



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

**PLAZMOCHEMICKÉ ODSTRAŇOVÁNÍ
KOROZNÍCH VRSTEV BRONZU**

PLASMA CHEMICAL REMOVAL OF BRONZE CORROSION
LAYERS

AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE

ABRIDGEMENT OF DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Petra Miková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2019

OBSAH

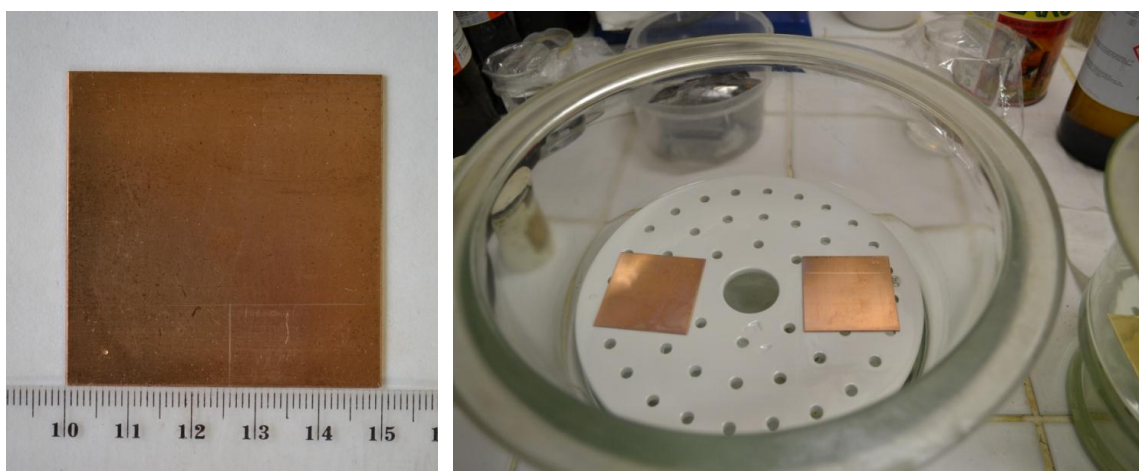
1	TEORETICKÝ ÚVOD DO PROBLEMATIKY	4
1.1	Bronz	4
1.2	Koroze kovů	4
1.3	Koroze bronzu	5
1.4	Plazma	6
1.5	Plazmochemické odstraňování korozních vrstev	6
2	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	7
2.1	Experimentální aparatura	7
2.2	Příprava vrstev korozních produktů	7
2.3	Analytické metody použité pro monitorování a vyhodnocení vlivu plazmochemického ošetření	8
2.4	Vybrané výsledky	9
3	ZÁVĚR	23
4	LITERATURA	25
5	ABSTRAKT	27
6	ABSTRACT	29
7	PUBLIKACE	31

1 TEORETICKÝ ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Dizertační práce „Plazmochemické odstraňování korozních vrstev bronzů“ shrnuje dosavadní poznatky o jedné z možných aplikací plazmatu. Na přelomu minulého a tohoto století zaznamenaly plazmové technologie velký rozmach. S některými se setkáváme denně, např. plazmové obrazovky, plazmatem aktivované povrchy nebo deponované vrstvy, plazmové čištění [1]. Kromě těchto běžně využívaných technologií se plazma využívá také ve více specifických disciplínách jako např. v medicíně, elektronové mikroskopii nebo při ochraně kulturního dědictví. A právě poslední zmíněná disciplína souvisí s obsahem této dizertační práce. Jedním z možných způsobů odstraňování nežádoucích korozních vrstev na archeologických nálezích je právě aplikace plazmatu.

1.1 BRONZ

Jako bronz obecně označujeme slitinu na bázi mědi a cínu. Do slitiny se přidávají i další kovy, díky kterým získává bronz specifické vlastnosti: cín a zinek zvyšují mez pevnosti a tvrdost, olovo zvyšuje korozní odolnost, zpracovatelnost a slévatelnost nebo přítomnost fosforu zvyšuje mechanickou odolnost [2]. Na *Obrázku 1* je fotografie reálných vzorků použitých pro měření v dizertační práci.



Obrázek 1: Detail bronzového vzorku (vlevo), na kterém byl zkoumán vývoj vrstvy korozních produktů a jeho uložení do exsikátoru (vpravo).

1.2 KOROZE KOVŮ

Pojem koroze pochází z latinského slova „*corrode*“, což v překladu do češtiny znamená užírat, rozežírat. Fakt, že nejrůznější materiály podléhají korozi, není pro lidstvo neznámý a je chápán jako nežádoucí. Takto ovlivněné materiály nebo předměty z nich vyrobené pak ztrácí svou užitnou hodnotu a velmi často i estetické vlastnosti. Korozi podléhají nejen kovy, ale i sklo, keramika nebo plasty. Cílem tohoto výzkumu je plazmochemické odstraňování korozních vrstev bronzů, proto se následující informace budou týkat pouze kovových materiálů. Koroze kovů je definována takto: „Koroze kovů je fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí,

vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu, prostředí nebo technického systému, jehož jsou kov a prostředí složkami“ [3].

Většina kovů se v přírodě vyskytuje ve formě sloučenin (sulfidů, oxidů, silikátů) tvořících minerály nebo rudy. Při snaze o jejich transformaci na čistý kov je nutné do systému vložit značné množství energie. A právě snaha o dosažení původního (stabilnějšího) stavu s menší energií a menší mírou uspořádanosti je hnací silou korozního napadení kovového materiálu [4].

1.3 KOROZE BRONZU

Korozi bronzu tvoří široká škála sloučenin, a sice oxidy, hydroxidy, soli anorganických kyselin i organických kyselin. V *Tabulce 1* je uveden přehled nejvýznamnějších sloučenin, které se podílejí na složení korozních vrstev bronzu a vznikají při půdní korozi [5].

Tabulka 1: Přehled nejvýznamnějších sloučenin tvořících korozní vrstvy bronzu vzniklé v půdě [5, 6].

název	barva	vzorec
atakamit	zelená až zelenošedá	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
azurit	světle až tmavě modrý	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
botallackit	světle modrozelená	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
brochantit	smaragdově zelená	$\text{Cu}_4[(\text{OH})_6\text{SO}_4]$
klinoatakamit	světle zelená	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
kuprit	červený až hnědočervený	Cu_2O
malachit	zelená až tmavě zelená	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
nantokit	bezbarvý, našedlý až nazelenalý	CuCl
paratakamit	zelená až zelenočerná	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$

Ovšem ne všechny sloučeniny jsou nežádoucí. Z estetického hlediska je žádoucí tzv. ušlechtilá patina. Podle [7] je tvořena především stabilními sloučeninami, a sice brochantitem, kupritem nebo malachitem. Tento druh patiny má charakteristickou modro-zelenou barvu a dokládá originalitu předmětu. Robiolla [8] tento druh patiny označuje jako „Typ I - rovnoměrný povrch“. Je složená ze dvou vrstev. Vnější vrstva je charakteristická nízkým obsahem mědi, vysokým obsahem cínu a přítomností prvků z okolního prostředí. Vnitřní vrstva dotýkající se původního povrchu je pak tvořena větším množstvím mědi. Ale ne vždy je pozorovatelná [8].

Ovšem existuje i tzv. neušlechtilá popř. divoká patina, jejíž přítomnost na archeologických nálezích již žádoucí není a to proto, že vytváří nesoudržné zpráškovatělé korozní vrstvy [7]. Označení „Typ II – drsný povrch“ použil Robiolla pro třívrstevnou strukturu, která má oproti Typu I navíc vrstvu oxidu mědného. Tato vrstva je červené barvy a nachází se mezi vnější a vnitřní vrstvou.

1.4 PLAZMA

Pod samotným pojmem „plazma“ se skrývají dva možné významy. Pokud použijeme ženský rod, ta plazma, hovoříme o krevní plazmě nebo buněčné plazmě. Použijeme-li střední rod, to plazma, máme na mysli fyzikální význam - jedno ze čtyř skupenství hmoty. Pojem plazma (střední rod) definoval v roce 1928 Irving Langmuir [9], držitel Nobelovy ceny za chemii. Avšak první pokusy s plazmatem byly prováděny již o řadu let dříve, pouze pojem „plazma“ nebyl definován. Podle některých zdrojů se Langmuir nechal inspirovat krevní plazmou, která přenáší červené a bílé krvinky, proteiny, hormony a další částice, stejně jako je plazma nositelem kladně a záporně nabitých a neutrálních částic.

Plazma bývá označováno za čtvrté skupenství hmoty, za ionizovaný plyn. Ovšem ne každý ionizovaný plyn je plazmatem. K tomu, aby mohl být ionizovaný plyn označen jako plazma, musí být splněny následující podmínky:

- kvazineutralita – navenek se plazma jeví jako neutrální, počet kladně nabitých částic (N^+) je shodný s počtem záporně nabitých částic (N^-). V plazmatu se nacházejí ještě neutrální částice, jejichž počet však podmínku kvazineutrality neovlivňuje

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

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

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

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

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

- frekvence elektrických oscilačních fluktuací plazmatu (plazmové frekvence) Π musí být podstatně větší než srážková frekvence ν [10]

$$\Pi \gg \nu \quad (4)$$

1.5 PLAZMOCHEMICKÉ ODSTRAŇOVÁNÍ KOROZNÍCH VRSTEV

Metoda plazmochemické redukce je založena na redukčních účincích nízkotlakého nízkoteplotního vysokofrekvenčně buzeného vodíkového plazmatu. Důsledkem aplikace plazmatu na zkorodovaný nález je ztráta kompaktnosti korozní vrstvy, jakožto následek redukce minerálů v ní obsažených [11].

Při spuštění vodíkového plazmatu vznikají reaktivní částice, které se dostávají do kontaktu s prvky obsaženými v korozní vrstvě a vytváří spolu nové sloučeniny. V našem případě při reakci atomárního vodíku s kyslíkem dochází ke vzniku OH radikálu, jehož přítomnost lze sledovat pomocí OES.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA

Experimentální zařízení, na kterém byla prováděna aplikace plazmatu, se nachází v plazmochemické laboratoři na FCH, VUT v Brně. Základy konstrukce této aparatury vycházejí od profesora Stanislava Vepřeka a jeho týmu [12 – 14].

V současné době už aparatura obsahuje řadu vylepšení a přídatných zařízení, jak pro optimalizaci procesu, tak pro jednodušší obsluhu.

Základním prvkem popisované aparatury (Obrázek 2) pro plazmochemické ošetření je reaktor, na který navazují další části zajišťující přívod a odvod pracovních plynů, zdroj energie, monitorovací systémy atd. Reaktor je horizontálně umístěn na konstrukci, která zajišťuje stabilitu celé aparatury.

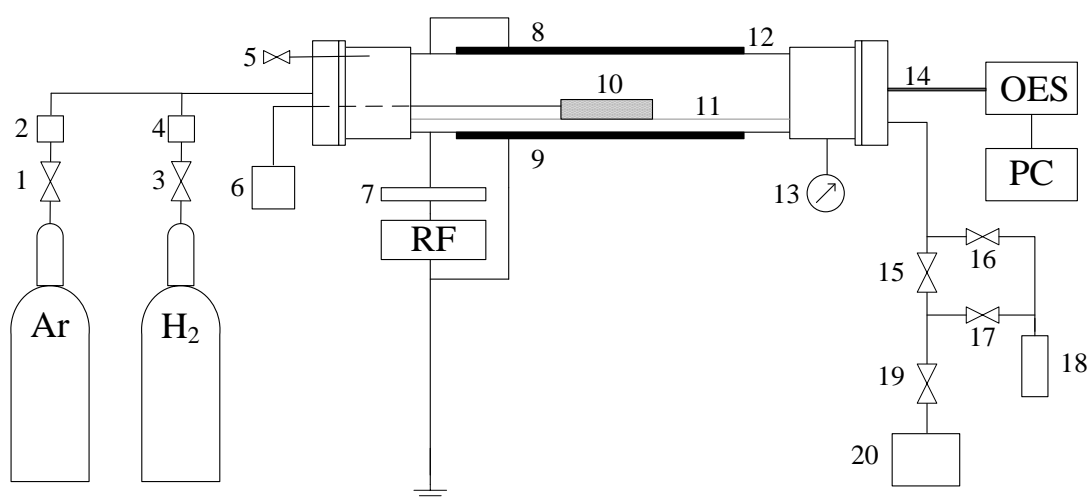


Schéma 1: Aparatura pro plazmochemickou redukci.

