



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV MOSAZI POMOCÍ NÍZKOTLAKÉHO NÍZKOTEPLOTNÍHO PLAZMATU

BRASS CORROSION LAYERS REDUCTION BY LOW-PRESSURE LOW-TEMPERATURE PLASMA

AUTOREFERÁT DIZERTAČNÍ PRÁCE

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. LUCIE ŘÁDKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2015

Klíčová slova

Plazmochemické ošetření, RF plazma, vodíkové plazma, archeologické nálezy, mosaz, koroze, redukce korozních produktů, SEM-EDS, XRD

Keywords

Plasma chemical treatment, RF plasma, hydrogen plasma, archaeological artifacts, brass, corrosion, reduction of corrosion products, SEM-EDS, XRD

OBSAH

1 ÚVOD.....	5
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	7
3 VYBRANÉ VÝSLEDKY DIZERTAČNÍ PRÁCE	10
3.1 Závislost teploty na velikosti a tvaru vzorku	10
3.1.1 Rozřezaná mosazná kruhová tyč	10
3.1.2 Rozřezaná mosazná plochá tyč	12
3.2 Vliv složení směsi pracovního plynu	14
3.1 Ošetření vzorků omezené maximální teplotou.....	18
4 ZÁVĚR.....	21
5 POUŽITÁ LITERATURA.....	23
6 ABSTRAKT	26
7 ABSTRACT	28
8 CURRICULUM VITAE	30
9 KONFERENCE A LETNÍ ŠKOLY	31
10 SEZNAM PUBLIKACÍ	32

1 ÚVOD

Archeologické kovové nálezy jsou cennými pozůstatky kultur z minulosti. Jsou součástí kulturního dědictví, které tvoří hlavní zdroje informací o metalurgii a korozním chováním po staletích nalezených kovových předmětů. Nálezy obvykle nemohou být studované ihned po jejich objevení kvůli dramatickým změnám, ke kterým dochází během setrvání předmětu v zemi. Následné konzervování a restaurování musí zanechat znaky artefaktů, jako je např. tvar, dekorace a detaily povrchu, výroba, použití, význam (umělecký styl, náboženské účely, ...), atd., proto má velký význam nalezení původního povrchu, který měl předmět před začátkem koroze [1].

Dizertační práce se zabývá plazmochemickou redukcí, která spadá do konzervátorských aplikací. Plazmochemická redukce je pouze jedním z kroků, které vedou k odstranění vrstev korozních produktů archeologických artefaktů. Zkorodovaný předmět je vložen do plazmatu. Reakcí vodíkových iontů s korozní vrstvou předmětu, hlavně s kyslíkem a chloridy, které jsou v této vrstvě obsažené, vznikají OH radikály a chlorovodík. Korozní vrstva se stává křehčí a po vyjmutí předmětu z plazmochemického reaktoru, je možné ji snadněji odstranit pomocí šábru, skalpelu a dalších nástrojů.

Tato dizertační práce navazuje na bakalářskou práci Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mosazi (2009) [2] a diplomovou práci názvem Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu (2011) [3].

Samotná dizertační práce je rozdělená do 5 částí: Úvod, teoretická část, experimentální část, výsledky a diskuze, závěr. V teoretické části jsou vysvětlené základní pojmy týkající se čištění archeologických nálezů, plazmochemické redukce a vývoje této metody, plazmatu, mosazi, koroze (převážně půdní koroze a koroze mosazi) a analýzy povrchu. V experimentální části je potom popsána plazmochemická aparatura používaná pro tuto práci, redukční procesy v plazmatu a diagnostika plazmatu. V části výsledky a diskuze jsou rozebrány jednotlivé experimenty, a to jak XRD analýza dlouhodobé koroze, závislost maximální teploty vzorků během plazmochemického ošetření na jeho hmotnosti, určení nejlepšího poměru směsi argon/vodík používaných k plazmochemické redukcí, a nakonec plazmochemická ošetření (efektivní výkon 100 W, srovnání parametrů získaných ošetřením vzorků s korozní vrstvou bez písku a s pískem, ošetření vzorků, jejichž korozní vrstvy byly vytvořeny korodováním v půdě a v kompostu a jejichž maximální teplota během ošetření byla 120 °C, ošetření mincí hodnoty 20 Kč a reálného mosazného artefaktu).

Tato práce je koncipována tak, aby byla srozumitelná každému čtenáři, nejen protože je konzervování a restaurování archeologických nálezů velmi zajímavým tématem, ale také proto, že archeologické nálezy nám mohou prozradit mnohé z historie nejen naší země, ale také ze života lidí, kteří tu žili. Cílem této práce je hlubší prozkoumání chování mosazných předmětů v plazmatu a optimalizace procesu jejich plazmochemického ošetření.

Proces plazmochemické redukce probíhal ve vodíkovém plazmatu nebo ve směsi vodík-argon. Plazma je definováno jako kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování [4]. Kvazineutrální znamená, že koncentrace kladně a záporně nabitých částic jsou v dostatečně velkém objemu definovaném Debyeovou délkou v rovnováze [5].

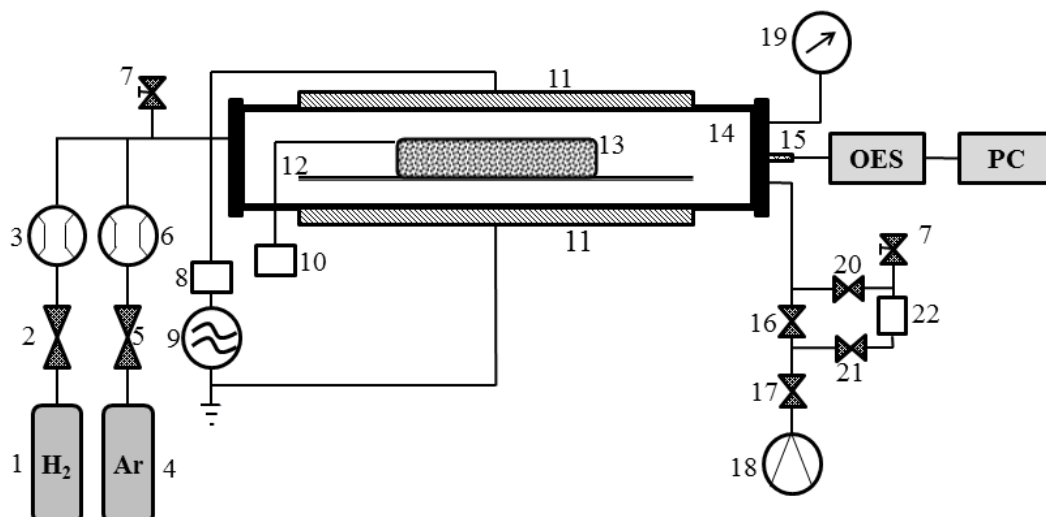
Zkoumaným materiálem této práce byla mosaz. Mosaz je slitina mědi a zinku. Kromě těchto dvou hlavních prvků, může mosaz také obsahovat cín, železo, olovo, antimon a jiné prvky pocházející ze surovin nebo přidané během tavení [6].

Na povrchu mosazi byly vytvořené vrstvy korozních produktů. Koroze může být definována jako fyzikálně-chemická interakce, často elektrochemické povahy, kovu a prostředí vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu nebo technického systému, jehož složkami je kov. Látka, která ve styku s daným kovem vyvolává korozi, se nazývá korozní činidlo nebo také agresivní složka. Tato korozní činidla bývají obsažena v korozním prostředí [7].

První, kdo použil plazma k čištění kovových materiálů, byl V. Daniels v 70. letech 20. století [8]. Po vydařených experimentech vyzkoušel Daniels aplikovat doutnavý výboj vodíkového plynu k vyčištění Daguerreotypií [9]. Na práci V. Danielse navázala v polovině 80. let 20. století skupina S. Vepřka v Institutu anorganické chemie na Univerzitě v Curychu [10]. Byly ošetřené starověké železné artefakty (hřebíky, keltský nůž) [11] a nálezy pocházející z 2. století n. l. (Římský klíč, váhy a jehla) [10]. Plazmochemickou redukcí ve vodíku se také zabývala od roku 1990 Katarina Schmidt-Ott a kol. Národním muzeu ve Švýcarsku [12]. V této práci byly ošetřené železné hřebíky a stříbrné lžičky [13]. Plazma na znečištěné předměty použil také M. Mozetič z Institutu povrchového inženýrství a optoelektroniky na Slovinsku [14]. Tenká vrstva korozních produktů na povrchu vzorku, který byl z Fe-Ni slitiny, a stříbrné mince byly ošetřené ve vodíkovém plazmatu [14]. I. Kotzamanidi a jeho kolegové se v Řecku zabývali aplikací vodíkového plazmatu na zkorodovanou ocel a nalezené železné artefakty [15]. Redukcí korozních vrstev bronzu pomocí plazmatu se také v Řecku zabýval tým Jelicy Novakovic [16].

