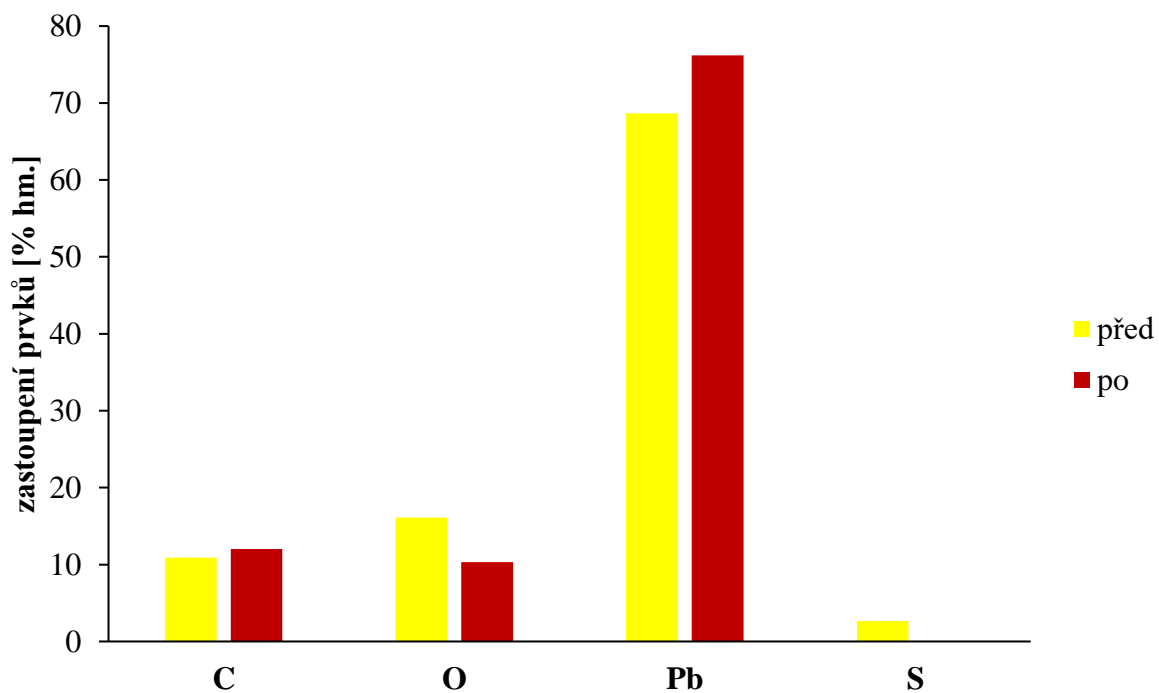
Pokud porovnáme snímky kulky 1 a kulky 2 z mikroskopu z jednotlivých cyklů ošetření a očištění, znatelnější rozdíly můžeme jednoznačně vidět v případě kulky 2. To je ale očividně způsobeno lépe rozeznatelnou barvou korozních produktů. Oba předměty se po finálním ošetření a očištění vzhledem velmi blíží povrchu čistého olova, to samé lze tvrdit při porovnání vzhledu před a po aplikaci plazmochemického ošetření a očištění na fotografiích celých předmětů. Finální očištění po čtyřech cyklech plazmochemického ošetření odhalilo typicky matně lesklý povrch olova. Pro srovnání je v *Tabulce 16* uveden výsledek mechanického očištění kulky 3 molitanovou houbičkou, v jehož případě vůbec nedošlo k odhalení čistého povrchu tohoto předmětu.

Posléze byly kulka 1 a kulka 2 analyzovány metodou EDX. Na *Obrázku 31* je graficky zobrazeno porovnání výsledků z EDX analýzy kulky 1 před a po finálním plazmochemickém ošetření a očištění. Došlo k markantnímu nárůstu obsahu olova, u obsahu ostatních prvků byl naopak pozorován pokles. V grafu jsou pro přehlednost uvedeny pouze prvky se zastoupením nad 1,5 hm. % před ošetřením. *Obrázek 32* porovná výsledky analýzy EDX kulky 2, kde po ošetření a očištění opět narostl obsah olova, mírně zde vzrostl i obsah uhlíku, nejspíše v důsledku očišťování předmětu. Po ošetření také dle předpokladu klesnul obsah kyslíku a síra zde již nebyla zastoupená vůbec. V grafu jsou taktéž uvedeny jen prvky se zastoupením nad 1,5 hm. %. Podrobné zastoupení všech prvků po plazmochemickém ošetření obou kulek je uvedeno v *Tabulce v příloze 1* a *Tabulce v příloze 3*. Po provedení analýz povrchu kulek byly obě kulky rozříznuty a pomocí EDX bylo analyzováno prvkové složení čistého nezkorodovaného materiálu kulek. *Obrázek 33* uvádí srovnání obsahu olova na povrchu