1, 3	uzavírací ventil ON/OFF	8, 9	Cu elektroda	14	optické vlákno
2, 4	regulátor hmotnostního průtoku	10	ošetřovaný předmět	15, 16, 17, 19	kulový ventil
5	zavzdušňovací ventil	11	držák	18	vymrazovačka
6	teplotní čidlo	12	reaktor	20	rotační olejová vývěva
7	impedanční člen	13	manometr		

2.2 PŘÍPRAVA VRSTEV KOROZNÍCH PRODUKTŮ

K tomu, aby bylo možné optimalizovat podmínky pro plazmochemickou redukci reálných bronzových nálezů, je potřeba provést rozsáhlý výzkum. Ten by však vyžadoval velké množství nálezů, u kterých by mohlo dojít k jejich nevratnému poškození. Navíc je každý originální kus unikát obvykle jedinečného složení se svojí vlastní korozní historií, a je tedy jen velmi obtížné porovnávat, jaký vliv mají změny procesních podmínek během jeho plazmochemického ošetření. Proto je výhodnější provádět základní výzkum na bronzových vzorcích s uměle připravenou vrstvou korozních produktů.

Bronzové vzorky použité v experimentální části této dizertační práce měly různé složení, velikost a korodovaly v různém prostředí po různě dlouhou dobu. V *Tabulce 2* je uveden přehled vše těchto parametrů a podmínek. Větší detaily k jednotlivým skupinám vzorků jsou pak popsány u konkrétních experimentů v dizertační práci.

Tabulka 2: Přehled skupin vzorků, které byly vytvořeny pro potřeby této dizertační práce.

skupina vzorků (počet)	složení	velikost [mm]	korozní prostředí	doba korodování [dny]
1 (7)	CuSn13Pb	10×10×5	HCl	14
2 (2)	CuSn4	50×50×1	HCl, H ₂ O	30
3 (8)	CuSn8	různá	HCl a písek	30
4 (40)	CuSn13Pb	50 ×10×10	HCl a písek	30
5 (18)	CuSn4	50×20×1	kompost	~790*
6 (18)	CuSn4	50×20×1	půda	~760*
7 (20)	CuSn4	50×20×1	substrát	~760*
8 (10)	CuSn4	50×50×1	solanka	10

* Doba korodování u těchto vzorků je pouze přibližná, protože není potřeba ji mít vyčíslenou na den přesně – pro vývoj vrstvy korozních produktů je podstatné to, že vzorky korodovaly v zemi na různých místech a nebylo možné ovlivnit okolní podmínky (teplotu, vlhkost). Takže nebyl dán cílový stav, kterého by bylo potřeba dosáhnout. Naopak důležitý faktorem bylo to, aby všechny vzorky dané skupiny korodovaly stejně (ve stejném prostředí a ve stejnou dobu).

2.3 ANALYTICKÉ METODY POUŽITÉ PRO MONITOROVÁNÍ A VYHODNOCENÍ VLIVU PLAZMOCHEMICKÉHO OŠETŘENÍ

2.3.1 Měření teploty

Teplota předmětu během ošetření v plazmatu je důležitým parametrem, protože při překročení bezpečné teploty může dojít k metalografickým změnám. Tím by u reálných artefaktů mohlo dojít ke zničení informace o způsobu výroby a zpracování. Po vyhodnocení výsledků jiných autorů a konzultaci s odborníky z Technického muzea v Brně (Metodické centrum konzervace) jsme jako bezpečnou teplotu pro bronzové vzorky zvolili 120 °C.



Obrázek 2: Zrcátko – cínová vrstva deponovaná na držák během experimentu.

Dalším aspektem byl fakt, že už během zkušebních měření docházelo při vyšších teplotách k odcínování bronzových vzorků a tvorbě tzv. zrcátek (*Obrázek 2*) - tenkých cínových vrstev na držák vzorku a na vnitřní stěny aparatury během experimentů. Bylo velmi obtížné tyto vrstvy odstranit, ale podstatnější bylo znehodnocení vzorků.

Jak se během let vyvíjela aparatura, došlo také ke zdokonalení systému na měření teploty. Základem je teplotní čidlo, které pomocí minerální (skleněné) nitě připevněno k povrchu vzorku. Přenos dat probíhá opticky. Výhodou je fakt, že není potřeba během měření teploty vypínat výboj (ten ovlivňuje výsledky měření u termočlánu). Teplotní čidlo je značně křehké, takže je potřeba dávat pozor při manipulaci. Další nevýhodou je jeho vysoká cena.

2.3.2 OES

Optická emisní spektroskopie (OES) byla zvolena jako metoda pro monitorování procesu plazmochemického ošetření.

Obecně se spektroskopie zabývá měřením a interpretací spekter v oblasti viditelného i neviditelného elektromagnetického záření. Hledisek, podle kterých lze rozdělit spektroskopii, je několik, nejzákladnějším je podle způsobu, kterým interaguje záření s hmotou (atomy nebo molekuly), a to na absorpční a emisní. Pro náš výzkum je důležitá emisní spektroskopie

Značnou výhodou OES je fakt, že neovlivňuje samotné měření – je neinvazivní. Její použití je univerzální pro plazma. Poskytuje nám kvalitativní analýzu, naměřená emisní spektra jsou porovnávána se spektry v atlasech (knihovnách). Výsledkem v této práci jsou grafy časové závislosti relativní intenzity OH radikálů. OH radikál vzniká během reakce atomárního vodíku z plazmatu s kyslíkem z vrstvy korozních produktů.

2.3.3 EDX

Energiově disperzní rentgenová analýza (EDX) detekuje kvanta charakteristického RTG záření, které se uvolňuje po dopadu primárního svazku elektronů z povrchu vzorku. Detekce spektra RTG trvá řádově několik minut a můžeme zvolit spektrum z bodu, přímky (line scan) či z definované plochy. Výsledkem je prvkové složení zvolené oblasti vzorku. EDX analyzátor je součástí rastrovacího elektronového mikroskopu.

2.3.4 XRD

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných látek, protože každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, podle kterého je možné ji identifikovat [15]. Výsledkem je kvalitativní analýza sloučenin ve zkoumaném vzorku.

2.4 VYBRANÉ VÝSLEDKY

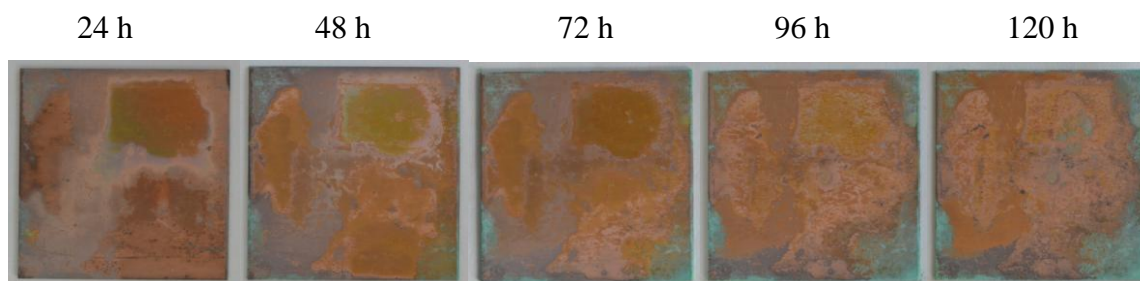
2.4.1 Vývoj vrstev korozních produktů

Cílem tohoto měření bylo zjistit, jakým způsobem probíhá vývoj korozních vrstev bronzových vzorků. K tomuto účelu byly vytvořeny 2 vzorky, každý se dvěma

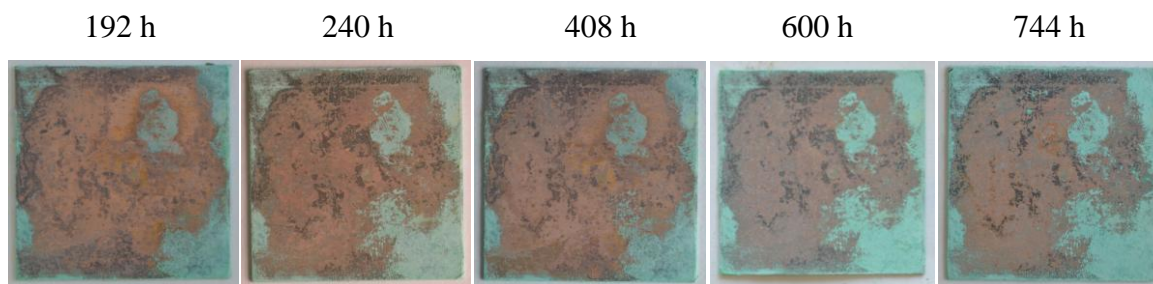
vrypy (*Obrázek 1, vlevo*), které tvořily značku. Díky ní bylo možné umístit vzorek při každém měření stejně a výsledky tak nejsou zkreslené, protože XRD analýza probíhala na totožném místě. Měřilo se pouze na jednom vzorku (koroze se rozvíjela na obou vzorcích téměř stejně).

Vzorky byly odmaštěny v ethanolu, osušeny proudem teplého vzduchu a uloženy do eksikátoru (*Obrázek 1, vpravo*), na jehož dno byla umístěna Petriho miska s 15ml roztoku (koncentrovaná kyselina chlorovodíková a destilovaná voda v poměru 1:2). Tento způsob tvorby vrstvy korozních produktů byl vybrán proto, že měření složení vrstvy bylo zpočátku prováděno každý den, a to by u vzorků uložených v půdě nebylo možné realizovat.

Vlivem okolních podmínek došlo k rozvoji vrstvy korozních produktů. Složení této vrstvy bylo měřeno za pomoci XRD difraktometru. Měření probíhalo v následujících intervalech od uložení vzorků do exsikátoru: po 24, 48, 72, 96, 120, 192, 240, 408, 600 a 744 hodinách. Vizuální rozvoj korozních vrstev je na *Obrázku 3 a 4*.



Obrázek 3: Vizuální rozvoj korozních produktů po expozici v parách kyseliny chlorovodíkové po dobu 24 – 120 hodin.

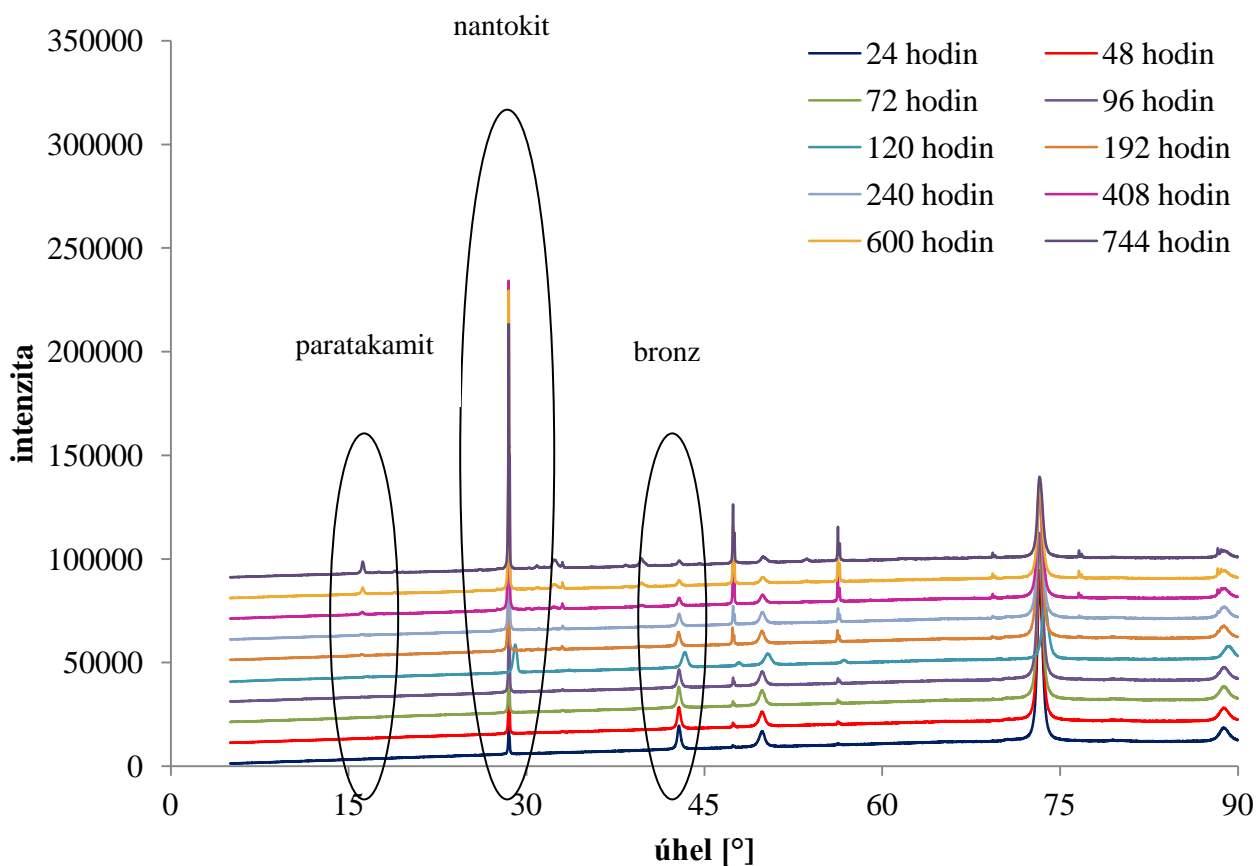


Obrázek 4: Vizuální rozvoj korozních produktů po expozici v parách kyseliny chlorovodíkové po dobu 192 – 744 hodin.