Plazmochemickou redukcí se také zabývala některá pracoviště v České republice. Za první plazmochemickou aparaturu v České republice je možné považovat aparaturu Miloše Klímy na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Bylo ošetřeno několik stříbrných mincí a teplota předmětů [17]. Jedinou metodou, kdy redukce neprobíhala uvnitř reaktoru, bylo použití plazmové tužky. Miloš Klíma z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity se ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně zabýval účinky plazmové tužky na archeologické kovy a sklo [18]. Jedna z aparatur, která je v současné době nefunkční, se nachází ve Středočeském muzeu v Roztokách u Prahy [19]. Další plazmochemická aparatura se nachází v Technickém muzeu v Brně v Metodickém centru konzervace (MCK) [20]. Poslední, a pro tuto dizertační práci nejdůležitější, aparatura se nachází na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně v laboratoři plazmochemie.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 1 Schéma redukční aparatury: 1, 4 – tlaková láhev s vodíkem/argonem; 2, 5 – uzavírací ventily; 3, 6 – regulátory hmotnostního průtoku; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – přizpůsobovací člen; 9 – generátor vysokofrekvenčního napětí; 10 – termočlánek/teploměr s optickým přenosem dat; 11 – měděné elektrody; 12 – skleněný rošt; 13 – vzorek; 14 – válcový reaktor z křemenného skla; 15 – optický kabel; 16, 17, 20, 21 – ventily; 18 – rotační olejová vývěva; 19 – tlaková měrka; 22 – vymrazovačka s hliníkovými šponami

Na obr. 1 je schéma plazmochemické aparatury pro redukci korozních vrstev. Aparatura je tvořena válcovým reaktorem (délka 90 cm, vnitřní průměr 9,5 cm) z křemenného skla. Plyny jsou do reaktoru přiváděny pomocí automatických regulátorů hmotnostního průtoku (EL-FLOW, BRONKHORST). Čerpání systému zajišťuje dvoustupňová rotační olejová vývěva (LAVAT), do systému je zařazena vymrazovačka chlazená kapalným dusíkem. Tlak je měřen kapacitním manometrem (LEYBOLD VACUUM G.m.b.H, typ CRT 90). Na vnější straně reaktoru jsou umístěné 2 měděné elektrody (40×14 cm). Z radiofrekvenčního generátoru (DRESSLER, typ CESAR 136; frekvence 13,54 MHz, maximální výkon 600 W) je přivedeno napětí na horní elektrodu přes impedanční přizpůsobovací člen. Spodní elektroda slouží jako zemněný pól RF generátoru. Reaktor je odstíněn kovovou drátěnou klecí, tím je omezené záření vyzařování RF pole do okolí. Celý proces je sledován optickým emisním spektrometrem (OCEAN OPTICS, typ HR4000), jehož optické vlákno je umístěné k okénku v ose jedné z přírub reaktoru. Navíc je reaktor zakrytý černou látkou, díky které je omezený vliv okolního záření na měřená spektra. Teplota je během plazmochemické redukce měřena buď termočlánekem typu K (NEWPORT) nebo teploměrem s optickým přenosem dat (OPTOCON). Celý proces je řízen počítačem (program A3).

Před začátkem měření je do předmětu/vzorku zasunutý buď termočlánek, anebo čidlo teploměru s optickým přenosem dat. Pokud nemá předmět přímo otvor pro termočlánek/čidlo teploměru s optickým přenosem dat, což může mít pouze v případě, že se jedná o modelový vzorek a ne o reálné artefakty, je

termočlánek/čidlo teploměru s optickým přenosem dat k povrchu předmětu připojeno pomocí nerezového plíšku. Předmět je položen na skleněný držák a zasunut do reaktoru. Reaktor je uzavřený pomocí příruby a zavzdušňovací ventil je uzavřen. Vymrazovačka je naplněna kapalným dusíkem. Díky vymrazovačce, se nedostávají chloridové ionty uvolněné ze zkorodovaného předmětu do rotační olejové vývěvy, kterou by mohly poškodit, ale zreagují s hliníkovými šponami, které jsou součástí vymrazovačky. Reaktor je vyčerpán rotační olejovou vývěvou na minimální tlak, Po vyčerpání reaktoru jsou otevřeny tlakové láhve s vodíkem a argonem, které přivádějí přes regulátory hmotnostního průtoku do reaktoru požadované množství plynů. Množství plynů je nastavené na počítači v programu A3. Celý systém je kontinuálně čerpaný výše zmíněnou vývěvou. Ještě je nutné připojit optické vlákno optického emisního spektrometru ke křemennému okénku druhé příruby. Spektrometr je ovládán příslušným programem a na počátku měření je nastaven integrační čas (1 s) a počet opakování měření (10). Nakonec je v programu A3 nastavena maximální teplota předmětu během ošetření (pouze v případě, že je teplota měřená teploměrem s optickým přenosem dat OPTOCON), výkon generátoru a kontinuální nebo pulzní mód výboje. Poté může být spuštěn proces plazmochemického ošetření.

Během měření je možné použít kontinuální nebo pulzní mód výboje. V kontinuálním módu je výboj zapnutý po celou dobu ošetřování předmětu. V pulzním režimu je možné nastavit tzv. střidu. Střida je definovaná jako relativní doba, kdy je výkon dodáván. Tato doba je vyjádřena v procentech. 100% odpovídá kontinuálnímu režimu. U pulzního režimu lze kromě střidy měnit také frekvenci střidy, což je frekvence opakování zapínání a vypínání dodávaného výkonu. Nejčastěji je užívána střida 1000 Hz. Výkon plazmatu v pulzním režimu, tzv. efektivní výkon (P_{eff}), se vypočítá podle rovnice (1)

$$P_{eff} = P_{total} \cdot \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}}, \quad (1)$$

kde P_{total} je nastavený výkon plazmatu, t_{ON} je doba, po kterou je plazma spuštěné, t_{OFF} je doba, po kterou je plazma vypnuté, a poměr $t_{ON}/(t_{ON}+t_{OFF})$ vyjadřuje střidu.

Tlak v aparatuře se během experimentů pohyboval okolo 150 Pa a celkový průtok reakční směsi byl 50 sccm.

Děje, které probíhaly v plazmatu během ošetření vzorků, byly sledovány optickou emisní spektroskopií. K tomu byl použit optický emisní spektrometr OCEAN OPTICS HR 4000 s mřížkou 2400 čar/mm připojený přes USB port k počítači.

Proces plazmochemické redukce je možné sledovat na základě měření optických emisních spekter, resp. sledováním poklesu intenzity OH radikálů, které jsou indikátory redukčního procesu [21].

Průběh redukčního děje je vyhodnocován z časové závislosti integrálu intenzity OH spekter v rozsahu vlnových délek 306–312 nm (rovnice 2) [22]:

$$\int_{306}^{312} I_{rel} = I_{rel} OH = f(t) \quad (2)$$

Proces se považuje za ukončený, když zůstává relativní intenzita OH radikálů téměř konstantní, nebo když poklesne na desetinu maximální hodnoty [22].

Kromě celkové intenzity záření OH radikálu charakterizující vlastní redukční proces byla stanovována i rotační teplota plazmatu ze záření OH radikálu, aby bylo možné odhadnout, zda změna parametrů nějak zásadně mění zahřívání ošetřovaného předmětu přímou interakcí s plazmatem.

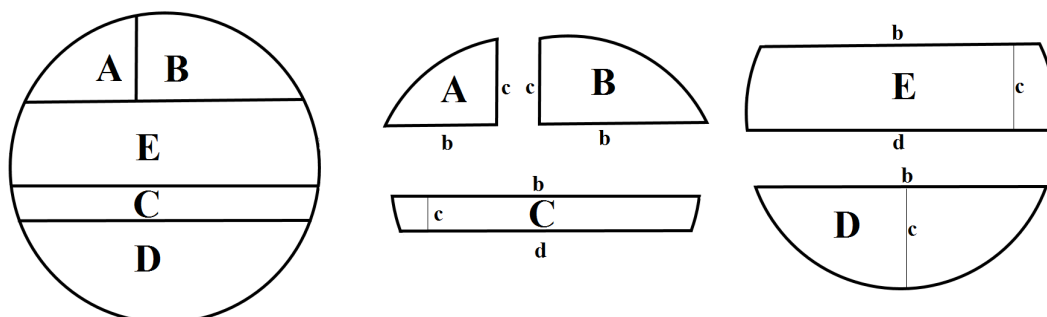
3 VYBRANÉ VÝSLEDKY DIZERTAČNÍ PRÁCE

3.1 ZÁVISLOST TEPLoty NA VELIKOSTI A TVARU VZORKU

V této části dizertační práce byla sledována souvislosti mezi velikostí předmětu a jeho zahříváním. Pro tento experiment byly použité mosazné tyče – kruhová a plochá. Tyto tyče byly rozřezány na různě velké vzorky, u nichž bylo sledováno zahřívání nejen v souvislosti s jejich velikostí, ale také byl sledován vliv složení korozní vrstvy.