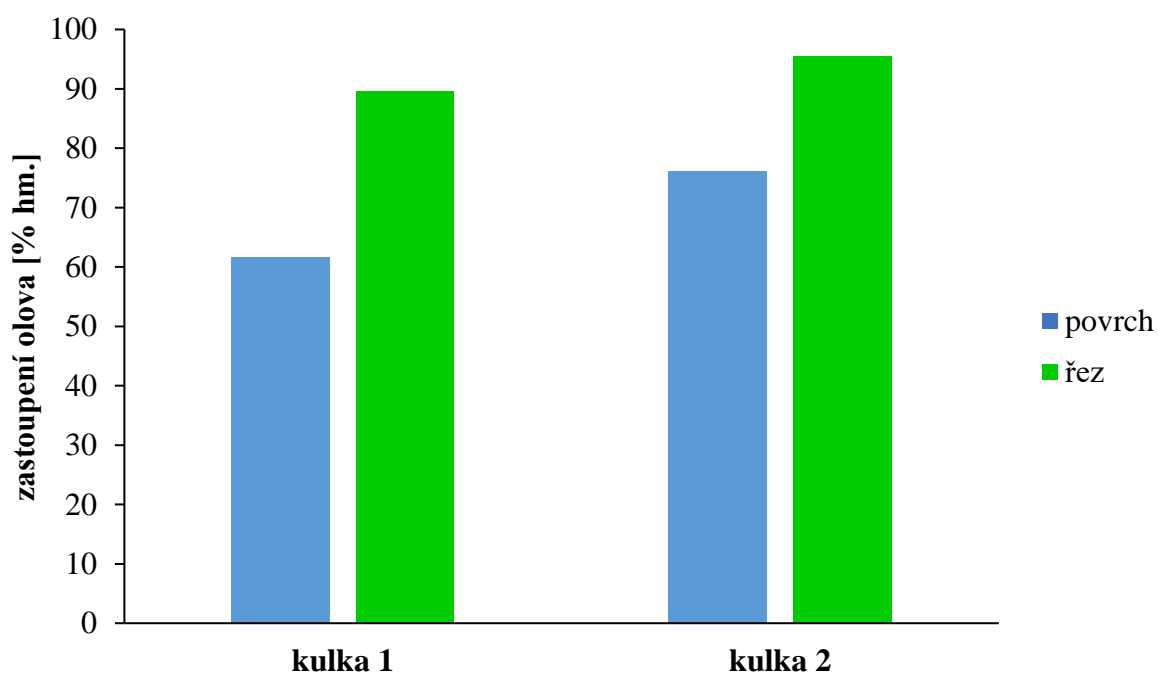
reálných předmětů po aplikaci metody a obsahu olova na řezu těchto předmětů. U kulky 1 byl na řezu čistého materiálu spolu s olovem, kyslíkem a uhlíkem identifikován nízký obsah antimonu, který je pravděpodobně příměsí slitiny olova, ze kterého je kulka vyrobena (*Tabulka v příloze 2*). U kulky 2 bylo na řezu identifikováno pouze olovo a nepatrné množství uhlíku a kyslíku (*Tabulka v příloze 4*). Kulka 2 se obsahem olova po plazmochemickém ošetření blíží obsahu olova na řezu více než kulka 1.



Obrázek 31: Porovnání obsahu prvků před a po plazmochemickém ošetření a očištění u kulky 1.



Obrázek 32: Porovnání obsahu prvků před a po plazmochemickém ošetření a očištění u kulky 2.



Obrázek 33: Porovnání obsahu olova na povrchu reálných předmětů po plazmochemickém ošetření a očištění s obsahem olova na řezu těchto předmětů.