XRD analýza ukázala již od prvního měření přítomnost bronzu společně s nantokitem (*Obrázek 5*). Tento minerál je průhledný, bezbarvý, bílý až nažloutlý nebo nazelenalý [6].

Po 96 hodinách expozice v parách kyseliny chlorovodíkové se v difraktogramu objevil paratakamit, který je typický zelenou až zelenočernou barvou [16]. Přítomnost nantokitu je typická pro neušlechtilou patinu, a tedy pro druh koroze bronzu, který je žádoucí stabilizovat odstraněním iniciátorů koroze, především

chloru. Po 120 hodinách je patrné pokrytí většiny povrchu vzorku korozními produkty, vizuálně vymizela původní bronzová lesklá barva.



Obrázek 5: Identifikovaný difraktogram. Aby bylo možné lépe porovnat vývoj jednotlivých složek korozní vrstvy, jsou jednotlivá spektra posunuta od sebe o intenzitu 10 000.

2.4.2 Vzorky s pískovou krustou

Protože byly v diplomové práci [17] změřeny charakteristiky pouze pro vzorky s vrstvou korozních produktů vzniklých v parách anorganických kyselin, byl v tomto případě k anorganické kyselině – kyselině chlorovodíkové – přidán písek, a to z důvodu větší reálnosti vrstvy korozních produktů. Celkem bylo ve skupině vzorků 4 připraveno 40 vzorků.

Každý vzorek měl velikost $50 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ a hmotnost cca 80 g. Z boční strany byl do každého vzorku vyvrtán otvor pro připevnění teplotního čidla. Otvor měl průměr 1 mm a hloubku 5 mm. Aby byly zajištěny co nejjednodušší podmínky, bylo nejprve potřeba sjednotit drsnost povrchu všech vzorků. K tomu účelu byla využita metalografická bruska MTH Kompakt 1031. Vzorky byly obroušeny ze všech stran. Byl použit brusný papír s hustotou 600 brusných zrn na cm^2 . Během broušení byla na tento papír přiváděna voda, která odváděla obroušené části materiálu a hlavně sloužila jako chladící medium. Otvor pro teplotní čidlo byl zalepen silikonem tak, aby nebyl ucpán korozními produkty. Připravený povrch byl omyt ethanolem, osušen proudem teplého vzduchu a vzorky byly připraveny k tvorbě vrstev

korozních produktů. Na dno každého exsikátoru byla uložena Petriho miska s 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Nad misku byl umístěn děrovaný keramický rošt se vzorky. Každý vzorek byl zasypán pískem. Uzavřené exsikátory byly skladovány po dobu 30 dní na tmavém místě v laboratoři. Po uplynutí této doby byly vzorky vyjmuty a z otvorů byl mechanicky odstraněn silikon. Následně byly vzorky sušeny při 60 °C po dobu 24 hodin a poté byly uloženy do čistých exsikátorů společně s absorbéry vlhkosti a kyslíku. Následovalo rozdělení do 8 skupin. Každá skupina zahrnovala 5 vzorků. Vzorky v každé skupině byly ošetřeny při stejných podmínkách. Z výsledků byl udělán průměr, aby bylo dosaženo co nejpřesnějších hodnot.

V diplomové práci [11] byla provedena prvková kvantitativní analýza EDX a ukázalo se, že je vhodným nástrojem pro zkoumání efektu plazmochemické redukce. Z toho důvodu byla v podstatně větší míře zařazena do této dizertační práce. Aby tedy bylo možné porovnat efekt plazmochemického ošetření, byla nejprve provedena EDX analýza před samotným ošetřením. Protože všechny vzorky korodovaly za stejných podmínek, byl jako referenční vybrán jeden vzorek. Výsledky analýzy jsou uvedeny dále, společně s hodnotami pro vzorky ošetřené v plazmochemickém reaktoru.

Následovalo ošetření každé skupiny vzorků při různých podmínkách, konkrétně se lišily ve velikosti dodávaného výkonu. Přehled těchto podmínek je uveden v *Tabulce 3*.

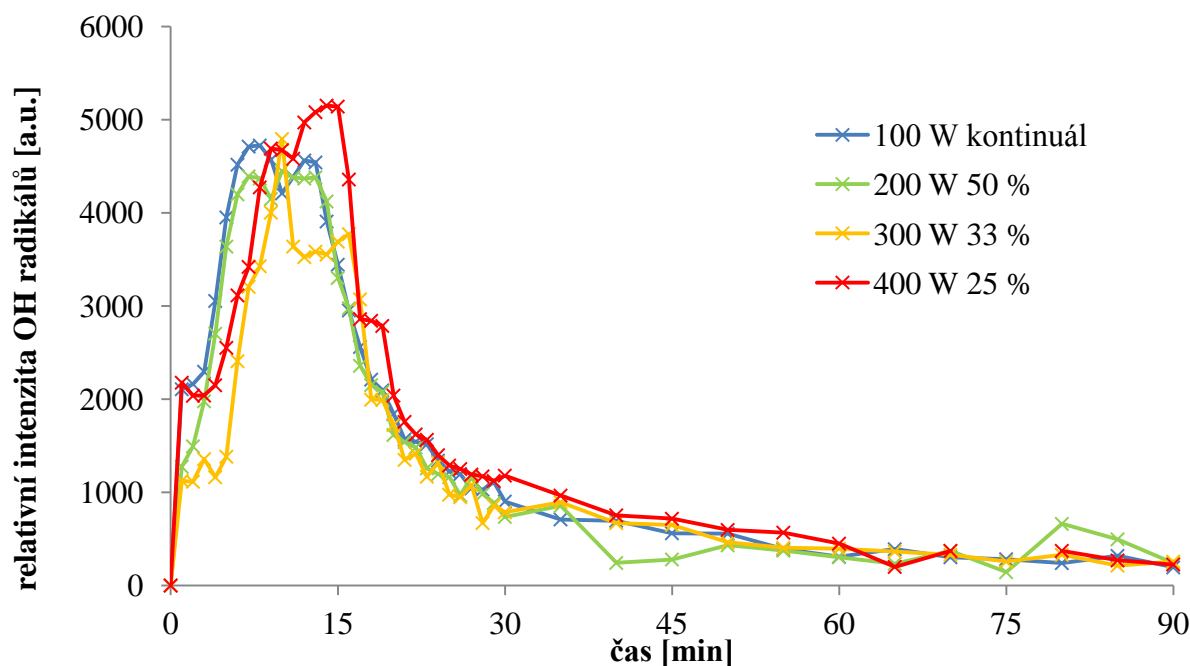
Tabulka 3: Přehled podmínek jednotlivých experimentů pro 8 skupin vzorků a vypočítaná hodnota efektivního výkonu.

vzorky	dodávaný výkon P_{dod} [W]	režim	střída [%]	efektivní výkon P_{ef} [W]*
1-5	100	kontinuální	---	100
6-10	200	pulzní	50	
11-15	300	pulzní	33	
16-20	400	pulzní	25	
21-25	200	kontinuální	---	200
25-30	300	pulzní	66	
31-35	400	pulzní	50	
36-40	600	pulzní	33	

* Výpočet hodnot efektivního výkonu je uveden v dizertační práci v *Tabulce 6* (rovnice 28).

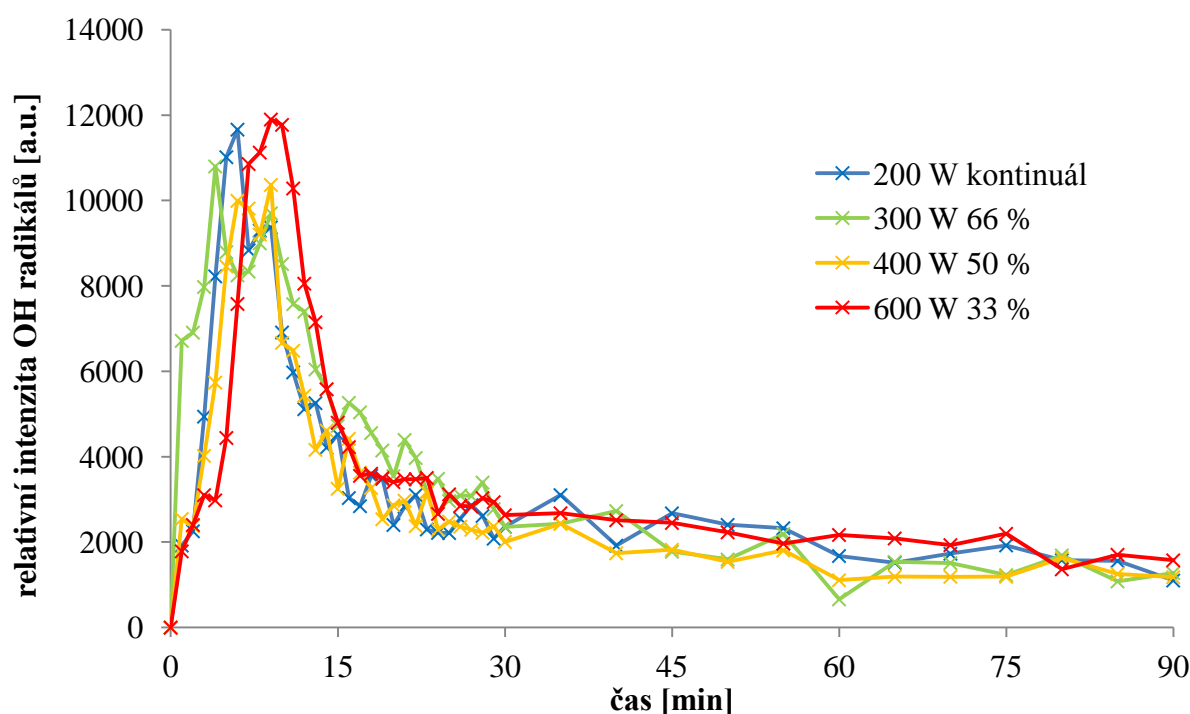
Pracovním plynem byl vždy čistý vodík, který byl do reaktoru dodáván přes regulátor hmotnostního průtoku. Průtok vodíku byl o velikosti 50 sccm. Během experimentu byla snímána optická emisní spektra, z nichž byla vyhodnocena relativní intenzita OH radikálů (grafy na *Obrázku 6 a 7* ukazují její časovou závislost). Další sledovanou veličinou byla teplota vzorku během experimentu (grafy na *Obrázku 8 a 9* opět ukazují časovou závislost).

V obou případech (efektivní výkon 100 W a 200 W) došlo u každé skupiny vzorků k vytvoření 2 maximální relativní intenzity OH radikálů.



Obrázek 6: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky ošetřované při efektivním výkonu 100 W.

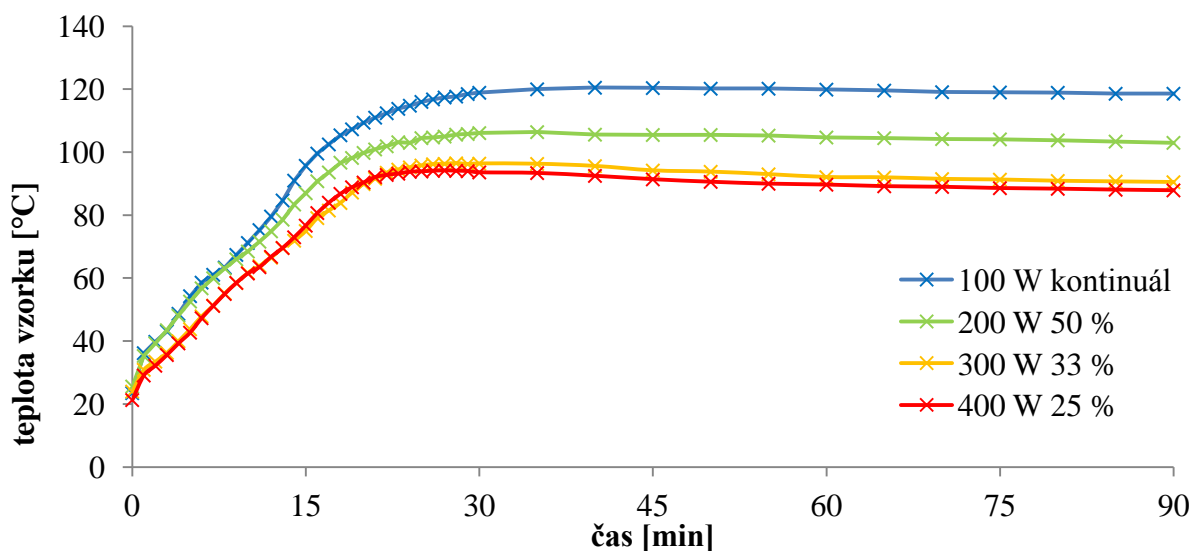
Výraznější maxima a větší hodnoty relativní intenzity OH radikálů jsou vidět v grafu na Obrázku 7, což souvisí s větší hodnotou energie dodávané do reaktoru během experimentů.