3.1.1 Rozřezaná mosazná kruhová tyč

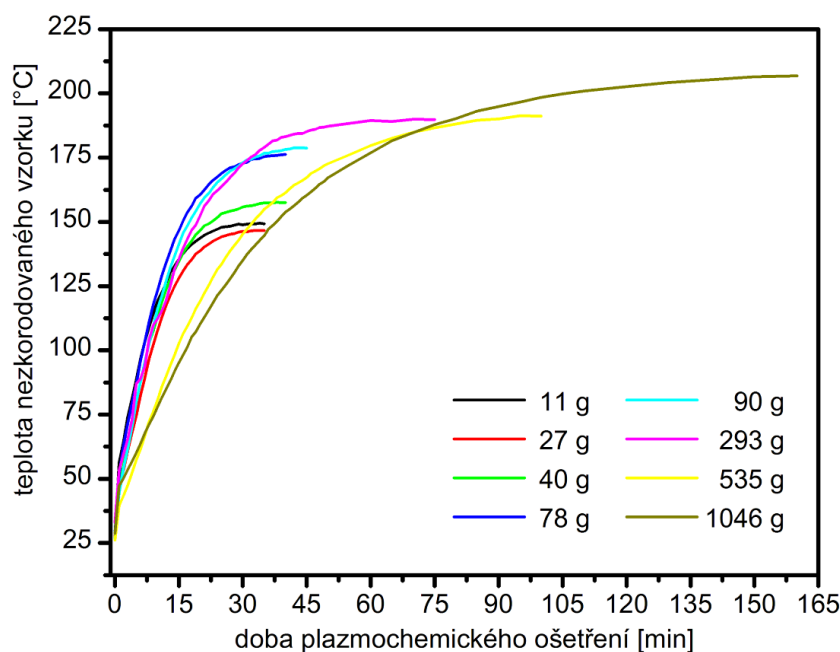
Pro tento experiment byl použitý mosazný válec (tyč kruhová, průměr 63 mm, norma EN CW617N, chemické složení CuZn40Pb2, hmotnost 1 m/26,17 kg). Tento válec byl rozřezán na 8 částí (vzorky A–H). Vzorky F, G a H měly tvar válce s průměrem 63 mm, výška jednotlivých vzorků byla 9 (F), 25 (G) a 39 (H) mm. Poslední válec s výškou 10 mm byl rozřezán podle schématu na obr. 2 na dalších 5 vzorků A–E. Do každého vzorku byl vyvrtaný otvor o průměru 1 mm a hloubce 5 mm pro termočlánek. Vzorky byly zváženy, rozměry vzorků a jejich hmotnosti bez koroze jsou uvedené v tabulce 1. Následně byly tyto vzorky postupně vloženy do plazmochemického reaktoru, kde byla při výkonu 300 W v kontinuálním režimu sledovaná rychlost jejich zahřívání. Experiment byl ukončen ve chvíli, kdy bylo dosaženo konstantní teploty. Pro tento experiment bylo použité čistě vodíkové plazma. Průběh teplot všech vzorků je ukázán na obr. 3.



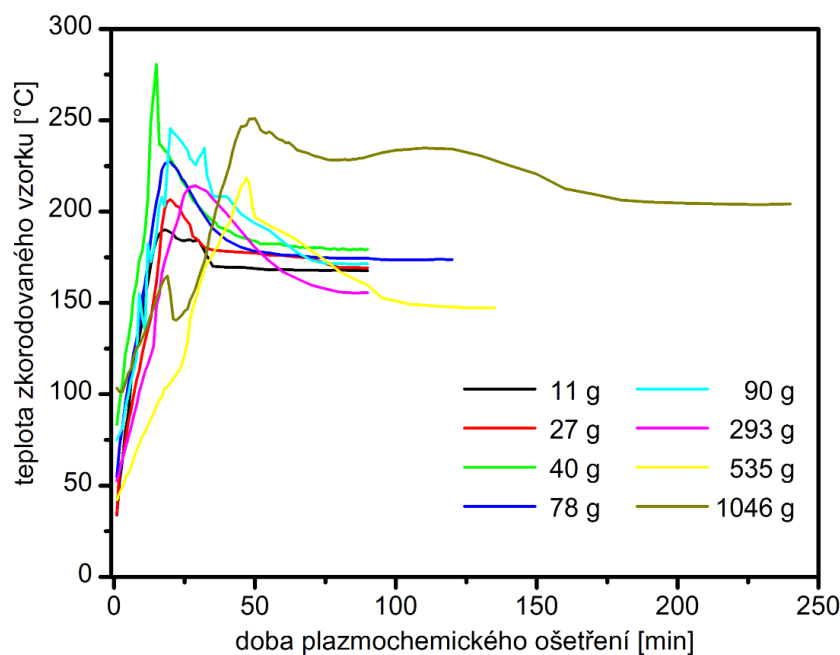
Obr 2 Schéma rozřezaného válce, vzorky A, B, C, D, E

Tab. 1 Přehled rozměrů a hmotností vzorků z rozřezaného mosazného válce

Název vzorku	Rozměry vzorku (mm)				Hmotnost vzorku (g)		
	a	b	c	d	Bez koroze	S korozí	Po ošetření
A	10,0	17,7	11,9	-	10,9	11,3	11,0
B	10,0	32,1	12,3	-	27,0	28,4	27,5
C	10,0	60,6	7,7	62,7	40,4	42,4	41,1
D	10,0	59,1	21,3	-	77,6	80,4	78,9
E	10,0	52,3	17,9	62,9	90,0	94,0	91,9
F	9,0	63,0	-	-	239,0	250,0	244,0
G	25,0	63,0	-	-	535,0	544,0	539,0
H	39,0	63,0	-	-	1046,0	1062,0	1056,0



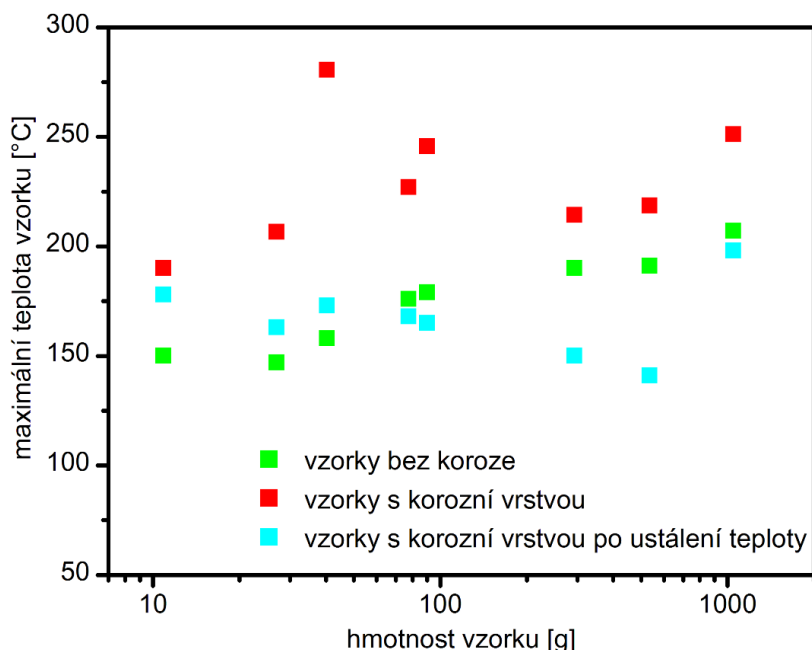
Obr. 3 Průběh teplot nekorodovaných vzorků



Obr. 4 Průběh teplot u vzorků s vrstvou korozních produktů

Následně byly vzorky vloženy na porcelánovou desku exsikátoru na dno exsikátoru byla umístěna Petriho miska s roztokem amoniaku. Otvory pro termočlánek byly zaslepené silikonem. Vzorky byly navíc polité roztokem amoniaku a posypány pískem (simulace půdní koroze), takto korodovaly jeden měsíc na tmavém místě v laboratoři. Po uplynutí této doby byly vzorky sušeny jeden den ve vakuové sušárně při 60 °C. Suché vzorky s korozní pískovou vrstvou byly zváženy (tabulka 1), opět ošetřeny v plazmatu při 300 W v kontinuálním režimu dokud nedosáhly konstantní teploty. Průběh teplot všech vzorků je znázorněn na obr. 4. Ve výše uvedené tabulce 1 je v posledním sloupci uvedená hmotnost

jednotlivých vzorků po ošetření v plazmatu. Z výsledků je vidět, že vzorky s korozní vrstvou mají vyšší hmotnost, než vzorky bez korozní vrstvy a vzorky po ošetření v plazmatu mají nižší hmotnost než vzorky s korozní vrstvou, ale vyšší hmotnost než nekorodované vzorky, protože korozní vrstva nebyla po ošetření v plazmatu mechanicky odstraněna.



Obr. 5 Porovnání maximálních teplot vzorků s/bez koroze

U vzorků bez korozní vrstvy teplota předmětu rovnoměrně a po dosažení maximální teploty zůstala konstantní. V případě vzorků s uměle vytvořenou korozní vrstvou teplota po dosažení maximální teploty klesla, a poté zůstala konstantní. Následně byly srovnány maximální teploty, kterých bylo během opracování v plazmatu dosaženo. Na obr. 5 je znázorněná závislost maximální teploty na hmotnosti vzorků bez korozní vrstvy, a poté jsou uvedeny další 2 teploty s korozní vrstvou. První z těchto teplot je maximální, které vzorek dosáhl, a druhá je teplota po ustálení, protože teplota každého vzorku po dosažení maxima mírně klesla a až poté zůstala konstantní. Vzorky s korozní vrstvou dosahovaly vyšší maximální teploty, než vzorky bez korozní vrstvy. To mohlo být způsobené redukcí vrstev korozních produktů a skutečností, že povrch vzorku byl mnohem větší než v případě bez korozní vrstvy.