5 ZÁVĚR

V diplomové práci byla řešena problematika odstraňování korozních vrstev z olovených modelových vzorků a originálních předmětů pomocí plazmochemického ošetření v nízkotlakém nízkoteplotním plazmatu. Korozní vrstvy se při tomto ošetření dostávají do styku s plazmatem a jeho vlivem následně křehnou a ztrácí kompaktnost, čímž se podstatně usnadní a urychlí jejich odstranění oproti obvyklým konzervátorským metodám.

Diplomová práce navazuje na poznatky bakalářské práce. Byl zde kladen důraz na další testování a optimalizaci podmínek plazmochemického ošetření, modelové vzorky pro experimentální práci byly připraveny tak, aby se svou inkrustací co nejvíce přiblížily reálným historickým artefaktům, pro které je tato metoda vyvíjena. Zásadním sledovaným parametrem byla teplota, jejíž bezpečná hranice 130 °C byla důležitým ukazatelem pro zachování struktury a morfologie ošetřovaných objektů, aby nedošlo k jejich natavení a znehodnocení.

Modelové vzorky pro experimentální část této práce byly připraveny v korozním prostředí kyseliny mravenčí a kyseliny octové v kombinaci s pískem. Reálnými historickými předměty pak byly kulky z bitvy u Hradce Králové z roku 1866, které postrádaly nálezovou dokumentaci. Proto bylo možné je využít pro aplikaci plazmochemického ošetření a otestování této vyvíjené metody, aniž by vadilo jejich případné poškození.

Bylo připraveno 7 vzorků, které korodovaly v prostředí kyseliny mravenčí a písku a 7 vzorků, které korodovaly v prostředí kyseliny octové a písku. Tvorba korozních produktů u všech modelových vzorků probíhala v uzavřených exikátorech, které byly po celou dobu umístěny v digestoři (10 měsíců). Následné plazmochemické ošetření v pulsním režimu vodíkového výboje probíhalo jednotlivě u třech vybraných vzorků z každé série při nastavení střídání na 20 %, 50 % a 80 % s manuální regulací výkonu tak, aby nebyla překročena teplota 130 °C. Modelové vzorky byly takto ošetřeny ve dvou cyklech. Výsledky z OES ukázaly, že nejvyšší intenzity OH radikálů bylo dosaženo při nastavení střídání na 50 %, a proto bylo toto nastavení vyhodnoceno jako nejefektivnější při odbourávání korozních vrstev a použito pro ošetření reálných objektů.

Pomocí analýzy EDX bylo možné porovnat obsahy prvků před a po aplikaci plazmatu. Po ošetření došlo k nárůstu obsahu olova a poklesu obsahu kyslíku, což potvrzuje odbourání korozních vrstev a odhalení původního povrchu. Redukci kyslíku potvrzovaly také výsledky z analýzy XRD u vzorků zkorodovaných v kyselině octové a písku. Před aplikací plazmatu byl v jejich korozních vrstvách identifikován trihydrát octanu olovnatého, který se po plazmochemickém ošetření již u žádného vzorku nevyskytoval.

Získané poznatky z práce s modelovými vzorky byly využity pro ošetření reálných předmětů v podobě dvou olovených kulek. První kulka byla ošetřena v čistě vodíkovém výboji, druhá ve výboji argon-vodíkovém v poměru argon a vodík 1:1. Aplikace plazmatu proběhla u každé kulky ve čtyřech cyklech. V průběhu těchto cyklů byl opět sledován pokles intenzit OH radikálů. Při porovnání výsledků OES u modelových vzorků a reálných předmětů bylo zjištěno, že k vytvoření maxima intenzity OH radikálů dochází přibližně ve stejnou dobu.

Záznam dat teploty a výkonu z měření originálních předmětů také ukázal, že při použití směsi argonu a vodíku je dodávaný výkon o dvě třetiny nižší než při výboji v čistém vodíku. Argon-vodíkové plazma také poskytuje stabilnější výboj, což se projevilo na menším kolísání výkonu i teploty. Toto zjištění je důležité pro budoucí aplikaci metody zejména z hlediska energetické úspornosti.