Obrázek 7: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky ošetřované při efektivním výkonu 200 W.

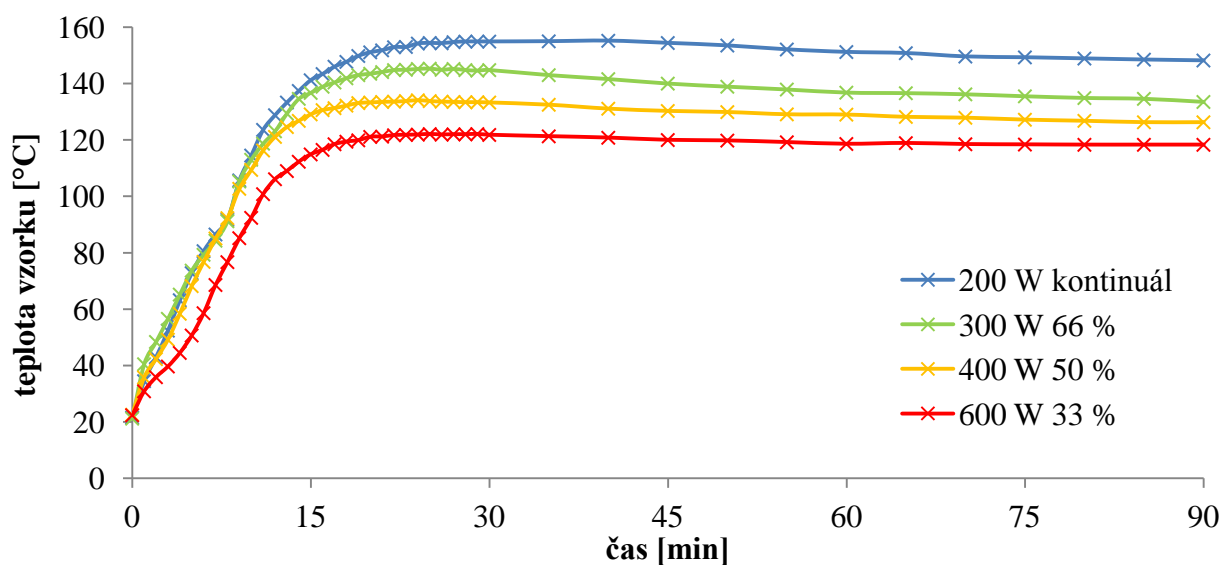
To, že došlo k vytvoření dvou maximálních hodnot, bylo způsobeno přítomností inkrustační vrstvy (přidání písku do exsikátoru během tvorby korozních produktů).

První maximum nastalo do cca 10 minut od začátku experimentu a mohlo reflektovat redukci inkrustační vrstvy. Redukce vrstvy korozních produktů, která byla pod inkrustační vrstvou, proběhla mezi cca 10. a 15. minutou experimentu a mohla souviset s druhým maximumem. Poté následoval pokles relativní intenzity OH radikálů. Největší změny proběhly v prvních 30 minutách experimentů. Dalším možným vysvětlením je zvýšená desorpce kyslíku z inkrustační vrstvy, která má velký specifický povrch.



Obrázek 8: Časová závislost teploty vzorků ošetřovaných při efektivním výkonu 100 W.

Zahřívání vzorků v průběhu experimentu je vidět v grafech na *Obrázku 8 a 9*. V obou případech jsou vzorky ošetřované v kontinuálním režimu zahřívány více, než vzorky se stejným efektivním výkonem, ale s pulzním režimem dodávání energie.



Obrázek 9: Časová závislost teploty vzorků ošetřovaných při efektivním výkonu 200 W.

Svou roli hraje také velikost střídání, čím je menší, tím je vzorek méně teplotně zatěžován. Když tedy uvážíme fakt, že teplota hraje zásadní roli v plazmochemickém ošetřování bronzových artefaktů, je lepší zvolit pulzní režim generování plazmatu s nízkou hodnotou střídání. Nárůst teploty je pozvolnější u vzorků ošetřovaných při efektivním výkonu 100 W, je ho možné pozorovat během cca 25 minut. Po dosažení maximální teploty během zbytku experimentu dochází k velmi pozvolnému ochlazení. To souvisí s tím, že už není k dispozici další kyslík ve vrstvě korozních produktů a nedochází k uvolňování tepla při vzniku OH radikálů. Stejná situace je pozorovatelná i u vzorků ošetřovaných při efektivním výkonu 200 W. Rozdíl je v tom, že k dosažení maximální teploty rychleji, cca do 20 minut od začátku experimentu.

Byla provedena EDX analýza referenčního vzorku i vzorků po ošetření v plazmatu. Její výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 4*.

Tabulka 4: Výsledky EDX analýzy.

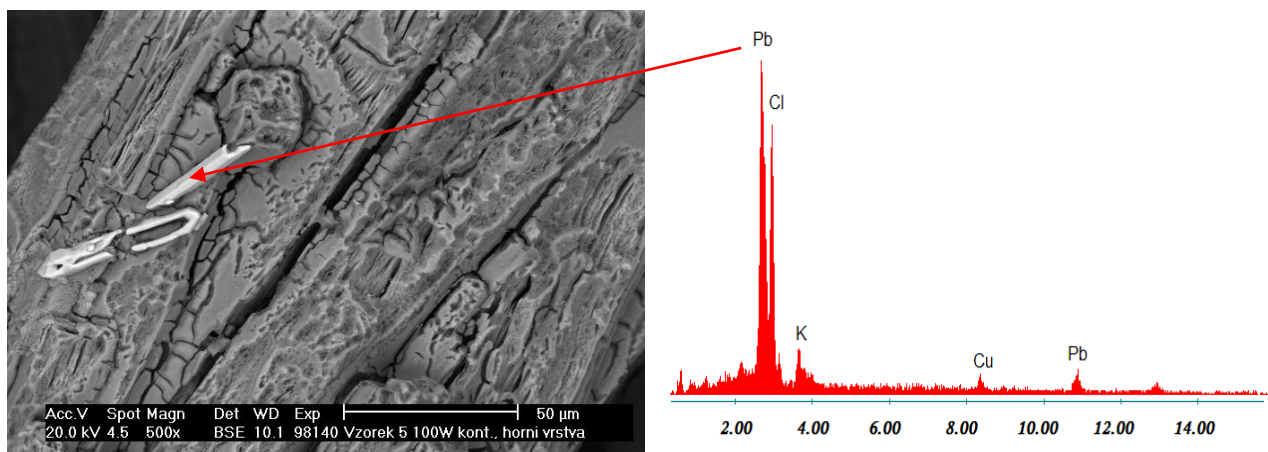
	ref.**	100 W k.*	200 W 50 %	300 W 33 %	400 W 25 %	200 W k.*	300 W 66 %	400 W 50 %	600 W 33 %
Cu	34,5	44,7	49,5	46,6	48,7	51,1	50,0	48,1	51,2
Sn	11,3	10,7	12,3	9,5	9,8	12,7	10,1	15,9	8,7
Cl	25,3	20,3	21,0	19,8	22,9	19,0	23,3	17,8	21,7
O	22,7	13,9	12,1	14,4	13,7	13,7	9,4	13,6	12,9
Si	3,7	2,1	2,3	2,5	2,7	1,9	1,3	2,2	2,8
Pb	0,6	4,7	0	5,1	0	0	4,3	0	0
Al	1,1	0,8	0,8	0,7	0,9	0,7	0,5	0,7	1,0
Ca	0,1	0,2	0,2	0,1	0	0,1	0	0,3	0,1
Mg	0,2	0,2	0,1	0	0	0,1	0	0,1	0
Fe	0,6	2,2	1,6	0,8	1,4	0,7	0,9	1,3	1,5
K	0,1	0,3	0,1	0,5	0	0	0,3	0,1	0,1

* Kontinuální režim generování plazmatu.

** EDX analýza byla provedena u referenčního vzorku s vrstvou korozních produktů ještě před samotným opracováním v plazmatu.

Nejprve jsou řazeny prvky obsažené v bronzové slitině, ze které byly připraveny vzorky (měď, cín a olovo). Pak následují dva prvky pocházející z korozně aktivního prostředí (chlor a kyslík). A na závěr jsou uvedeny prvky pocházející z písku, který se přidával kvůli tvorbě inkrustační vrstvy. Obsah těchto prvků (křemík, hliník, vápník, hořčík, železo a draslík) je v porovnání s ostatními velmi malý. Ve výsledcích bylo uvedeno i stopové množství síry, ale kvůli jejímu množství nebyla v konečných výsledcích zahrnuta. Nejpodstatnější změnou (mezi obsahem prvků v neošetřeném vzorku oproti obsahu prvků v ošetřených vzorcích) je nárůst obsahu prvků bronzové slitiny (mědi a cínu) a pokles obsahu chloru a kyslíku, což jsou prvky způsobující korozní aktivitu. Obsah olova je nestabilní a nevykazuje

žádný trend. Je to proto, že je ve slitině přítomno nehomogenně ve formě malých ostrůvků, což vyplývá z kombinace výsledků SEM a EDX analýzy (Obrázek 10).



Obrázek 10: Částice Pb na snímku ze SEM analýzy (vlevo) a EDX spektrum ze stejného místa (vpravo).

2.4.3 Reálný předmět

Poznatky a zkušenosti, které byly získány během měření vzorků s uměle připravenými modelovanými vrstvami, byly využity během ošetření reálného artefaktu, v tomto případě bronzového dláta (Obrázek 11), které bylo nalezeno u Boskovic. Dláto nemělo nálezovou dokumentaci, proto ho bylo možné použít k opracování v plazmatu pro naše výzkumné záměry. Dláto jsme získali za pomoci kolegů z Technického muzea v Brně.



Obrázek 11: Bronzové dláto nalezené u Boskovic, bez archeologické dokumentace.

Nejprve byl materiál, ze kterého bylo dláto vyrobeno, identifikován pomocí přenosného XRF analyzátoru. Analýza potvrdila, že se jedná o bronz. Povrch dláta byl celý pokrytý vrstvou korozních produktů. Některé plochy byly tmavě hnědé až černé, jiné byly s tmavě zeleným zabarvením. Na některých místech byly „puchýře“ sytě zelené barvy.

Dláto bylo rozřezáno na 4 části: jednu malou (referenční) a 3 velké (přibližně stejně velké). Na referenčním vzorku byla provedena EDX analýza. Měření proběhlo na 10 místech a průměr z výsledků je uveden v *Tabulce 5*. Kromě prvků

původního materiálu (měď, cín) bylo identifikováno dalších 10 prvků, které pocházejí z prostředí, ve kterém probíhala degradace (hliník, uhlík, vápník, železo, draslík, hořčík, kyslík, fosfor a křemík).