3.1.2 Rozřezaná mosazná plochá tyč

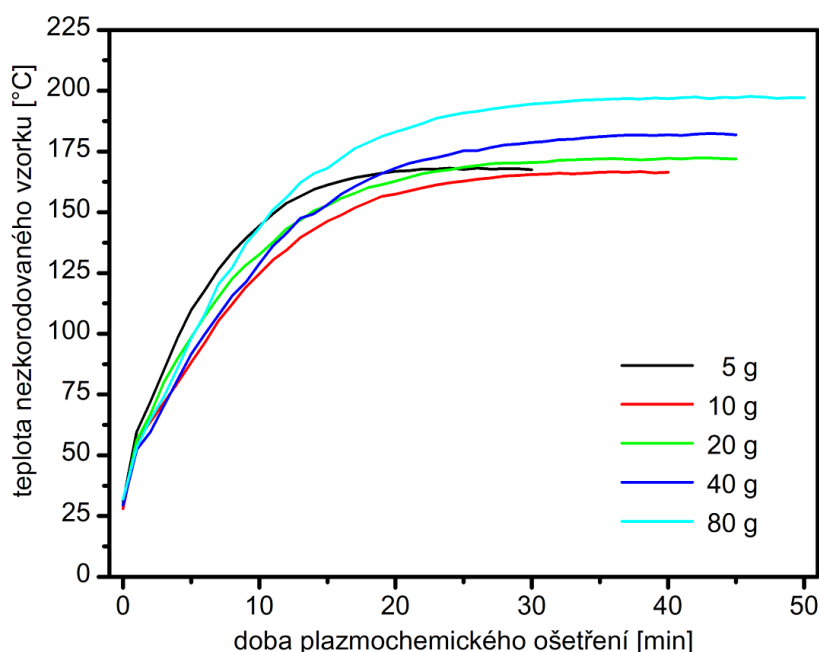
Pro tento experiment byla použita mosazná tyč plochá (rozměry 20×3 mm, norma EN CW617N, chemické složení CuZn40Pb2, hmotnost 1 m/51 kg). Tato tyč byla rozřezána na 5 částí. Délky jednotlivých částí jsou uvedené v tabulce 2. Na obr. 6 jsou opět uvedené grafy průběhu teplot vzorků bez korozní vrstvy, s korozní vrstvou obr. 7. Stejně jako v případě vzorků z rozřezaného válce, vzorky dosáhly své maximální teploty a poté se teplota mírně snížila a zůstala konstantní. Na obr. 8 jsou opět srovnané maximální teploty vzorku bez korozní vrstvy a maximální teplota

s korozní vrstvou a teplota po ustálení. U nejmenšího vzorku byla maximální teplota nezkorodovaného vzorku a hodnota teploty po jejím ustálení téměř totožná, proto nejsou na obr. 8 oba body rozlišitelné.

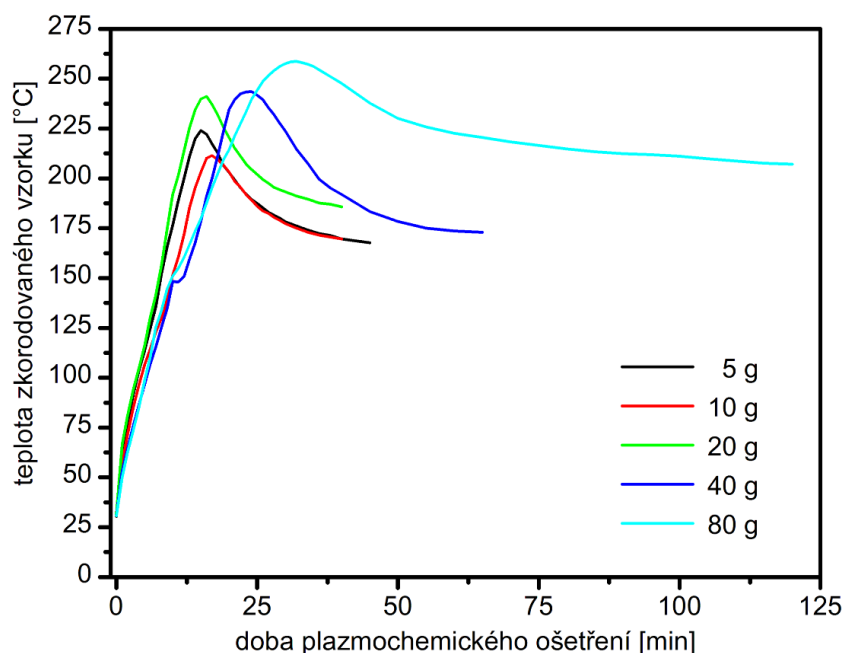
Výsledky jasně dokazují, že je možné přibližně odhadnout maximální teplotu, které může mosazný předmět dosáhnout. Zajímavé je, že výraznou roli při zahřívání předmětu hraje jeho třetí rozměr, protože maximální teploty rozřezaného válce byly více rozdílné než teploty rozřezaného pásu. Podobné výsledky byly pozorovány také pro bronzové vzorky, které byly měřené za stejných podmínek. I u nich zůstala u vzorků bez korozní vrstvy teplota po dosažení maxima konstantní a u vzorků s korozní vrstvou teplota po dosažení svého maxima mírně klesla. Tyto výsledky byly publikovány v [24].

Tab. 2 Délka vzorku, hmotnost vzorku a maximální teploty vzorků bez/s vrstvami korozních produktů

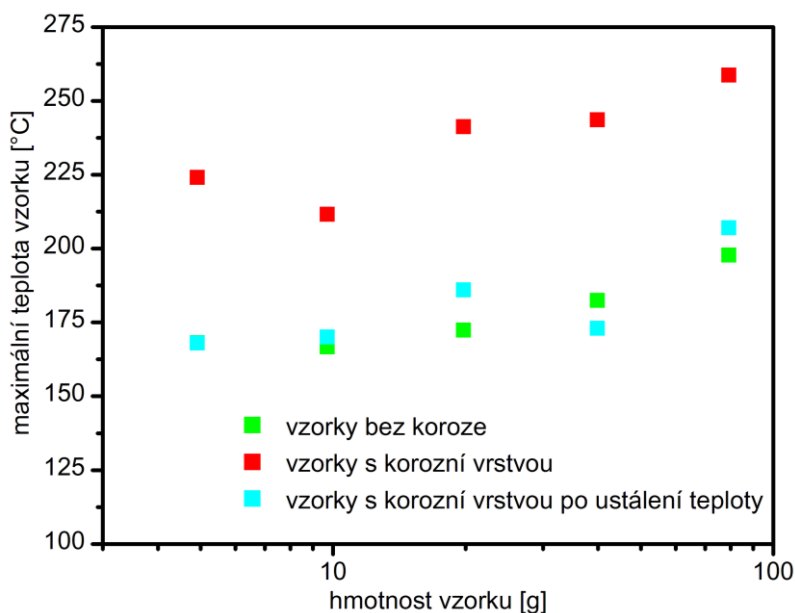
Název vzorku	l (mm)	Bez koroze	$t_{\max}$ (°C)	
		m(g)	bez koroze	s korozí
A	10	5	168	224
B	20	10	167	212
C	40	20	172	241
D	80	40	182	244
E	160	80	198	259



Obr. 6 Průběh teplot vzorků bez vrstvy korozních produktů



Obr. 7 Průběh teplot vzorků, na nichž byla vrstva korozních produktů



Obr. 8 Znáznornění maximálních teplot vzorků s/bez koroze

3.2 VLIV SLOŽENÍ SMĚSI PRACOVNÍHO PLYNU

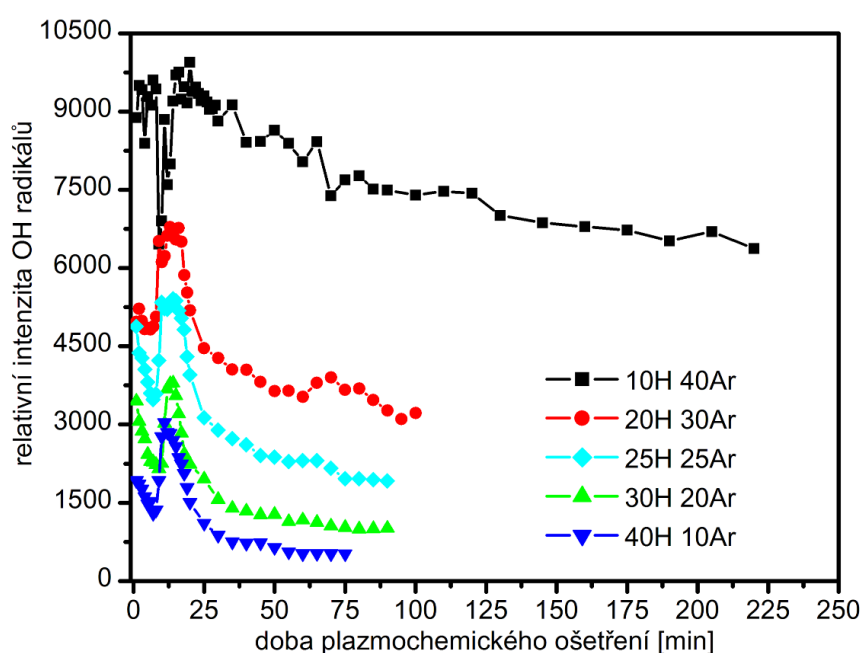
Vodíkové ionty dobře redukuje korozní produkty, nicméně při použití čistého vodíku bývají problémy s čerpáním aparatury během experimentu. Proto byla k plazmochemické aparatuře připojena argonová bomba a byla realizována sada experimentů v závislosti na složení pracovní směsi Ar-H₂.

V prostředí amoniaku bylo připraveno pět vzorků, které korodovaly 1 měsíc. Jednalo se o mosazné vzorky velikosti (50×15×5) mm³. Tyto vzorky byly poté ošetřeny v plazmatu při výkonu 200 W v kontinuálním režimu v různých poměrech směsi argon/vodík tak, aby celkový průtok plynu byl 50 sccm. Teplota vzorků byla

měřena termočlánkem umístěným uvnitř opracovávaného předmětu. V tabulce 3 je uveden přehled průtoků plynů, doby ošetření a maximální teploty, kterou ošetřovaný předmět dosáhl. V posledním sloupečku tabulky 3 je uvedena rotační teplota včetně její nepřesnosti.