Během celého procesu byly kulky dokumentovány pomocí snímků z optického mikroskopu a také byly vyfotografovány v celé velikosti před aplikací metody a po finálním ošetření a očištění. Díky této dokumentaci bylo možné pozorovat vizuální stav a proměnu předmětů napříč experimentem. Po čtyřech cyklech ošetření se povedlo odstranit většinu vrstev korozních produktů a odhalit matně lesklý povrch olova, ze kterého byly originální artefakty vyrobeny. Pro srovnání byla mechanicky očištěna kulka 3, u které se tímto běžným způsobem povrch původního materiálu odkrýt nepodařilo.

Analýza EDX u obou originálních předmětů potvrdila předpoklady o nárůstu obsahu olova a poklesu obsahu kyslíku po plazmochemickém ošetření. Výsledky prvkové analýzy povrchů originálních objektů byly srovnány s výsledky analýzy na řezu těchto předmětů. Kulka 2 se obsahem olova více blížila obsahu olova, který byl naměřen na jejím řezu. Pro kulku 1 by pro zvýšení obsahu olova bylo pravděpodobně třeba provést ještě jeden cyklus plazmochemického ošetření.

Tato práce potvrdila použitelnost metody pro aplikaci na předměty z lehce tavitelných kovů, aniž by při ošetřování v plazmatu došlo k jejich poškození.

6 REFERENCE

- [1] WELTMANN, K.; KOLB, J. F.; HOLUB, M.; et al., 2018. The future for plasma science and technology. *Plasma Processes and Polymers*. **16**(1). ISSN 1612-8850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201800118
- [2] TIŇO, R.; VIZÁROVÁ, K.; KRČMA, F.; REHÁKOVÁ, M.; JANČOVIČOVÁ, V.; KOZÁKOVÁ, Z., 2021. *Plasma technology in the preservation and cleaning of cultural heritage objects*. Boca Raton: CRC Press. ISBN 9780367229153.
- [3] BENEŠOVÁ, J., 2011. *Konzervování a restaurování kovů: ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin*. Brno: Technické muzeum v Brně – Metodické centrum konzervace. ISBN 978-80-86413-70-9.
- [4] KRČMA, F.; ŘÁDKOVÁ, L.; GROSSMANNOVÁ, H.; FOJTÍKOVÁ, P.; ČERNÝ, M., 2015. *Metodika odstraňování vrstev korozních produktů z povrchu kovových předmětů pomocí nízkotlakého plazmatu*. Brno. Projekt. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D
- [5] BARTONÍČEK, R.; BARTOŇ, K., 1966. *Koroze a protikorozi ochrana kovů*. Praha: Academia.
- [6] BUBNOVÁ, K. *Čištění olověných předmětů pomocí plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D
- [7] DANIELS, V. D., HOLLAND L.; PASCOE, M. W., 2014. Gas plasma reactions for the conservation of antiques. *Studies in Conservation*. **24**(2), 85-92. ISSN 0039-3630. Dostupné z: doi:10.1179/sic.1979.011
- [8] DANIELS, V., 2013. Plasma reduction of silver tarnish on Daguerreotypes. *Studies in Conservation*. **26**(2), 45-49. ISSN 0039-3630. Dostupné z: doi:10.1179/sic.1981.26.2.45
- [9] VEPŘEK, S.; PATSCHEIDER, J.; ELMER, J., 1985. Restoration and conservation of ancient artifacts: A new area of application of plasma chemistry. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **5**(2), 201-209. ISSN 0272-4324. Dostupné z: doi:10.1007/BF00566215
- [10] SCHEIDER, J. P.; VEPŘEK, S., 2013. Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts. *Studies in Conservation*. **31**(1), 29-37. ISSN 0039-3630. Dostupné z: doi:10.1179/sic.1986.31.1.29