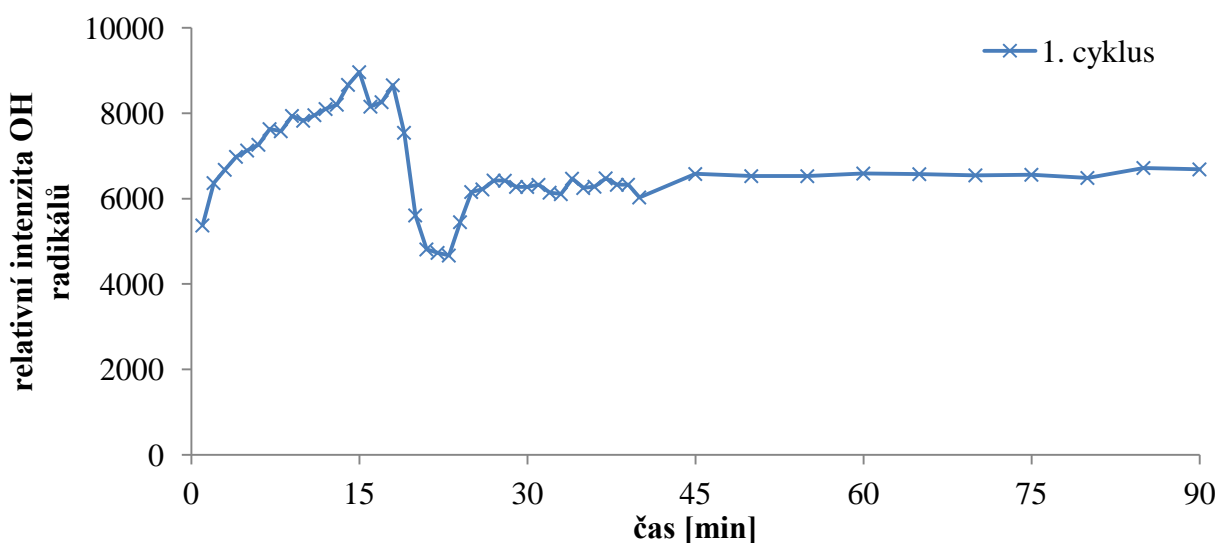
Tabulka 5: Prvky identifikované na referenční části nalezeného bronzového dláta pomocí EDX analýzy.

<u>prvek</u>	<u>hmotnostní %</u>
Al	5,6
C	13,4
Ca	4,3
Cu	7,4
Fe	3,1
K	3,0
Mg	0,9
O	41,8
P	1,1
Si	17,9
Sn	1,5

Tři části dláta byly ošetřeny v plazmochemické aparatuře. Celkem bylo provedeno 6 experimentů (cyklů): část 1 byla ošetřena během 1 cyklu, část 2 během 2 cyklů a část 3 během 3 cyklů. Pro tyto experimenty byl použit dodávaný výkon 300 W v pulzním režimu. Měření bylo řízeno maximální bezpečnou teplotou 120 °C v programu A3 controller. Pracovním plynem byla směs argon – vodík v poměru 20:30 sccm.

ČÁST 1

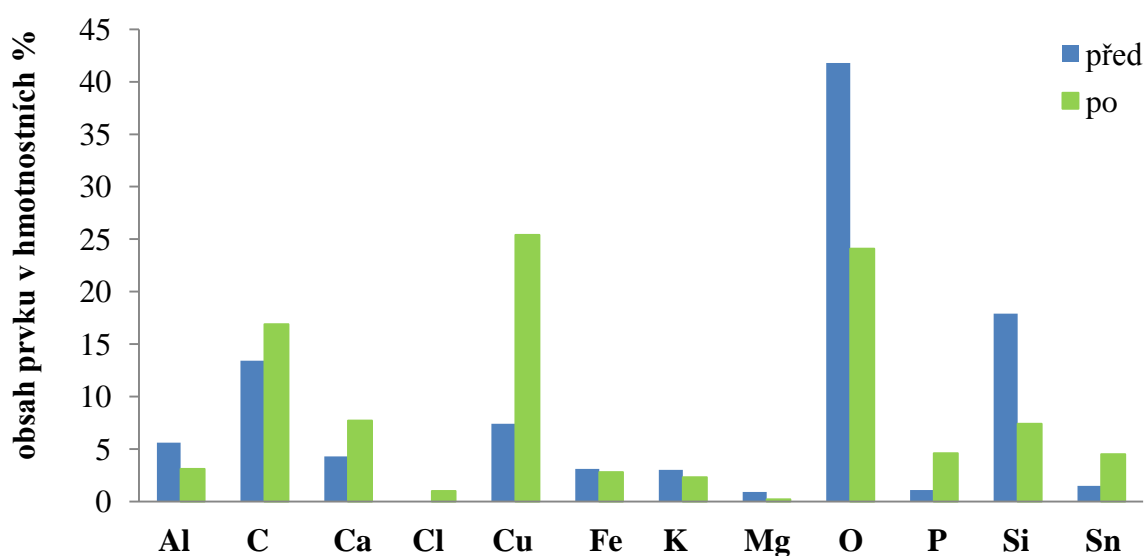
Část 1 byla v plazmatu ošetřena 1 cyklem v plazmatu. Výsledky z OES jsou zobrazeny v grafu na *Obrázku 12*.



Obrázek 12: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů části 1 nalezeného bronzového dláta.

Měření emisních spekter bylo přizpůsobeno aktuálním výsledkům, proto probíhalo každou minutu (na rozdíl od předchozích měření, kdy vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů probíhalo mnohem rychleji) až do 40. minuty experimentu. V té době došlo k ustálení a měření probíhalo dále po 5 minutách. Ze začátku docházelo k pozvolnému nárůstu k maximální hodnotě relativní intenzity OH radikálů. Kolem 15. minuty došlo k rychlému poklesu, mírnému nárůstu a stabilizaci.

Po aplikaci plazmatu byla část 1 odeslána na EDX analýzu. V grafu na *Obrázku 13* je zobrazeno porovnání výsledků EDX analýzy na referenční části a části 1 po aplikaci 1 cyklu plazmatu. Došlo k nárůstu obsahu chloru, mědi a cínu, naopak k poklesu obsahu kyslíku. Větší obsah chloru po aplikaci plazmatu není žádoucím jevem.

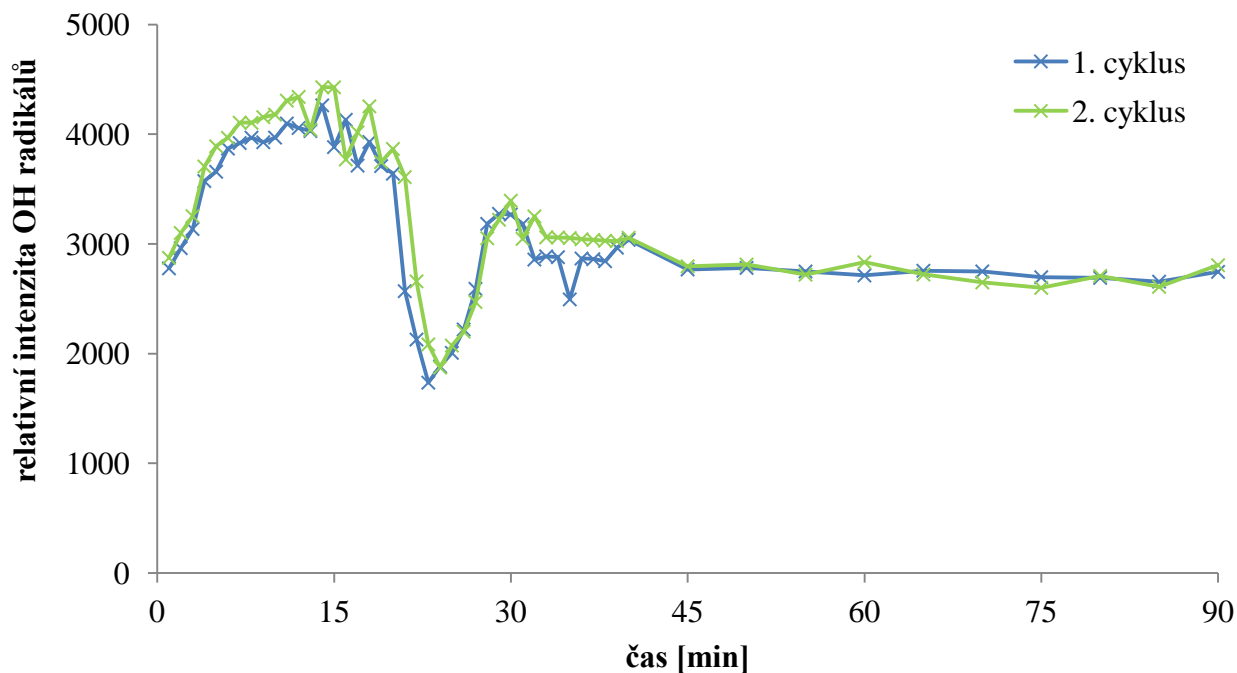


Obrázek 13: Porovnání obsahů prvků (EDX analýza) z referenční části (před) a části 1 po 1 cyklu aplikace plazmatu (po).

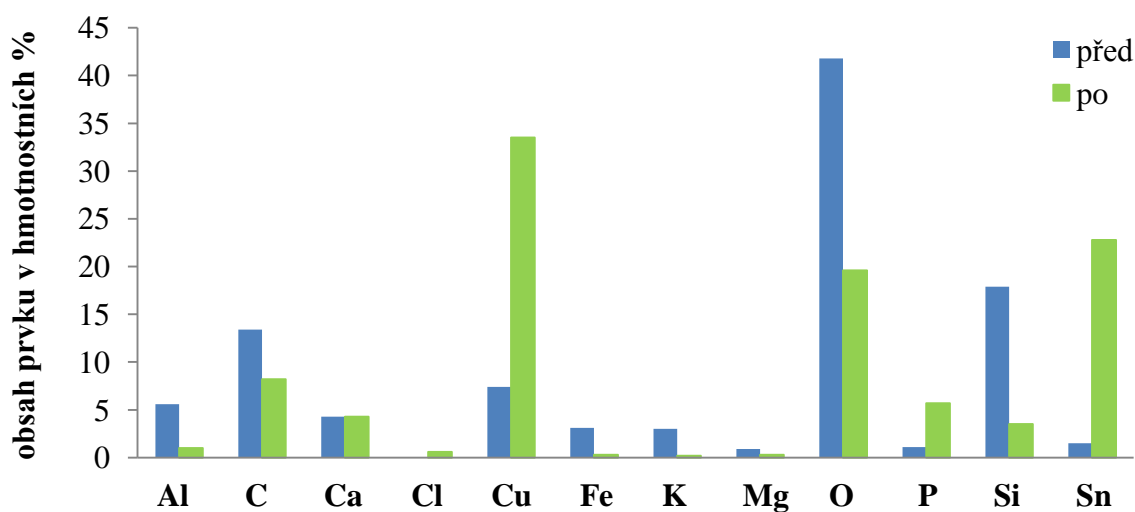
ČÁST 2

Část 2 bronzového dláta byla nejprve ošetřena v plazmatu, poté byla ponechána v uzavřené aparatuře než došlo k úplnému vychladnutí na laboratorní teplotu a aplikace plazmatu byla zopakována v druhém cyklu. Výsledky z OES obou cyklů jsou uvedeny v grafu na *Obrázku 14*. Průběh je podobný, jako v případě části 1.

Po 2 cyklech ošetření v plazmatu výsledky EDX analýzy (*Obrázek 15*) ukazují další nárůst obsahu mědi a cínu. V případě cínu je nárůst opravdu velký. Důvodem může být fakt, že na povrchu části 2 byla místa, která měla kovový lesk a nebyla úplně pokryta vrstvou korozních produktů. Obsah kyslíku poklesl. Obsah chloru je nižší než u části 1 po aplikaci 1 cyklu plazmatu. Oproti referenční části je opět vyšší.



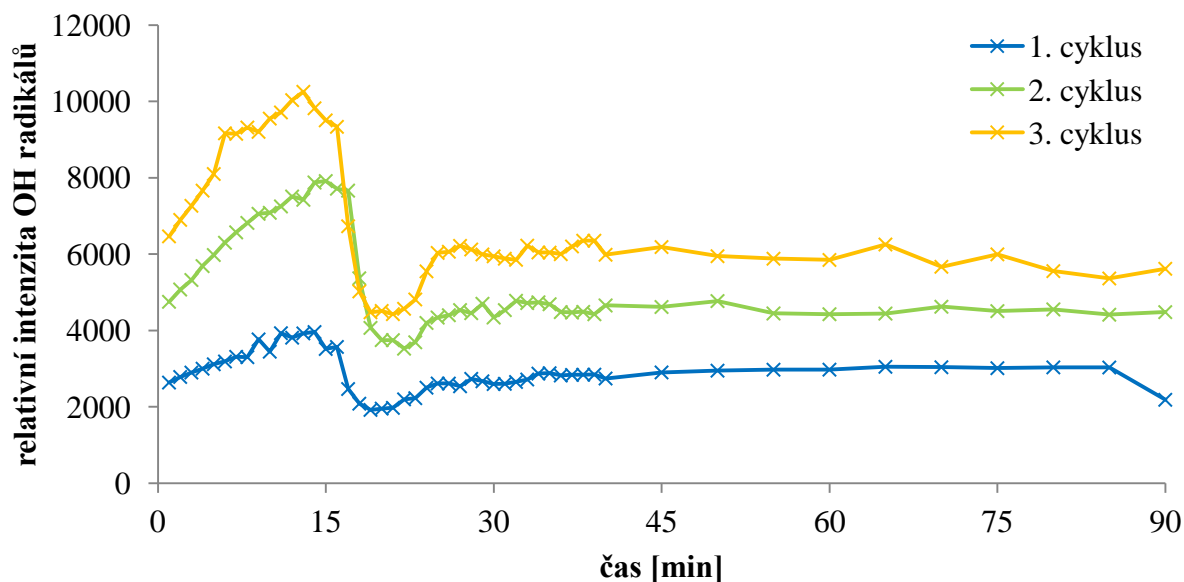
Obrázek 14: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů části 2 nalezeného bronzového dláta.