Tab. 3 Přehled průtoků plynů, doby ošetření a maximální teploty vzorků

Průtok (sccm)		Doba ošetření (min)	Maximální teplota (°C)	Rotační teplota (K)
vodík	argon			
10	40	220	234	620±80
20	30	100	235	620±80
25	25	90	214	620±70
30	20	90	175	620±70
40	10	75	209	600±100



Obr. 9 Průběh relativní intenzity OH radikálů při různých poměrech směsi argon/vodík

První vzorek byl měřen při průtoku vodíku 10 sccm a argonu 40 sccm. Tento vzorek byl ošetřován nejdelší dobu (220 min), protože při sledování relativní intenzity OH radikálů (obr. 9, 10H 40Ar) nebylo patrné maximum této intenzity, ani její výrazný pokles. Z grafu na obr. 9 je jasně patrné, že proces redukce probíhá jen velmi pomalu. Maximální teplota takto ošetřovaného vzorku byla 234 °C. Z těchto důvodů nebyl tento poměr argon/vodík zvolen jako vhodný pro ošetřování vzorků.

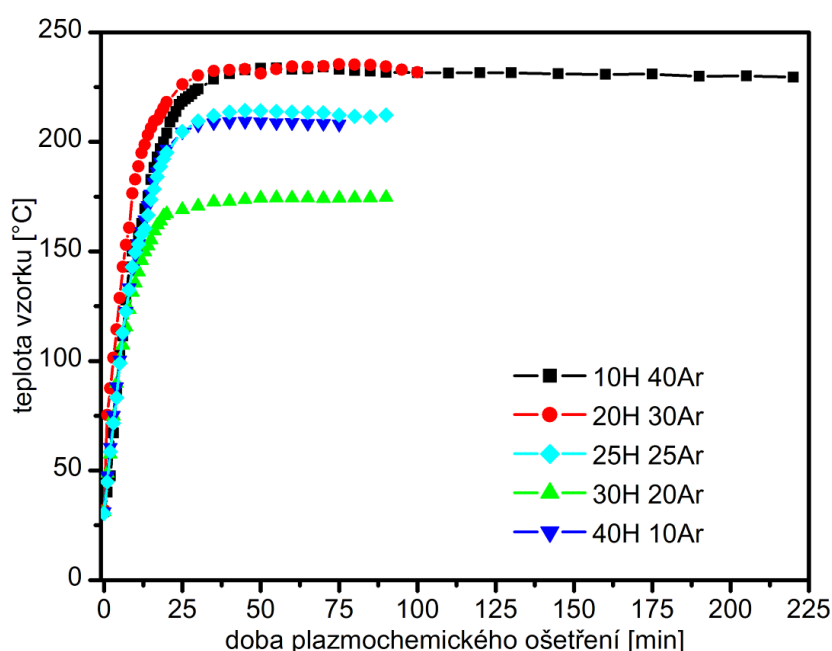
Druhý vzorek byl ošetřovaný při průtoku vodíku 20 sccm a argonu 30 sccm 100 minut. Průběh relativní intenzity OH radikálů probíhal podle očekávání, během prvních 30 minut dosáhla intenzita svého maxima, a poté klesala, jak je vidět na obr. 9. Maximální teplota vzorku byla 235 °C.

U třetího vzorku byl poměr plynů 1:1; tzn. průtok vodíku 25 sccm, průtok argonu 25 sccm. Vzorek byl ošetřován 90 minut a jeho maximální teplota byla 214 °C. Pokles relativní intenzity OH radikálů, jak je vidět na obr. 9, opět probíhal podle očekávání.

Čtvrtý vzorek byl ošetřovaný při průtoku vodíku 30 sccm a argonu 20 sccm 90 minut. I v tomto případě probíhala redukce korozních produktů podle očekávání. Maximální teplota vzorku byla 175 °C.

Poslední vzorek byl ošetřovaný při průtoku vodíku 40 sccm a argonu 10 sccm 75 minut. Po prvních 45 minutách se začal výrazně zvyšovat tlak v reaktoru, proto bylo ošetřování vzorku ukončeno už po 75 minutách. Pokles relativní intenzity OH radikálů opět probíhal podle očekávání. Maximální teplota vzorku dosáhla 209 °C.

Průběh teploty vzorků při různých poměrech směsi argonu a vodíku je na obr. 10.



Obr. 10 Průběh teploty vzorků při různých poměrech směsi argonu a vodíku

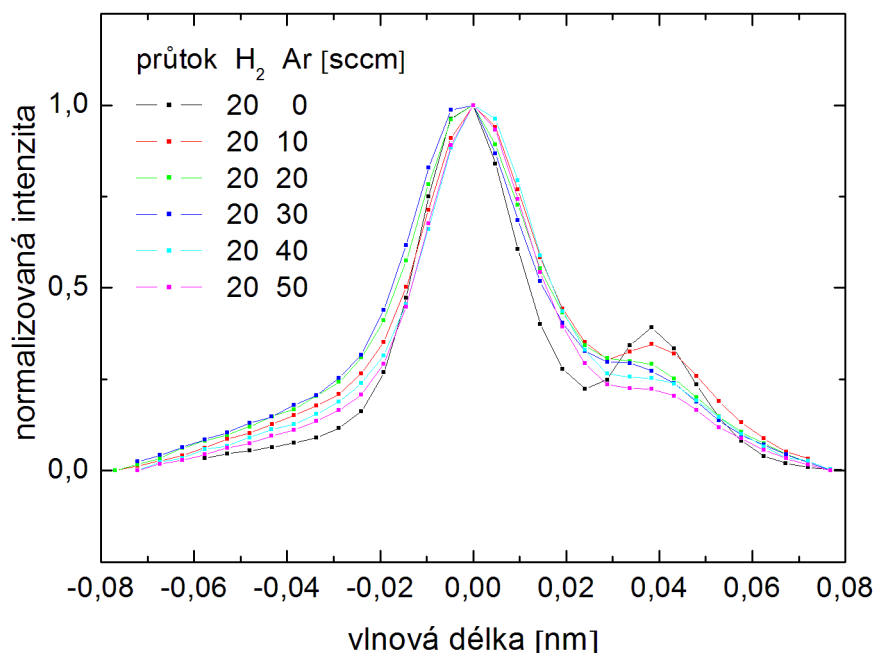
Po redukci v plazmatu byla polovina ošetřené korozní vrstvy z každého vzorku otřena (O) buničinou, druhá polovina byla ponechána v původním stavu (N). Takto připravené vzorky byly dány na SEM-EDS analýzu. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4 (EDS analýza stanovená v hmotnostních %). Jak bylo na začátku této práce zmíněno, vzorky korodovaly jeden měsíc v prostředí amoniaku, nicméně EDS analýza ukázala stopové množství chloridů. Vzorky mohly být kontaminovány chloridy během procesu korodování v exsikátoru, který mohl být špatně vymytý, jelikož se používá opakovaně pro tvorbu korozních vrstev jak v amoniaku, tak v kyselinách. Proto mohly přítomné chloridy pocházet z předchozího korodování v kyselině chlorovodíkové. Ale protože chloridy jsou nežádoucím elementem korozní vrstvy, byl sledován jejich pokles. Jak je vidět z níže uvedených tabulek, v případě vzorku ošetřeného ve směsi 30 sccm vodíku a 20 sccm argonu, bylo

množství chloridů nulové. Také díky předchozím výsledkům, kdy pokles relativní intenzity měl průběh podle očekávání, měření probíhalo bez problémů a tento vzorek dosáhl nejnižší maximální teploty, byla směs 30 sccm vodíku a 20 sccm argonu vybrána jako nejlepší pro plazmochemickou redukci. Tyto výsledky byly prezentovány na konferenci Chemie je život a zároveň ve sborníku z konference [25].

Tab. 4 EDS analýza (hm.%) vzorků s různým poměrem směsi argon/vodík (N-původní vrstva, O-otřená vrstva)

prvek	10Ar 40H		20Ar 30H		25Ar 25H		30Ar 20H		40Ar 10H	
	N	O	N	O	N	O	N	O	N	O
O	15.5	15.5	16.8	19.3	19.6	17.9	15.8	18.5	13.9	15.6
Pb	12.1	12.1	12.5	2.9	15.2	8.8	7.2	10.6	7.3	2.5
Cl	0.5	0.5	0.0	0.0	0.4	0.2	0.1	0.0	0.6	0.2
Cu	39.8	39.8	47.0	41.2	49.4	49.1	42.7	53.6	64.5	48.3
Zn	32.1	32.1	23.6	36.6	15.4	24.0	34.2	17.2	13.7	33.3
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Na obr. 11 je ukázaný profil spektrální čáry H^{β} . Průtok vodíku byl 20 sccm a průtok argonu se pohyboval od 0 do 50 sccm Ar. Je vidět, že profil čáry se s rostoucí koncentrací vodíku rozšiřuje. Protože však rotační teploty je v podstatě nezávislá na složení směsi, ukazuje tento výsledek na růst stupně ionizace. To má za následek zlepšení odbourávání korozních produktů vlivem iontových reakcí. Tyto výsledky dosud byly publikovány v [26]



Obr. 11 Profil spektrální čáry H^{β} (výkon 200 W, kontinuální režim, 20 sccm H_2 /0-50 sccm Ar)