- [11] SCHMIDT-OTT, K.; BOISSONNAS, V., 2013. Low-Pressure Hydrogen Plasma: an Assessment of its Application On Archaeological Iron. *Studies in Conservation*. 47(2), 81-87. ISSN 0039-3630. Dostupné z: doi:10.1179/sic.2002.47.2.81
- [12] KOTZAMANIDI, I.; ANASTASSIADIS, A.; FILIPPAKI, L.; FILIPPAKIS, S. E.; VASSILIOU, P.; SARRIS, E., 2002. Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel – XRD evaluation. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 49(4), 256-263. ISSN 0003-5599. Dostupné z: doi:10.1108/00035590210431755
- [13] NOVAKOVIC, J.; PAPADOPOULOU, O.; VASSILIOU, P.; FILIPPAKI, E.; BASSIAKOS, Y., 2009. Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 395(7), 2235-2244. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-009-3015-2
- [14] DE GRAAF, M. J.; SEVERENS, R. J.; VAN IJZENDOORN, L. J.; MUNNIK, F.; MEIJERS, H. J. M.; KARS, H.; VAN DE SANDEN, M. C. M.; SCHRAM, D. C., 1995. Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*. 74-75, 351-354. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/0257-8972(95)08323-5
- [15] DE GRAAF, M. J.; SEVERENS, R.; DAHIYA, R. P.; VAN DE SANDEN, M. C. M.; SCHRAM, D. C., 1993. Anomalous fast recombination in hydrogen plasmas involving rovibrational excitation. *Physical Review E*. 48(3), 2098-2102. ISSN 1063-651X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevE.48.2098
- [16] SAETTONE, E. A. O.; da MATTA, J. A. S.; ALVA, W.; CHUBACI, J. F. O.; FANTINI, M. C. A.; GALVO, R. M. O.; KIYOHARA, P.; TABACNIKS, M. H., 2003. Plasma cleaning and analysis of archeological artefacts from Sipán. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 36(7), 842-848. ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/36/7/313
- [17] BOSELLI, M.; CHIAVARI, C.; COLOMBO, V.; GHERARDI, M.; MARTINI, C.; ROTUNDO, F., 2017. Atmospheric pressure non-equilibrium plasma cleaning of 19th century daguerreotypes. *Plasma Processes and Polymers*. 14(3), 1-8. ISSN 16128850. Dostupné z: doi:10.1002/ppap.201600027
- [18] KLÍMA, M.; JANČA, J.; KAPLIČKA, V.; SLAVÍČEK, P.; SAUL, P.: *The method of making a physically and chemically active environment by means of a plasma jet and the related plasma jet*. Německo. EP 1077021 Patent. Přihlášeno 7. 5. 1999. Uděleno 27. 7. 2005.
- [19] CHEN, F. F., 1984. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia.