Obrázek 15: Porovnání obsahů prvků (EDX analýza) z referenční části (před) a části 2 po 2 cyklech aplikace plazmatu (po).

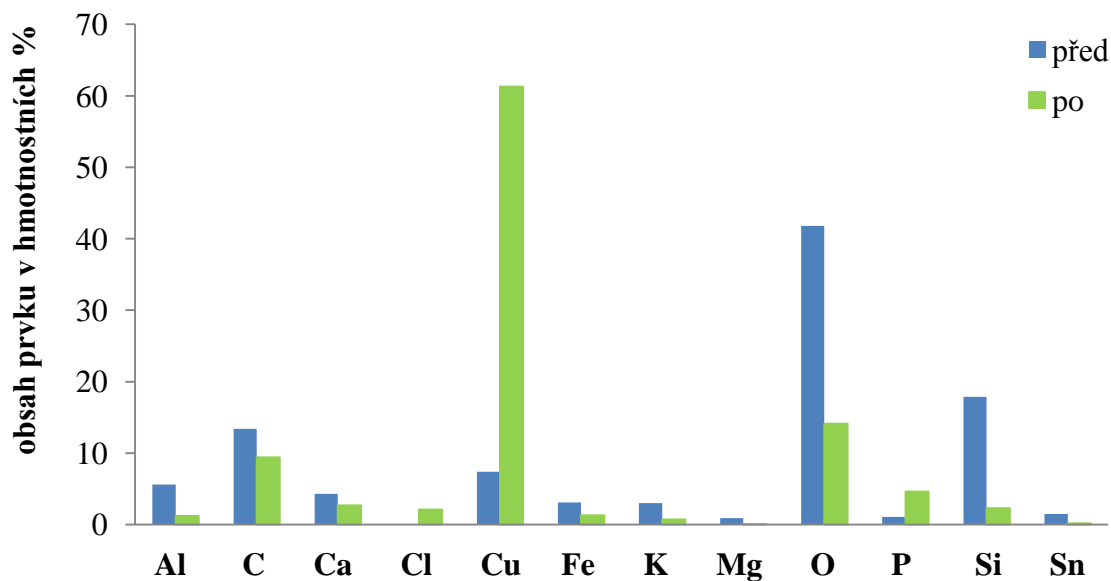
ČÁST 3

Posledním experimentem s aplikací plazmatu bylo ošetření části 3. To probíhalo ve 3 cyklech. Mezi jednotlivými cykly byla část 3 ponechána v uzavřené aparatuře. Jakmile došlo k vychladnutí vzorku a celé aparatury, došlo k ošetření dalším cyklem v plazmochemickém reaktoru. Část 3 při vizuálním pozorování se jevila jako nejvíce zkorodovaná a na povrchu obsahovala i „puchýře“ světle zelené barvy.



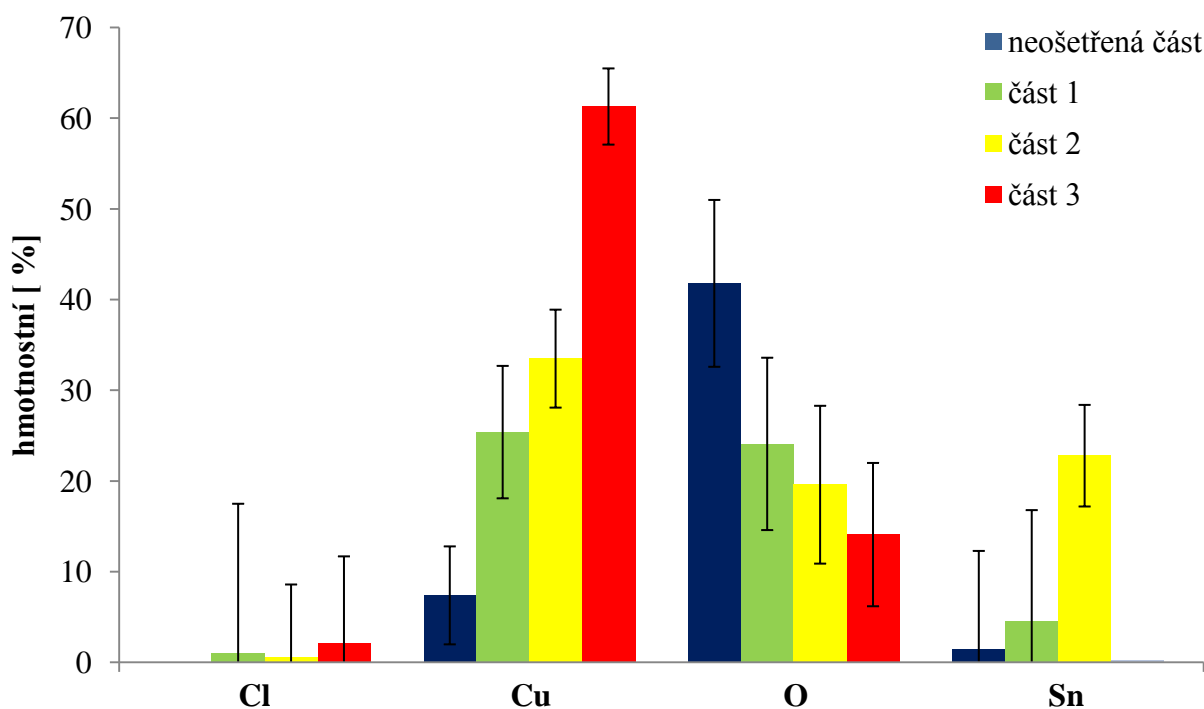
Obrázek 16: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů části 3 nalezeného bronzového dláta.

Výsledky OES jsou uvedeny v grafu na *Obrázku 16* ukazují stejný průběh relativní intenzity OH radikálů, jako v případě obou předchozích částí



Obrázek 17: Porovnání obsahů prvků (EDX analýza) z referenční části (před) a části 3 po 3 cyklech aplikace plazmatu (po).

Výsledky EDX (*Obrázek 17*) analýzy části 3 ukazují nárůst obsahu mědi a pokles obsahu kyslíku. U chloru došlo k nárůstu a u cínu k poklesu, což neodpovídá předpokladu.

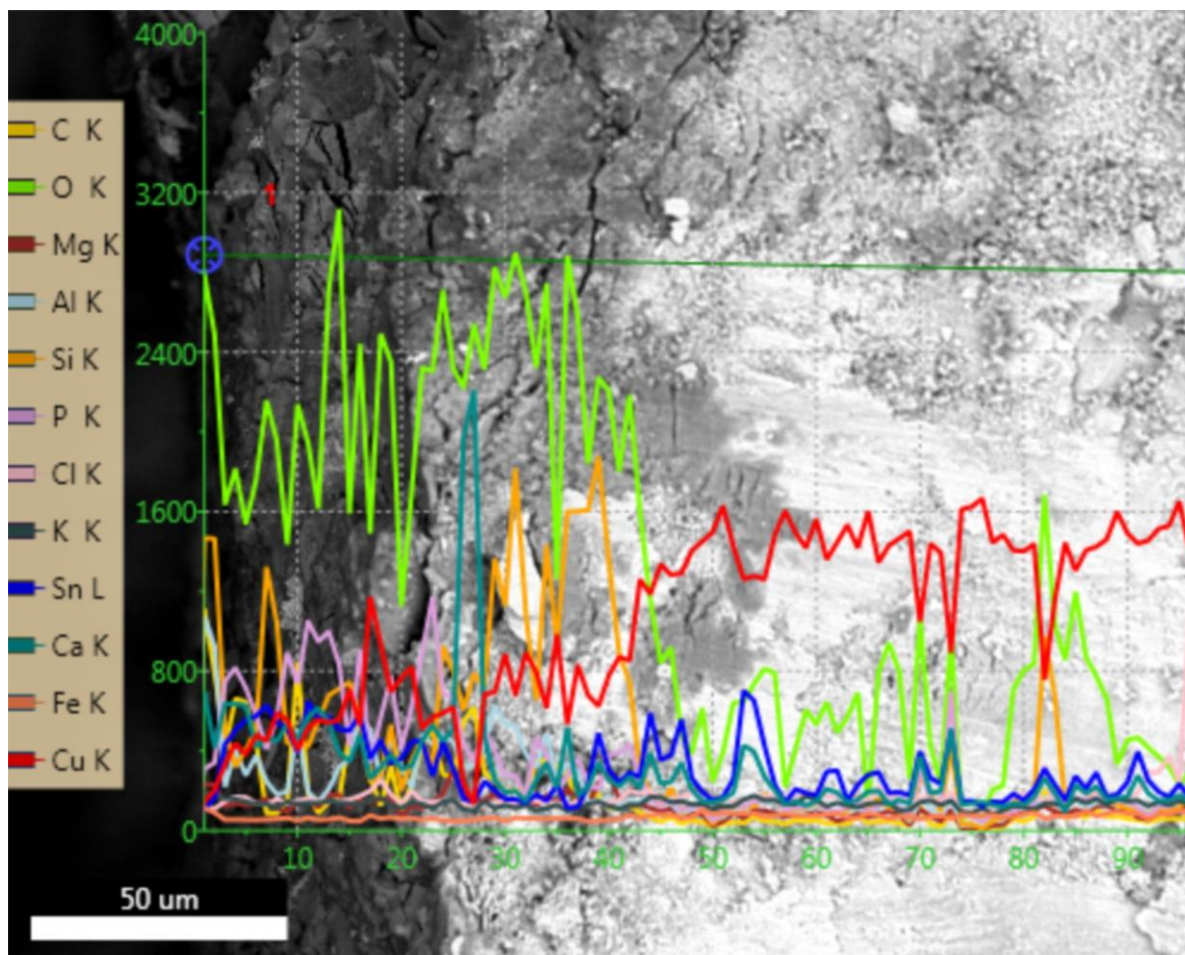


Obrázek 18: Porovnání obsahů (EDX analýza) 4 zkoumaných prvků (mědi, chloru, kyslíku a cínu) z referenční části (bez plazmochemického ošetření) a 3 částí po plazmochemickém ošetření. Část 1 byla ošetřena jednou, část 2 dvakrát a část 3 třikrát.

Pro lepší srovnání výsledků jednotlivých měření je shrnutí výsledků EDX analýzy v grafu na *Obrázku 18*. Jde o porovnání obsahu 4 vybraných prvků u referenční části a 3 částí po různém počtu cyklů plazmochemického ošetření. Předpokládaný průběh je u mědi, kyslíku a cínu. Díky odbourávání vrstvy korozních produktů docházelo k poklesu obsahu kyslíku. Ten se slučoval s vodíkem a vyvážel OH radikál, který jsme sledovali pomocí OES. Naopak docházelo k nárůstu obsahu mědi a cínu, což jsou prvky, ze kterých bylo dláto vyrobeno, a to je následkem odbourávání vrstvy korozních produktů. Obsah cínu u části 3 se vymyká předpokládanému trendu. Důvodem mohl být fakt, že na pohled byla tato část dláta nejvíce zkorodovaná, což by potvrdzoval i obsah chloru. Obsah chloru u všech měření je velmi malý a nebylo prokázáno jeho odbourávání. U referenční měření nebyl vůbec detekován, naopak u měření všech částí po plazmochemickém ošetření byl analýzou potvrzen, ačkoliv šlo o velmi malé hodnoty.

Posledním měřením bylo mapování chemického složení a topografie na řezu vrstvy korozních produktů referenční části bronzového dláta. Měření probíhalo na vysokorozlišovacím SEM Magellan 400 L vybaveným EDX analyzátozem Apollo 10 (EDAX) a detektorem zpětně odražených elektronů CBS (FEI). Na *Obrázku 19* jsou vidět výsledky ze SEM a EDX analýzy. Vpravo je původní materiál dláta (světlejší část), zatímco vlevo je vidět vrstva korozních produktů (tmavší část). SEM analýza tedy ukázala, že tloušťka vrstvy se liší a pohybuje se v řádu desítek mikrometrů. Začátek EDX bodové analýzy je na *Obrázku 19*

znázorněn modrým kolečkem. Další body, ve kterých proběhla analýza, pak leží na zelené úsečce jdoucí směrem vpravo a jsou od sebe vzdáleny v intervalu 2 μm (line scan). V těchto bodech jsou zaznamenány intenzity RTG záření jednotlivých prvků. Jejich spojením pak vzniká křivka, která znázorňuje obsah daného prvku v prostoru řezu (na zelené úsečce).