3.1 OŠETŘENÍ VZORKŮ OMEZENÉ MAXIMÁLNÍ TEPLOTOU

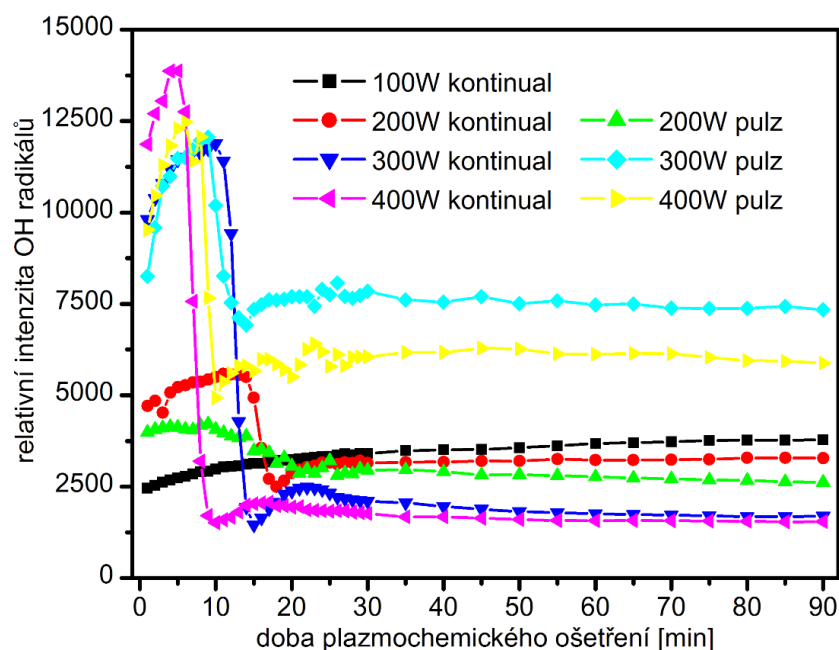
Tato část je věnovaná ošetření vzorků, jejichž korozní vrstvy nebyly připravené v exsikátoru v laboratorních podmínkách, ale dlouhodobě korodovaly ve vertikální poloze přirozeně v půdě před Fakultou chemickou. Druhou odlišností je měření teploty během redukce. K aparatuře byl připojen teploměr s optickým přenosem dat od čidla do řídicí jednotky. V programu počítače bylo možné nastavit maximální teplotu, kterou nesměl vzorek během redukce překročit. Podle toho, jak se teplota vzorku blížila limitní teplotě, byl automaticky upravován buď výkon generátoru (v kontinuálním režimu), nebo střída (v pulzním režimu). Pulzní režim byl na začátku každého ošetření nastaven manuálně na 99%.

Vzorky byly ošetřované ve směsi vodík/argon, průtok vodíku byl 30 sccm, argonu 20 sccm. Tlak v reaktoru se pohyboval okolo 150 Pa. Každý vzorek byl ošetřován 90 minut, maximální teplota byla nastavena 120 °C. Vzorky byly ošetřovány při 100, 200, 300 a 400 W v kontinuálním nebo pulzním režimu. Protože při výkonu 100 W v kontinuálním režimu nedosáhl ani jeden ze dvou ošetřených vzorků 120 °C, nebyl stejný výkon použit v pulzním režimu.

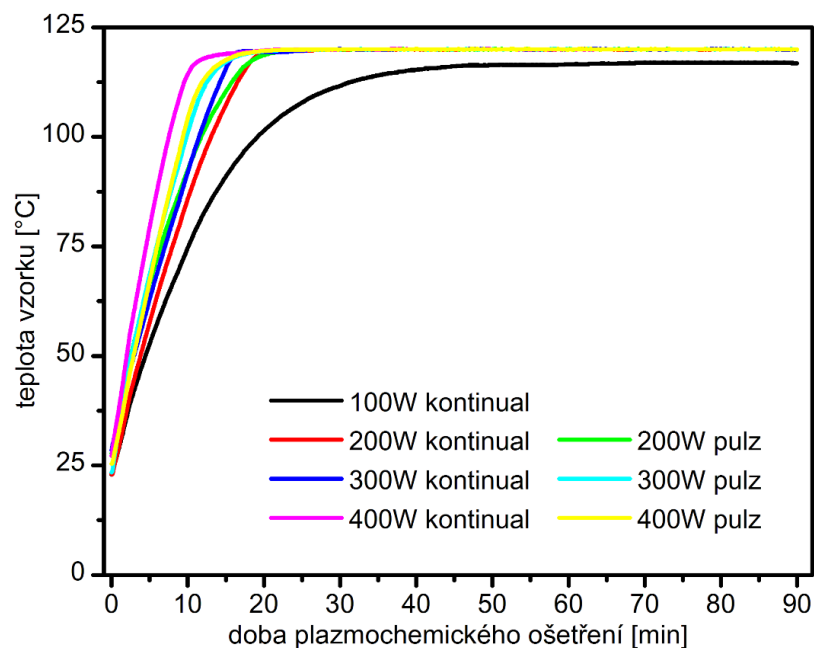
Tab. 5 Přehled podmínek a výsledků pro vzorky s vrstvou korozních produktů vytvořenou v půdě (vzorky korodovaly v horizontální poloze)

Nastavený výkon [W]	Režim	Efektivní výkon [W]	Minuta, ve které došlo k zahřátí na 120 °C [min]	Průměrný výkon po dosažení 120 °C [W]
100	kontinuální	100	max. 117 °C	100
200	kontinuální	200	28	107
200	pulzní	198	25	142
300	kontinuální	300	25	123
300	pulzní	296	23	175
400	kontinuální	400	22	134
400	pulzní	392	22	186

Na obr. 12 je pokles relativní intenzity OH radikálů a na obr. 13 průběh teplot vzorků MH sady vzorků (vzorky mosazi horizontálně zakopané v půdě). Jak je vidět na obr. 12, nejvyššího maxima relativní intenzity OH radikálů dosáhl vzorek ošetřovaný při 400 W v kontinuálním režimu, tento vzorek také nejdříve dosáhl teploty 120 °C. Relativní intenzita měla vyšší maximum u 300 W v pulzním režimu, ale toto maximum nebylo výrazně vyšší než v kontinuálním režimu. U výkonu 200 měla relativní intenzita vyšší maximum v kontinuálním režimu. U vzorku ošetřeného při 100 W v kontinuálním režimu nebylo pozorované výrazné maximum relativní intenzity. Čas, ve kterém dosáhla teplota 120 °C, je uvedený v tabulce 5. Vzorek ošetřený při 100 W v kontinuálním režimu nedosáhl 120 °C, ale pouze 117 °C. Proto nebyl další vzorek při 100 W ani v pulzním ani v kontinuálním režimu. V tabulce 6 jsou průměrné rotační teploty plazmatu při jednotlivých ošetřeních a nejistota rotační teploty.



Obr. 12 Průběh relativní intenzity OH radikálů během ošetření MH vzorků



Obr. 13 Průběh teploty během ošetření MH vzorků

Vzorky této sady byly dány na SEM-EDS analýzu. Výsledky jsou uvedené v tabulce 7. Prvková analýza ukázala, že redukce kyslíku i chloridů probíhala lépe v pulzním režimu. Nicméně vzhledem k tomu, že korozní vrstva obsahovala pouze stopové množství chloridů, není úplně možné posuzovat pokles množství chloridů. Tyto výsledky byly publikovány v [27].

Tab. 6 Průměrná rotační teplota plazmatu během ošetření MH vzorků a její nepřesnost

Výkon (W)	Režim	Průměrná rotační teplota (K)	Odchylka T _R (K)
100 W	kontinuální	560	90
200 W	kontinuální	550	70
200 W	pulzní	560	70
300 W	kontinuální	550	40
300 W	pulzní	560	60
400 W	kontinuální	580	80
400 W	pulzní	590	80

Tab 7 EDS analýza MH vzorků, hmotnostní procenta (K=kontinuální režim, P=pulzní režim)

prvek	koroze	200 K	200 P	300 K	300 P	400 K	400 P
O	31,7	23,6	14,9	25,0	17,3	16,8	17,0
Cl	0,7	0,5	0,3	0,3	0,4	0,6	0,4
Cu	17,8	49,1	61,1	41,5	60,9	62,2	59,1
Zn	18,4	20,4	21,6	23,9	18,4	25,2	20,8

4 ZÁVĚR

Tématem této dizertační práce bylo studium plazmochemické redukce vrstev korozních produktů mosazi. Plazmochemická redukce je metoda vyvinutá v 80. letech 20. století profesorem Stanislavem Vepřkem na Univerzitě v Curychu. Nalezený předmět (nebo vzorek s vytvořenou modelovou vrstvou korozních produktů) byl vložen do redukční aparatury, kde byla redukovaná vrstva korozních produktů pomocí plazmatu generovaného ve vodíku nebo ve směsi vodíku a argonu. V plazmatu byly generované aktivní částice, především atomární vodík a atomární i molekulární ionty, které reagovaly s oxidy a chloridy, které byly součástí korozní vrstvy, a vznikly OH radikály (dále redukované na vodu) a chlorovodík. Během redukce byla snímána optická emisní spektra. Ze získaných dat byla vypočítána integrální relativní intenzita OH radikálů, jejíž časový průběh je využíván k monitorování plazmochemického procesu.

Jelikož není možné používat k experimentům reálné archeologické artefakty, byly vytvořené vrstvy korozních produktů na modelových vzorcích mosazi. Modelové vrstvy korozních produktů byly vytvořeny buď v laboratorních podmínkách v atmosféře kyseliny chlorovodíkové nebo amoniaku, nebo zakopáním vzorků na přibližně 2 roky do půdy a kompostu.