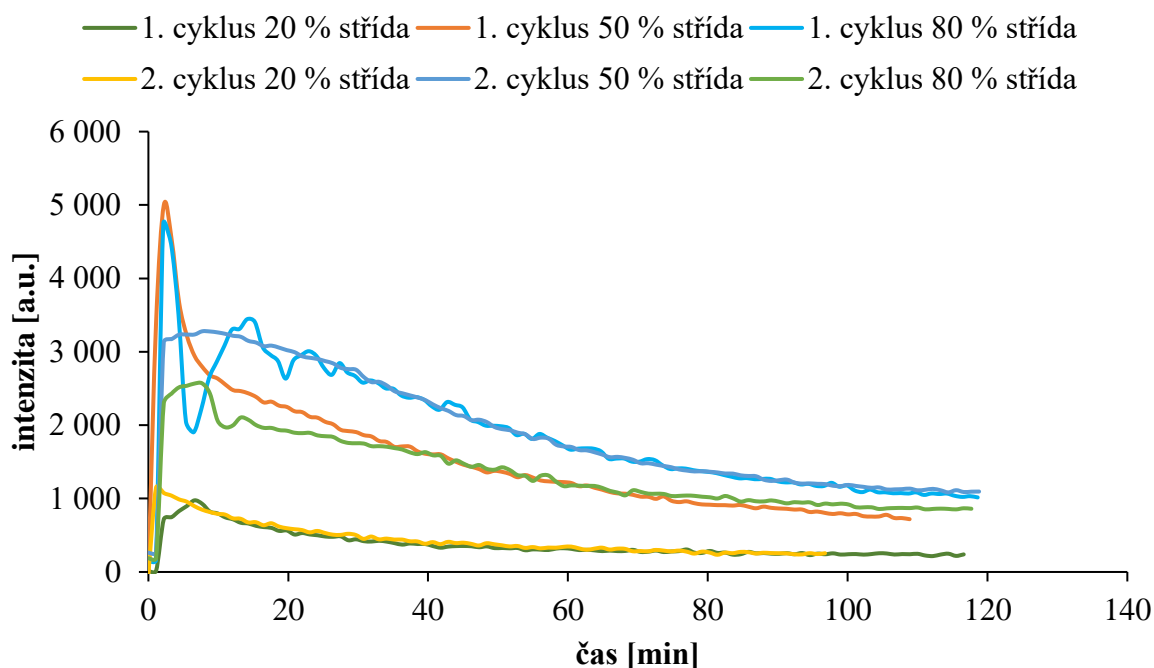
- [20] ŠIMONČICOVÁ, J.; KRYŠTOFOVÁ, S.; MEDVECKÁ, V.; ĎURIŠOVÁ, K.; KALIŇÁKOVÁ, B., 2019. Technical applications of plasma treatments: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **103**(13), 5117-5129. ISSN 0175-7598. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-019-09877-x
- [21] AUBRECHT, V., 2013. *Fyzika a diagnostika plazmatu*. FEKT: VUT Brno.
- [22] JANČA, J.; KUDRLE, V.; ELIÁŠ, M., 2003. *Fyzika plazmatu I*. Přf: MU Brno.
- [23] MARTIŠOVITŠ, V., 2004. *Základy fyziky plazmy*. Bratislava: Univerzita Komenského.
- [24] CONRADS, H.; SCHMIDT, M., 2000. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology*. **9**(4), 441-454. ISSN 0963-0252. Dostupné z: doi:10.1088/0963-0252/9/4/301
- [25] KRČMA, F. *Plazmochemické antiaglomerační úpravy nanomateriálů používaných jako plniva do polymerních matric* [online]. In: . 2016, s. 12-13 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: http://www.csm-kompozity.wz.cz/Krcma-seminar_2016.pdf
- [26] SÁZAVSKÁ, V. *Příprava modelových korozních vrstev na železe a jejich plazmochemická redukce* [online]. Brno, 2013 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/24872>. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce František Krčma.
- [27] MIKOVÁ, P. *Plazmochemické odstraňování korozních vrstev bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 108 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..
- [28] NĚMCOVÁ, I.; RYCHLOVSKÝ, P.; ČERMÁKOVÁ, L., 2004. *Spektrometrické analytické metody*. 2. vyd. Praha: Karolinum. ISBN 80-246-0776-X.
- [29] ZHU, X.; PU, Y., 2010. Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **43**(40). ISSN 0022-3727. Dostupné z: doi:10.1088/0022-3727/43/40/403001
- [30] CHEN, R.; HUANG, H.; SPANOS, C. J.; GATTO, M., 1996. Plasma etch modeling using optical emission spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. **14**(3), 1901-1906. ISSN 0734-2101. Dostupné z: doi:10.1116/1.580357
- [31] LINDON, J.; TRANTER, G; KOPPENAAL, D., 2010. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. 2nd Edition. Academic Press. ISBN 978-0123744173.
- [32] CHAUHAN, A., 2014. *Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology*. **5**(6). ISSN 21559872. Dostupné z: doi:10.4172/2155-9872.1000212

- [33] KUŽEL, R.; RAFAJA, D., 2002. Prášková difraktometrie. *Materials Structure: in Chemistry, Biology, Physics and Technology*. Praha: Czech and Slovak Crystallographic Association, **9**(1), 6-7. ISSN 1805-4382.
- [34] *Centrální laboratoře VŠCHT PRAHA: Laboratoř RTG* [online], 2018. Praha: VŠCHT [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://clab.vscht.cz/rtg>
- [35] ADAMS, F.; BARBANTE, C., 2015. *Chemical Imaging Analysis, Volume 69*. Elsevier. ISBN 9780444634399.
- [36] HILAL, N.; ISMAIL, A.; MATSUURA, T.; OATLEY-RADCLIFFE, D., 2017. *Membrane Characterization*. Elsevier. ISBN 9780444637765.
- [37] WANDEL, K.; 2018. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier. ISBN 9780128097397.
- [38] *ThermoFisher Scientific: EDX Analysis with SEM: How Does it Work?* [online], 2019. ThermoFisher Scientific [cit. 2021-5-16]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/>
- [39] NAVRÁTIL, T.; ROHOVEC, J., 2006. Olovo: Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír*. Praha, **85**(9), 518-521. ISSN 1214-4029.
- [40] PEDERSEN, T., 2020. Facts About Lead. *Live Science* [online]. New York: Future US, 6.10. 2016 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: <https://www.livescience.com/39304-facts-about-lead.html>
- [41] ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY: *Periodic Table* [online]. London: Royal Society of Chemistry, 2020 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/periodic-table/element/82/lead>
- [42] FUČÍK, J., 2012. *Válka 1866: běda poraženým*. Praha: Paseka. ISBN 978-80-7432-201-3.
- [43] VOLF, J., 1927. *Vzpomínky na válku roku 1866*. Vlastním nákladem.
- [44] HLUCHÝ, M.; HANĚK, V.; 2001. *Strojírenská technologie 2. 2.*, upr. vyd. Praha: Scientia. ISBN 80-718-3245-6.
- [45] NOVÁK, P., 2005. Druhy koroze kovů. *Koroze a ochrana materiálu*. Sciendo, **49**(4), 75-82. ISSN 1804-1213.
- [46] ČERNÝ, M., 1984. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 264 s. : il.