Obrázek 19: Prvkové složení korozní vrstvy z referenční části. Modré kolečko označuje místo, ze kterého byla pořízena analýza.

Z výsledků line scanu je vidět, že v prvních cca 25 bodech ($\sim 50 \mu\text{m}$) jsou zastoupeny prvky vrstvy korozních produktů. Jejich obsah v dalších bodech analýzy klesá a zároveň se zvyšuje obsah prvků původního materiálu (mědi a cínu). Spolu s mědí a cínem je přítomno i větší množství kyslíku, což může být způsobeno adsorpcí ze vzduchu při manipulaci s referenční částí po oddělení od dláta.

3 ZÁVĚR

V dizertační práci byla řešena problematika odstraňování korozních vrstev bronzů. Použitou metodou byla plazmochemická redukce. Jde o metodu aplikace nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu. Při interakci s vrstvou korozních produktů na povrchu bronzového předmětu nebo vzorku dochází k reakcím, které mají za následek zkřehnutí a ztrátu kompaktnosti této vrstvy. Důsledkem je usnadnění práce konzervátorům bez nutnosti použití agresivních chemikálií suchou cestou. Oproti klasickým konzervátorským postupům, probíhá odstraňování iniciátorů koroze při aplikaci plazmatu rychleji.

Dizertační práce rozvíjí výsledky bakalářské a diplomové práce. Posunem je využití většího počtu analytických metod, které pomůžou s hodnocením úspěšnosti použití metody plazmochemické redukce. Vývojem prošla také samotná plazmochemická aparatura, která byla používána pro experimenty. Oproti předchozímu výzkumu byl kladen větší důraz na reálnost připravovaných vrstev korozních produktů. Důležitým parametrem se stala teplota vzorku během experimentu a tomu byly postupně přizpůsobovány experimenty.

Bylo připraveno velké množství vzorků. Na všech byly uměle připraveny vrstvy korozních produktů. Příprava těchto vrstev probíhala chemickou cestou nebo přírodní cestou. Byla vyzkoušena i kombinace těchto dvou postupů (exsikátor, páry kyseliny chlorovodíkové a přídavek písku). Posledním experimentem bylo ošetření nalezeného reálného předmětu. Jednalo se o bronzové dláto (naleziště u Boskovic), ke kterému chyběla nálezková dokumentace, a proto ho bylo možné použít i za cenu toho, že bude během experimentů nevratně poškozeno. Dláto bylo dodáno kolegou z TM v Brně.

Byly připraveny 2 vzorky pro sledování rozvoje vrstev korozních produktů. Korodování probíhalo chemickou cestou, ve zředěné kyselině chlorovodíkové, v exsikátoru po dobu 30 dní. Průběžně byly měřeny XRD difraktogramy, které ukázaly přítomnost bronzů, nantokitu a paratakamitu. Pokrytí povrchu vzorku nebylo celistvé, protože i po 30 dnech v exsikátoru byl v difraktogramu identifikován bronz. Nantokit byl přítomen od prvního měření, zatímco paratakamit se objevil až po 4 dnech.

Parametrem, který ovlivnil další měření se stala tzv. bezpečná teplota pro bronzové vzorky během experimentu – 120 °C. Této teplotě bylo přizpůsobeno měření tak, aby nedošlo k jejímu překročení. Při přípravě dalších 40 vzorků byl použit písek, aby byla během korodování vytvořena objemná písková vrstva – krusta. Korodování probíhalo chemickou cestou (páry kyseliny chlorovodíkové a přídavek písku) po dobu 1 měsíce. Výsledky OES ukázaly 2 maxima relativní intenzity OH radikálů, což mohlo souviset s odbouráním pískové krusty a poté vnitřní korozní vrstvy nebo s desorpcí kyslíku z velkého specifického povrchu. EDX analýza potvrdila přítomnost 11 prvků. Při porovnání obsahů prvků před a po aplikaci plazmatu došlo k nárůstu obsahu cínu a mědi a poklesu obsahu kyslíku a chloru. To svědčí o odbourávání korozní vrstvy a odkrývání původního povrchu.

Reálný předmět, bronzové dláto, bylo rozděleno na 4 části. Jedna byla použita jako referenční a na 3 zbylé části bylo aplikováno plazma v různých počtech cyklů. Při porovnání výsledků z OES s předchozími výsledky, došlo u reálného artefaktu k vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů později. To mohlo být způsobeno kompaktností korozní vrstvy (u vzorků korodujících v půdě a kompostu vrstva kompaktní nebyla – výsledky jsou uvedeny v dizertační práci). EDX analýza ukázala malý obsah chloru, v referenční části nebyl chlor detekován vůbec. Ve všech opracovaných částech se pak malé množství chloru objevilo. Obsah mědi a cínu (až na jednu část) se postupně zvyšoval, zatímco obsah kyslíku se snižoval. Poslední analýzou pak byl line scan, díky kterému byla získána mapa obsahu prvků na řezu korozní vrstvy.

Podařilo se naplnit dílčí cíle zadání dizertační práce. Byla provedena rozsáhlá rešerše z dostupných materiálů zabývající se aplikací plazmatu na zkorodované předměty. V experimentální části bylo popsáno plazma, vhodné způsoby jeho diagnostiky a možnosti analýzy vzorků. Byly vytvořeny rozsáhlé série vzorků a na nich byly různými způsoby připravovány vrstvy korozních produktů. Vzorky byly opracovávány při různých podmínkách. Během experimentálního měření došlo k modifikaci plazmochemické aparatury.

Výsledky dizertační práce nastínily některé další možnosti výzkumu v oblasti aplikace plazmatu na archeologické artefakty, resp. uměle vytvořené vzorky. Konkrétně se může jednat o měření v oblasti přikládání předpětí na ošetřovaný vzorek (vzorek připojit jako anodu nebo katodu, optimalizovat velikost výkonu) a v případě dobrých výsledků vymyslet technické řešení zapojení reálných artefaktů. Dalším možným námětem pro budoucí výzkum je vyzkoušení jiných materiálů např. mědi, stříbra.

4 LITERATURA

- [1] MOZETIČ, M.: *Discharge cleaning with hydrogen plasma*. Vacuum, 2001, 367-371, 61(2-4), [online], [cit. 2017-03-18]. DOI: 10.1016/S0042-207X(01)00146-4. ISSN: 0042207x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0042207X01001464>.
- [2] KNOTKOVÁ, D.; KREISLOVÁ, K.: Koroze mědi a bronzu - vznik patin. Zprávy památkové péče, Časopis státní památkové péče, Praha: Státní ústav památkové péče 2001, 1-20, 61 (10).
- [3] NOVÁK, P.; KOUŘIL, M.; BYSTRIANSKÝ, J.; VOJTĚCH, D.; NOVÁK, P.: Koroze a degradace kovových materiálů. Koroze materiálů pro restaurátory [online], [cit. 2014-01-16]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_0.pdf.
- [4] ROBERGE, P., R.: Handbook of corrosion engineering. McGraw-Hill: New York, 2012, 1078, 2. vydání. ISBN: 978-007-1750-370.
- [5] SCOTT, D., A.: Bronze Disease: A Review of Some Chemical Problems and the Role of Relative Humidity. Journal of the American Institute for Conservation, 1990, 193-206, 29 (2).
- [6] Nantokite. Mindat, [online], [cit. 2018-04-13]. Dostupné z <http://www.mindat.org/min-2840.html>.
- [7] SELUCKÁ, A.: Konzervování kovových artefaktů. Technické muzeum v Brně, 2011.
- [8] ROBBIOLA, L.; BLENGINO, J.-M.; FIAUD, C.: Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys. Corrosion Science, 1998, 2083-2111, 40 (12).
- [9] MARTIŠOVITŠ, V.: Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s, 1. vydání. ISBN 80-223-1983.

- [10] JANČA, J.; KUDRLE, V.; ELIÁŠ, M.: Fyzika plazmatu I. Přf, MU Brno, 2003.
- [11] RAŠKOVÁ, Z.: Optická emisní spektroskopie plazmochemické konzervace archeologických nálezů. Dizertační práce, 2001, FCH, VUT v Brně.
- [12] VEPŘEK, S.; PATSCHEIDER, J.; ELMER, J.: Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Applications of Plasma Chemistry. *Studies in Conservation*. 1985, 201-209, 5 (2).
- [13] PATSCHEIDER, J.; VEPŘEK, S.: Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts. *Studies in Conservation*. 1986, 29-37, 6 (31).
- [14] VEPŘEK, S.; ECKMANN, CH.; ELMER, J., TH.: Recent progress in the restoration of archeological metallic artifacts by means of low-pressure plasma treatment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1988, 445-466, 8 (4).
- [15] MÁSILKO, J.: Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. [online], [cit. 2014-01-16].
Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>.
- [16] Paratacamite. Mindat, [online], [cit. 2018-04-13].
Dostupné z <https://www.mindat.org/min-3115.html>.
- [17] FOJTÍKOVÁ, P.: Redukce korozních vrstev bronzu pomocí vodíkového plazmatu. Diplomová práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. 2011. Vedoucí práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

5 ABSTRAKT

V této dizertační práci byla řešena problematika aplikace nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu na vrstvy korozních produktů na bronzu.

Vrstvy korozních produktů na vzorcích byly připravovány uměle. Díky tomu měly stejné složení a mohly být během experimentů nevratně zničeny, což by u reálných archeologických artefaktů nebylo možné. Vzorky byly nařezány z bronzu, slitiny mědi a cínu, s ohledem na velikost plazmochemické aparatury. Pomocí XRF bylo zjištěno složení bronzu. Každý vzorek byl před uložením do korozně aktivního prostředí omyt etanolem a osušen proudem teplého vzduchu. Až do této fáze byl postup pro všechny vzorky stejný. Při tvorbě vrstev korozních produktů bylo potřeba zohlednit dva faktory: časové možnosti a reálnost korozně aktivního prostředí.

Díky kladení důrazu na jeden či druhý faktor vzniklo několik skupin vzorků s různě degradovanými povrchy. Nejrychlejším způsobem bylo umístění vzorků do korozní komory, kde na ně působil roztok chloridu sodného za zvýšené teploty. Vzorky zkorodovaly během několika dnů. Delším, ale z hlediska kompaktnosti lepším způsobem, se ukázal postup, kdy byly vzorky uzavřeny do exsikátoru. Na jeho dně se nacházela Petriho miska s anorganickou kyselinou, v našem případě kyselinou chlorovodíkovou. Tímto způsobem zkorodovaly vzorky během jednoho měsíce. Nejdélším, ale nejrealističtější, postupem bylo zakopání vzorků do půdy respektive do kompostu. Tento postup však prodloužil délku tvorby vrstev korozních produktů na dva roky. Po vytažení vzorků z kteréhokoliv korozního prostředí, byly vzorky vysušeny za sníženého tlaku a následně byly uloženy do bariérové folie společně s absorbéry vlhkosti a kyslíku.

Vzorky s takto připravenými vrstvami korozních produktů byly ošetřeny v nízkotlakém nízkoteplotním plazmatu. Ošetření probíhalo v aparatuře, jejímž základem byl reaktor – válec z křemenného skla o průměru 100 mm a délce 900 mm. Do reaktoru byl přiváděn pracovní plyn nebo směs pracovních plynů o celkovém průtoku 50 sccm. V našem případě se jednalo o čistý vodík nebo jeho směs s argonem. Odtah vzniklých plynných sloučenin zajišťovala rotační olejová vývěva. Před ošetřením byl tlak v reaktoru ~ 10 Pa, během ošetření ~ 150 Pa. Energie byla do systému dodávána z vysokofrekvenčního generátoru (13,54 MHz) přes dvě měděné elektrody umístěné vně reaktoru. Podle způsobu dodávání energie bylo ošetření prováděno v kontinuálním nebo v pulzním režimu. Během experimentu byla sledována teplota vzorku a vyhodnocována emisní spektra z OES.

Teplota vzorku se během výzkumu ukázala jako jeden z klíčových faktorů. Měření probíhalo nejprve termočlánkem, později se přešlo na teplotní čidlo s optickým přenosem dat. Byla stanovena bezpečná teplota a tou se poté řídil celý proces.

Dále byl zkoumán vliv způsobu dodávání energie, velikosti dodávaného výkonu, velikosti vzorku, přítomnosti inkrustačních vrstev, složení pracovního plynu a aplikace předpětí.

Po aplikaci plazmatu byly vzorky analyzovány pomocí SEM – EDX a XRD. SEM s EDX analyzátozem byl použit k porovnávání změn ve složení vrstev korozních produktů před a po aplikaci plazmatu. XRD analýza sloužila jako nástroj pro určování složení uměle vytvořených vrstev korozních produktů.