Jedním z prvních experimentů bylo sledování závislosti teploty na velikosti a tvaru vzorku. Dva mosazné předměty (válec a pásek) byly rozřezány na menší části a vloženy do reaktoru, kde bylo sledováno jejich zahřívání do konstantní teploty. Výsledky ukázaly, že rozdíly mezi maximálními teplotami jsou větší u objemových vzorků, menší u planárních. Na těchto předmětech byla následně vytvořena korozní vrstva a opět bylo sledováno jejich zahřívání. Zajímavý byl fakt, že se předměty s korozní vrstvou zahřály více než předměty nezasažené korozi. Po dosažení maximální hodnoty se teplota začala snižovat a poté zůstala na konstantní hodnotě.

Vzorky byly ošetřeny v plazmochemickém reaktoru z křemenného skla, na jehož vnější straně byly upevněné dvě měděné elektrody. Jako pracovní plyn byl zvolen buď vodík anebo směs vodíku a argonu, přičemž byl po sérii experimentů jako optimální nalezen poměr 3:2. Přidání argonu do reakční směsi s vodíkem má za následek vyšší stupeň ionizace plazmatu. Díky tomu hrají iontové reakce větší roli v odbourávání vrstev obsahujících korozní produkty, a to zejména na bázi chloridů. Systém byl kontinuálně čerpán rotační olejovou vývěvou. Tlak se uvnitř reaktoru pohyboval okolo 150 Pa. Měření obvykle trvalo 90 minut. Povrch vzorků byl analyzován SEM-EDS, případně XRD.

Závěrečná část ukázala ty nejpodstatnější výsledky z celé práce. Termočlánek byl nahrazen čidlem teploměru s optickým přenosem dat, které bylo k předmětu připevněno nerezovým plíškem. V programu A3, kterým byl celý experiment řízen, mohla být díky kontinuálnímu měření teploty nastavená maximální teplota, které může předmět během ošetření dosáhnout. Po diskuzi s odborníky z Technického muzea byla maximální teplota pro měď a měděné slitiny stanovena na 100–120 °C. V této části byly použité vzorky, které korodovaly přibližně 2 roky v půdě ve vertikální poloze v klimatických podmínkách Brna. Vzorky byly ošetřovány

90 minut ve směsi vodík-argon (30 sccm H₂, 20 sccm Ar). Při přibližování teploty k limitní hodnotě se automaticky upravoval výkon/střída tak, aby nebyla překročena nastavená teplota. Teploty 120 °C dosáhly vzorky během prvních 30 minut, do konce měření teplota vzorku oscilovala okolo 120 °C. Pouze u vzorků ošetřených při 100 W v kontinuálním režimu nebylo 120 °C dosaženo, jelikož dodávaná energie byla zjevně nízká. Podle grafů závislosti relativní intenzity OH radikálů na čase je možné říct, že nejrychleji se množství korozních produktů snižuje při výkonu 400 W. To dokázaly i výsledky EDS analýzy, kde byl sledován pokles koncentrace chloridů a kyslíku a zvyšování množství mědi a zinku v povrchových vrstvách.

Plazmochemická redukce se ukázala jako vhodná metoda k redukci korozních produktů mosazi. Nejdůležitější výsledky byly ukázané v poslední části, kdy byla teplota vzorku během redukce omezená na 120 °C tak, aby nedošlo k poškození předmětu. Jako nejvhodnější se ukázalo ošetření při počátečním výkonu 400 W, jak v pulzním, tak v kontinuálním režimu, protože došlo k rychlé redukci korozních produktů hned na počátku plazmochemického ošetření.

Práce se stala základním podkladem pro certifikovanou metodiku zaměřenou na aplikaci nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu pro odstraňování vrstev korozních produktů z kovových archeologických nálezů.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction of long term behaviour ; [based on papers presented at Eurocorr 2004 during the Corrosion of Heritage Artefacts Workshop and the common session with the 2nd Workshop on Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems], Edited by P. Dillmann ... [et]. Cambridge: Woodhead Publ, 2007. ISBN 978-142-0054-071.
- [2] ŘÁDKOVÁ, L. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mosazi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 40 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [3] ŘÁDKOVÁ, L. *Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 72 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [4] CHEN, F. F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 1. vyd. Praha: Academia, 1984, 328 s.
- [5] FRIDMAN, A. A. *Plasma chemistry*. 1st pub. Cambridge: Cambridge University Press, c2008, xlii, 978 s. ISBN 978-110-7684-935.
- [6] HLOŽEK, M., B. KOMORÓCZY a T. TROJEK. X-ray fluorescence analysis of ancient and medieval brass artifacts from south Moravia. *Applied Radiation and Isotopes*. 2012, **70**(7): 1250-1253. DOI: 10.1016/j.apradiso.2011.11.023. ISSN 09698043.
- [7] ČSN EN ISO 8044. *Koroze kovů a slitin: Základní termíny a definice*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [8] DANIELS, V. D., L. HOLLAND a M. W. PASCOE. Gas Plasma Reactions for the Conservation of Antiquities. *Studies in Conservation*. 1979, **24**(2): 85-92. DOI: 10.2307/1505791. ISSN 00393630.
- [9] DANIELS, V. Plasma reduction of silver tarnish on Daguerreotypes. *Studies in Conservation*. 1981, **26**: 45-49.
- [10] VEPŘEK, S., J. PATSCHEIDER a J. ELMER. Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Applications of Plasma Chemistry. *Studies in Conservation*. 1985, **5**(2): 201-209.
- [11] PATSCHEIDER, J. a S. VEPŘEK. Application of Low-Pressure Hydrogen Plasma to the Conservation of Ancient Iron Artifacts. *Studies in Conservation*. 1986, **31**(1): 29-37. DOI: 10.2307/1505956. ISSN 00393630.

- [12] SCHMIDT-OTT, K. a V. BOISSONNAS. Low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron. *Studies in Conservation*. 2002, (47): 81-87.
- [13] SCHMIDT-OTT, K. Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals. In: *Proceedings of Metal*. Australia Canberra: National Museum of Australia Canberra ACT, 2004, s. 235-246.
- [14] MOZETIČ, M. Discharge cleaning with hydrogen plasma. *Vacuum*. 2001, (61): 367-371.
- [15] KOTZAMANIDI, I., A. ANASTASSIADIS, L. FILIPPAKI, S.E. FILIPPAKIS, P. VASSILIOU a Em. SARRIS. Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel – XRD evaluation. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2002, **49**(4): 256-263. DOI: 10.1108/00035590210431755. ISSN 0003-5599.
- [16] NOVAKOVIC, J., O. PAPADOPOULOU, P. VASSILIOU, E. FILIPPAKI a Y. BASSIAKOS. Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009, **395**(7): 2235-2244. DOI: 10.1007/s00216-009-3015-2. ISSN 1618-2642.
- [17] ZAJÍČKOVÁ, L., M. KLÍMA a J. JANČA. Temperature measurements of different materials in various plasma conditions. *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte*. 1997, (54): 29-30.
- [18] KLÍMA, M. Nová metoda konzervace archeologických a historických předmětů pomocí plazmové tužky a jiné plazmochemické konzervační postupy. In: URBÁNKOVÁ, N. *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*. Brno: Technické muzeum, 1997, s. 58-63. ISSN 1212-2742.
- [19] PERLÍK, D. Vliv plazmy na metalografii a deionizaci železných archeologických nálezů. In: STÖHROVÁ, P. *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*. Brno: Technické muzeum, 2001, s. 89-95. ISBN 80-86413-01-2. ISSN 1212-2742.
- [20] GROSSMANNOVÁ, H. a M. ČERNÝ. *Plazmová pec*. Technický popis zařízení. Brno: Technické muzeum, 2014.
- [21] RAŠKOVÁ, Z. Využití plazmochemické redukce pro konzervaci archeologických nálezů. In: DRAŠAR, P., J. DRBOHLAV a L. PEKSA. *Zpravodaj ČVS*. Praha: Česká vakuová společnost, 2006, s. 2-5. 1-2. ISSN 1213-2705.

- [22] ZEMÁNEK, N. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 100 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [23] KRČMA, F. *Praktikum z plazmochemie - návod k laboratorní úloze: Optická emisní spektroskopie plazmatu*. 2013-2014, 7 s.
- [24] ŘÁDKOVÁ, L., P. FOJTÍKOVÁ, Z. KOZÁKOVÁ, F. KRČMA, V. SÁZAVSKÁ a A. KUJAWA. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low-Temperature Hydrogen RF Plasma. *Romanian reports in physics*. București: Editura Academiei Române, 2015, **67**(2): 586-599. ISSN 1221-1451.
- [25] ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; JANOVÁ, D. Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/Argon Plasma. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014, s. 402-407. ISBN: 978-80-214-5078-3.
- [26] MAZÁNKOVÁ V., L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA, A. BRABLEC. Study of hydrogen/argon RF plasma used for brass corrosion removal. In *32nd International conference on Phenomena in Ionized Gases*. Iasi, 2015, PP.47-1 (PP.47-4 s.).
- [27] ŘÁDKOVÁ, L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL a F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In: ZMEŠKAL, O. *Chemistry & Life 2015 - Book of Abstracts*. Brno: Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, 2015, s. 173-174. ISBN 978-80-214-5228-2.
- [28] Citace PRO. *Vysoké učení technické v Brně* [online]. 2012 [cit. 2015-08-19]. Dostupné z: <http://citace.lib.vutbr.cz>

6 ABSTRAKT

Tato práce pojednává o odstranění vrstev korozních produktů, které se mohou vyskytovat na archeologických nálezech. K redukci korozních vrstev bylo použité nízkotlaké nízkoteplotní plazma.