- [47] PECENOVÁ, Z.; KOUŘIL, M., 2016. Protection of historical lead against acetic acid vapour. *Koroze a ochrana materialu*. **60**(1), 28-34. ISSN 1804-1213. Dostupné z: doi:10.1515/kom-2016-0002
- [48] STRACHOTOVÁ, K. Ch.; KOUŘIL, M., 2018. Effect of the presence of corrosion products on the corrosion rate of lead during the exposition with paper packaging materials. *Koroze a ochrana materialu*. **62**(3), 87-96. ISSN 1804-1213. Dostupné z: doi:10.1515/kom-2018-0013

7 PŘÍLOHY

7.1 Obrázky doplňující diplomovou práci



Obrázek v příloze 1: Průběh intenzity OH radikálů v čase experimentu u třech vybraných modelových vzorků zkorodovaného olova z korozního prostředí kyseliny mravenčí a písku.

7.2 Tabulky doplňující diplomovou práci

Tabulka v příloze 1: Prvkové zastoupení u kulky 1 po plazmochemickém ošetření.

prvek	hmotnostní %
C	12,1
O	17,7
F	1,1
Na	0,7
Mg	0,1
Al	0,4
Si	1,3
P	1,5
Cl	0,8
Ca	1,2
Fe	0,5
Sb	1,1
Pb	61,6

Tabulka v příloze 2: Prvkové zastoupení u kulky 1 na jejím řezu.

prvek	hmotnostní [%]
C	5,0
O	2,2
Sb	3,3
Pb	89,6

Tabulka v příloze 3: Prvkové zastoupení u kulky 2 po plazmochemickém ošetření.

prvek	hmotnostní [%]
C	12,0
O	10,3
Na	0,7
Al	0,2
Si	0,6
Pb	76,2

Tabulka v příloze 4: Prvkové zastoupení u kulky 2 na jejím řezu.

prvek	hmotnostní [%]
C	3,3
O	1,3
Pb	95,4

Tabulka v příloze 5: Sloučeniny identifikované pomocí analýzy XRD u kulky 1 a kulky 2 po plazmochemickém ošetření.

kulka 1	kulka 2
olovo	olovo
oxid olovnatý	oxid olovnatý
uhličitan olovnatý	uhličitan olovnatý
bazický uhličitan olovnatý	bazický uhličitan olovnatý
síran olovnatý	síran olovnatý
pentaoxosíran olovnatý	

7.3 Abecedně řazený seznam použitých zkratek a symbolů

Al	hliník
apod.	a podobně
ATR-FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací s technikou zeslabeného úplného odrazu
C	uhlík
Ca	vápník
Cl	chlor
Cu	měď
EDX	energieově disperzní rentgenová analýza
F	fluor
Fe	železo
FCH	Fakulta chemická
IC	iontová chromatografie
ICP-MS	hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací
K	draslík
Mg	hořčík
Na	sodík
např.	například
O	kyslík
OES	optická emisní spektrometrie
OH	hydroxylový radikál
P	fosfor
p.a.	pro analýzu
Pb	olovo
PIXE	částicemi indukované RTG záření
RBS	spektroskopie Rutherfordova zpětného odrazu
RF	radiofrekvenční
RTG	rentgen, rentgenový
S	síra
Sb	antimon

scm	standart cubic centimetres per minute
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
Si	křemík
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
TGA	termogravimetrická analýza
tzv.	tak zvaně
VOC	těkavé organické látky
VUT	Vysoké učení technické
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční spektroskopie