Po vyhodnocení získaných poznatků a zkušeností byl ošetřen reálný artefakt – bronzové dláto z naleziště u Boskovic. K tomuto artefaktu chyběla dokumentace, proto ho bylo možno použít k ověření získaných poznatků o plazmochemické redukci.

6 ABSTRACT

The thesis deal with applying low-pressure low-temperature plasma to corrosion products layers on bronze.

Layers of corrosion products on samples were artificially prepared. As a result, they had the same composition and could be irreversibly destroyed during experiments, which would not be possible with real archeological artifacts. Bronze, copper and tin alloy, samples were cut with respect to the size of the plasma-chemical device. XRF was used to determine the bronze composition. Before being corroded by the active medium, each sample was washed with ethanol and dried with a hot air stream. Until now, the procedure was the same for all samples. During formation of corrosion products layers, two factors have to be taken into account: the time consumption and the corrosiveness of the active environment.

By focusing on one or the other factor, several groups of samples with differently degraded surfaces were created. The fastest way was to place samples in a corrosion chamber where sodium chloride solution was applied at the elevated temperature. The samples were corroded within a few days there. Longer, but in terms of corrosion products layers compactness better way proved procedure where the samples were sealed in the desiccator. At the desiccator bottom the Petri dish with an inorganic acid was placed, in our case, with hydrochloric acid inside. This method corroded the samples within one month. The longest but the most closed to the real live method was the burial of samples into soil or compost. However, this method corroded the samples within two years. Final step after the samples were removed from any corrosive environment, were dried under low pressure and were placed in a barrier film made bag together with moisture and oxygen absorbers.

So prepared samples with layers of corrosion products have been treated in a low-pressure low-temperature plasma. Treatment was carried out in the apparatus which is based on the reactor: cylinder of quartz glass having a diameter of 100 mm and a length of 900 mm. The reactor was supplied with a working gas or a mixture of working gases with a total flow rate of 50 sccm. In our case, one is pure hydrogen or a combination with argon. A rotary oil pump was used to provide vacuum. The reactor base pressure was 10 Pa before treatment, while during the treatment it was 150 Pa. High-frequency generator (13.54 MHz) was used for supply the system with energy through two copper electrodes located outside the reactor. According to the energy delivery method, the treatment was carried out in a continuous or pulse mode. The sample temperature was monitored during the experiment and were evaluated the emission spectra from OES.

The sample temperature was one of the key factors. The measurement was first done with a thermocouple, later switched to a thermocouple with optical data transmission. A safe temperature was set and then the whole process was controlled through it.

In addition, the effect of the energy delivery method, value of the delivered power, sample size, presence of incrustated layers, composition of working gas and applied bias voltage were studied.

After application of plasma, samples were analyzed by SEM – EDX and XRD. SEM with EDX was used to compare changes in the composition of corrosion products before and after the plasma application. XRD analysis served as a tool for determining the composition of artificially created layers of corrosion products.

After the evaluation of the acquired knowledge and experience, a real artifact - a bronze chisel from the site of Boskovice - was treated. This documentation lacked the artifact, so it could be used to verify the lessons learned about plasma chemical reduction.

7 PUBLIKACE

2016

KRČMA, F. ; ŘÁDKOVÁ, L. ; GROSSMANNOVÁ, H. ; MIKOVÁ, P. ; ČERNÝ, M.: Metodika odstraňování vrstev korozních produktů z povrchu kovových předmětů pomocí nízkotlakého plazmatu. 2016, Certifikovaná metodika, Ministerstvo kultury ČR.

FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; MIKA, F.; KRČMA, F.: *Effect of Hydrogen Plasma on Model Corrosion Layers of Bronze*. Journal of Physics: Conference Series, 2016, 715 (1), s. 012006-1 (012006-4 s.), ISSN: 1742-6588.

SÁZAVSKÁ, V.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; KRČMA, F.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.: *Plasmachemical Conservation of Corroded Metallic Objects*. Journal of Physics: Conference Series, 2016, 715 (1), s. 012012-1 (012012-6 s.)ISSN: 1742-6588.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F.: *Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil*. European Physical Journal - Applied Physics, 2016, 75 (2), ISSN: 1286-0042.

2015

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; JANOVA, D.; Koplík, J.; KRČMA, F.: *Using of Argon-Hydrogen Plasma as a Tool for Removing of Corrosion Layer from Bronze Samples*. Czech Chemical Society Symposium Series, 2015, 13 (2), 59-61, ISSN 2336-7202.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F.: *Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil*. 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Scientific Program & Book of Abstracts, Padova: Padova University, 2015, s. 94-94, ISBN: 978-88-6938-045-7.

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; JANOVA, D.; KRČMA, F.: *Removal of Corrosion Layers Using the Reducing Effect of Low-Temperature Low-Pressure H₂- Ar Plasma*. Proceedings of 7th Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials & 8th International Conference on Plasma Nano Technology and Science, Nagoya: Nagoya University, 2015. s. A4-P- 06.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F.: *Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil*. 6th

Central European Symposium on Plasma Chemistry: Full Texts, Padova: Padova University, 2015.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; KUJAWA, A.: *Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low- Temperature Hydrogen RF Plasma*. Romanian Reports on Physics, 2015, 67 (2), s. 586-599. ISSN: 1221-1451.

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; JANOVA, D.; KRČMA, F.: *Using of Argon-Hydrogen Plasma as a Tool for Removing of Corrosion Layers from Bronze Samples*. Chemistry & Life 2015: Book of Abstracts, Brno: FCH VUT, 2015. s. 176-176. ISBN: 978-80-214-5228-2.

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; JANOVA, D.: *Application of argon- hydrogen plasma as a tool for the corrosion layers removal*. Proceedings of EUROCORR 2015, Graz: Graz University, 2015, s. 521-528.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F.: *Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil*. Chemistry & Life 2015: Book of Abstracts, Brno: FCH VUT, 2015, s. 173-174. ISBN: 978-80-214-5228-2.

2014

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; JANOVA, D.; KRČMA, F.: *Application of Low-Temperature Low-Pressure Hydrogen Plasma: Treatment of Artificially Prepared Corrosion Layers*. Open Chemistry, 2014, 13 (1), DOI: 10.1515/chem-2015-0045.

ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; JANOVA, D.: *Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/ Argon Plasma*. Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník abstraktů, Brno: FCH VUT, 2014, s. 91-91. ISBN: 978-80-214-5077-6.

KRČMA, F.; BLAHOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; GRAHAM, W.; GROSSMANNOVÁ, H.; HLOCHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVA, D.; KELSEY, C.; KOZÁKOVÁ, Z.; MAZÁNKOVÁ, V.; PROCHÁZKA, M.; PŘIKRYL, R.; ŘÁDKOVÁ, L.; SÁZAVSKÁ, V.; VAŠÍČEK, M.; VEVERKOVÁ, R.; ZMRZLÝ, M.: *Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects*. Journal of Physics: Conference Series, 2014, 565 (1), ISSN: 1742-6596.

KRČMA, F.; MAZÁNKOVÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; HLOCHOVÁ, L.; VAŠÍČEK, M.; KOZÁKOVÁ, Z.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; JANOVA,

D.: *Application of Low Temperature Plasmas for Restoration/ Conservation of Archaeological Objects*. Book of Contributed Papers of 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, Belgrade: 2014, s. 252-252. ISBN: 978-86-7762-600-6.

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; MIKA, F.: *Corrosion Layers Treatment in Low Temperature Low Pressure Hydrogen Plasma*. Proceedings of 9th International Conference on Plasma Assisted Technologies, St. Petersburg: 2014. s. 50-52.

ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; JANOVÁ, D. *Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/Argon Plasma*. Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků, Brno: FCH VUT, 2014, s. 402-407. ISBN: 978-80-214-5078-3.

MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; MIKA, F.: *Effect of Plasma Treatment on Corrosion Layers of Bronze*. Plasma Physics and Technology, 2014, roč. 1, č. 3, s. 130-132. ISSN: 2336-2626.

2013

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.: *Application of Low-Temperature Low-Pressure Hydrogen Plasma: Treatment of Artificially Prepared Corrosion Layers*. 5th Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstracts, Budapest: 2013, s. 166-166. ISBN: 978-615-5270-04-8.

KRČMA, F.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; KUJAWA, A.: *Sample Temperature during Corrosion Removal by Low-Pressure Low-Temperature Hydrogen RF Plasma*. International Conference on Plasma Physics and Applications – Book of abstracts, Bucharest: 2013, s. 115-115. ISSN: 2344-0481.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.: *Reduction of Brass Model Corrosion Layers Using Low-Pressure Low-Temperature Hydrogen Plasma*. Proceedings of EUROCORR 2013. Estoril: 2013, s. 1-5.

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.: *Influence of the Sandy Incrustations on the Plasma Chemical Corrosion Removal from Bronze*. 19th Symposium on Application of Plasma Processes, Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Book of Contributed Papers, Bratislava: 2013, s. 155-159. ISBN: 978-80-8147-004-2.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.: *Reduction of Brass Model Corrosion Layers Using Low-Pressure Low-Temperature*

Hydrogen Plasma. EUROCORR 2013: Book of Abstracts, Estoril: 2013. s. 1317-1317.

2012

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; MIKA, F.; KRČMA, F.: *Hydrogen Plasma Treatment of Model Corrosion Layers on Bronze*. Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků, Brno: FCH VUT, 2012, s. 288-292. ISBN: 978-80-214-4644-1.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.: *Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma: Effects of Various Mean Powers of Plasma Discharge*. Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů, Brno: FCH VUT, 2012, s. 122-122. ISBN: 978-80-214-4545-8.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.: *Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma: Effects of Various Mean Powers of Plasma Discharge*. Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků, Brno: FCH VUT, 2012, s. 415-420. ISBN: 978-80-214-4644-1.

SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; BALAŠTIKOVÁ, R.; PŘIKRYL, R.: *Plasmachemical Conservation of Corroded Metallic Objects*. 5th IWSSPP: Book of Abstracts, Sofia: 2012, s. 1.

FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; MIKA, F.; KRČMA, F.: *Effect of Hydrogen Plasma on Model Corrosion Layers of Bronze*. 5th IWSSPP: Book of Abstracts, Sofia, 2012, s. 1.

SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.: *Heating of Metal Archaeological Artefacts during Low-Pressure Plasma Treatment*. Proceedings of EUROCORR 2012, Istanbul, 2012. s. 1224-1228.

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; MIKA, F.; KRČMA, F.: *Hydrogen Plasma Treatment of Model Corrosion Layers on Bronze*. Studentská konference Chemie je život: Sborník abstraktů, Brno: FCH VUT, 2012, s. 100-100. ISBN: 978-80-214-4545-8.

PROCHÁZKA, M.; SÁZAVSKÁ, V.; PŘIKRYL, R.; BALAŠTIKOVÁ, R.; FOJTÍKOVÁ, P.; KRČMA, F.: *Plasma Treatment of Metallic Artefacts*. ICOPS 39: Book of Abstracts, Edinburg, 2012, s. 1.

KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTIKOVÁ, R.; MENČÍK, P.;

BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVÁ, D.: *Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects*. SPIG26 - Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports, Beograd, 2012, s. 1-4. ISBN: 978-86-7031-242-5.

KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVÁ, D.: *Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects*. 7th Conference Plasma Physics and Plasma Technology - Contributed papers, Minsk, 2012, s. 561-564. ISBN: 978-985-7055-01-2.

SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.: *Heating of Metal Archaeological Artefacts during Low- Pressure Plasma Treatment*. EUROCORR 2012, Book of abstracts, Istanbul, 2012, s. 589-589.

2010

KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; ZEMÁNEK, N.; PŘIKRYL, R.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; JANOVÁ, D.; KOZÁK, O.; SLÁMOVÁ, J.: *RF Pulsed Discharge for the Metallic Corrosion Removal*. Plasma for Environmental Applications, Sofia, St. Kliment Ochridsky University, 2010, s. 39-42. ISBN: 978-954-9401-41- 7.

SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; ZEMÁNEK, N.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; ZMRZLÝ, M.; JANOVÁ, D.: *Pulsed RF Low Pressure Hydrogen Plasma for Plasmachemical Corrosion Removal*. Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade, 2010, 89 (1), s. 315-318. ISSN: 0373-3742.

2009

KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; ZEMÁNEK, N.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KOZÁK, O.; JANOVÁ, D.; SLÁMOVÁ, J.: *Reduction of Corrosion Layers in Low Temperature Plasma*. Proceedings of XVIIIth Symposium on Physics of Switching Arc, Brno: FEKT VUT, 2009, s. 60-69. ISBN: 978-80-214-3793-7.