Experimenty byly provedeny na mosazných vzorcích. Modelové korozní vrstvy byly připravené dvěma různými způsoby. Některé sady vzorků byly připravené v laboratorních podmínkách ve dvou různých korozních prostředích, a to v prostředí amoniaku a parách kyseliny chlorovodíkové. Tyto vzorky korodovaly v exsikátoru. Několik vzorků bylo připraveno s inkrustací přidáním malého množství písku na povrch vzorku. Vzorky obvykle korodovaly 4 týdny. Druhý způsob, který byl použitý k přípravě vrstev korozních produktů, bylo zakopání vzorků do půdy nebo do kompostu. V tomto případě korodovaly vzorky přibližně dva roky.

Vzorky byly ošetřené v nízkotlakém plazmatu (150 Pa) ve válcovém reaktoru z křemenného skla (90 cm dlouhý a 9,5 cm v průměru). Na vnější straně reaktoru byly připevněné dvě měděné elektrody připojené přes přizpůsobovací člen k radiofrekvenčnímu generátoru (13,56 MHz). Průtoky pracovních plynů byly regulovány na sobě nezávislými regulátory hmotnostního průtoku. Mezi rotační olejovou vývěvu, kterou byl systém kontinuálně čerpán, a reaktor byla umístěná vymrazovačka s kapalným dusíkem a hliníkovými pilinami, kde byly zachytávány nečistoty. Vzorek byl během ošetření umístěn na střed skleněného držáku v reaktoru.

Plazma bylo generováno buď v čistém vodíku, nebo ve směsi vodík-argon. Celkový průtok pracovního plynu byl 50 sccm. Byly testovány různé poměry směsi vodík-argon, optimální byl poměr průtoků 30 sccm vodíku a 20 sccm argonu. Radiofrekvenční výboj byl použitý v kontinuálním a pulzním režimu s proměnlivou střídou při frekvenci 1000 Hz.

Teplota ošetřovaného předmětu byla měřená dvěma způsoby. V prvním případě byla teplota měřená termočlánkem typu K, který byl umístěn uvnitř vzorku. Ve druhém případě byla teplota průběžně monitorovaná teploměrem s optickým přenosem dat připevněným ke vzorku malým kouskem nerezového plíšku. Teplota 100–120 °C byla stanovená jako bezpečná teplota pro měď a měděné slitiny. Pokud byla teplota měřená teploměrem s optickým přenosem dat, byl během redukce automaticky upravován výkon (kontinuální režim) nebo střída (pulzní režim) tak, aby nedošlo k překročení této teploty.

Plazmochemická redukce je založená na generaci reaktivního atomárního vodíku. Reakce mezi kyslíkem a chlorem obsaženými v korozní vrstvě a vodíkovými ionty a neutrálními částicemi generovanými v plazmatu patří mezi hlavní reakce během redukce. Při těchto reakcích dochází k vytvoření nestabilního OH radikálu, který je vidět ve spektru v oblasti 306–312 nm. Toto záření bylo detekované pomocí optické emisní spektroskopie (Ocean Optics HR4000 s mřížkou 2400 vrypů/mm). Data získaná z optické emisní spektroskopie byla použita pro výpočet rotační teploty a sledovaného časového průběhu intenzity OH radikálů. Vrstvy obsahující korozní produkty nebyly během plazmochemické redukce odstraněné úplně, ale díky

reakcím, které probíhaly v plazmatu, zkřehly a mohly být po ošetření snadněji odstraněny.

Některé vzorky byly před a po ošetření analyzovány SEM-EDS, další vzorky byly analyzovány pomocí XRD. EDS analýza ukázala, že po ošetření vzorků docházelo ke snížení množství kyslíku a chloru, a to zejména při 400 W pulzním režimu.

7 ABSTRACT

This thesis presents results of the corrosion layers removal which could be found on the archaeological artefact surfaces. The low pressure low temperature plasma reduction was used for this purpose.

Brass samples were chosen for this study. Two different ways have been used to form model corrosion layers. Several sets of corrosion layers were prepared in laboratory in two different corrosion atmospheres, namely ammonia atmosphere and atmosphere of hydrochloric acid. These samples were placed into desiccator. Small quantities of sand were added to some sets of samples so samples with sandy incrustation were prepared. The corrosion layers had been usually formed during four weeks. The second way, which was used to prepare model corrosion layer, was the natural corrosion in soil or compost. In this case, the corrosion layers had been formed approximately 2 years.

The samples were treated in the low pressure (150 Pa) cylindrical Quartz reactor (90 cm long and 9.5 cm in diameter) with a pair of external copper electrodes connected via the matching network to a radiofrequency generator (13.56 MHz). The flows of working gases were set by independent mass flow controllers. Whole system was continuously pumped by the rotary oil pump which was separated from the discharge reactor by liquid nitrogen trap with aluminium chips eliminating dust and reactive species from the gas flow. Each sample was placed on a glass holder at the reactor center.

Plasma was generated in pure hydrogen or in mixture of hydrogen and argon. Total flow of working gas was 50 sccm. Different ratios of gas mixture were tested, the ratio 30 sccm hydrogen and 20 sccm argon flows was the best. RF discharge was used in a continuous and pulsed regime. Pulsed mode was carried out with various duty cycle at the frequency of 1000 Hz.

There were two ways of temperature monitoring. The sample temperature during the treatment was monitored by a K-type thermocouple installed inside the sample in the first case. Thermometer optical probe was connected to the sample surface by a small stainless plate and allowed continuous sample temperature monitoring in the second way. Safe object temperature for copper and copper alloys is 100–120 °C. To avoid exceeding this temperature, power control or the duty cycle in pulse mode were automatically controlled if thermometer optical probe was used.

Plasma chemical treatment is based on generation of reactive atomic hydrogen in plasma discharge. The main reactions during reduction were reactions between oxygen and chloride contained in the corrosion layer and the hydrogen ions and neutral atoms generated in the plasma. These reactions create an unstable OH radical, which emits light in the region of 306–312 nm. This radiation was detected by the optical emission spectroscopy using Ocean Optics HR4000 spectrometer with 2400 gr/mm grating. Data obtained from this method were used to calculate rotational temperatures and integral intensity of OH radicals that were used for the process monitoring. Corrosion layer was not completely removed during the

reduction, but due to the reactions which occur in the plasma corrosion layer became brittle and after plasma chemical treatment can be removed easily.

The SEM-EDS material analyses were carried out before and after treatment of some samples. Some samples were analysed by XRD analysis. EDS analysis showed that amount of oxygen and chloride was decreased, mainly at 400 W pulse mode.

8 CURRICULUM VITAE

Osobní údaje

Jméno a příjmení: Lucie Řádková

E-mail: xcradkova@fch.vutbr.cz

Vzdělání

2011–nyní Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

Typ studia: doktorský

Program: Spotřební chemie

Obor: Fyzikální chemie

Téma dizertační práce: Redukce korozních vrstev mosazi pomocí nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu

2009–2011 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

Typ studia: navazující magisterský

Program: Spotřební chemie

Obor: Spotřební chemie

Téma diplomové práce: Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu

2006–2009 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

Typ studia: bakalářský

Program: Chemie a chemické technologie

Obor: Spotřební chemie

Téma bakalářské práce: Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mosazi

2006–2009 Gymnázium Žďár nad Sázavou

Maturitní zkouška: český jazyk, anglický jazyk, biologie, chemie

Jazykové znalosti

Anglický jazyk

Španělský jazyk

Počítačové dovednosti

Microsoft Office (Word, Excel, PowerPoint, MS Project)

Práce s databázemi elektronických odborných článků

Origin, Prezi, AutoCad (2D, pouze základy)

Řidičský průkaz

Skupina B

9 KONFERENCE A LETNÍ ŠKOLY

Konference konzervátorů-restaurátorů 2015

Plzeň, 8. – 10. 9. 2015

Forma prezentace: poster

Chemistry & Life 2015

Brno, 2. – 4. 9. 2015

Forma prezentace: poster

Chemie je život 2014

Brno, 4. – 5. 12. 2014

Forma prezentace: přednáška

„Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2014“

Brno, 20. – 21. 5. 2014

Forma prezentace: přednáška (Plazmochemická redukce korozních vrstev)

EUROCORR 2013

Estoril, Portugalsko, 1. – 5. 9. 2013

Forma prezentace: poster

Chemie je život 2012

Brno, 7. 12. 2012

Forma prezentace: přednáška

EUROCORR 2012

Istanbul, Turecko, 9. – 13. 9. 2012

Forma prezentace: poster

LETNÍ ŠKOLA VAKUOVÉ TECHNIKY

Ústěk, 1. – 4. 9. 2015

Ledeč nad Sázavou, 26. – 29. 5. 2014

Jizerské hory, 21. – 24. 5. 2012

Škrdlovice, 13. – 16. 6. 2011

Forma prezentace: pasivní účast

PRAGOVAC (setkání uživatelů a výrobců vakuové techniky)

Praha, 12. 11. 2014

Forma prezentace: pasivní účast

10 SEZNAM PUBLIKACÍ

PUBLIKACE V ODBORNÝCH ČASOPISECH

2015

FOJTÍKOVÁ, P., L. ŘÁDKOVÁ, D. JANOVÁ, F. KRČMA. Application of low-temperature low-pressure hydrogen plasma: treatment of artificially prepared corrosion layers. *Open Chemistry*. 2015, **13**(1): 362-368. ISSN: 2391- 5420 [IF 1,091 (2014)].

ŘÁDKOVÁ, L., P. FOJTÍKOVÁ, Z. KOZÁKOVÁ, F. KRČMA, V. SÁZAVSKÁ, A. KUJAWA. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low- Temperature Hydrogen RF Plasma. *Romanian Reports on Physics*. 2015, **67**(2): 586-599. ISSN: 1221- 1451 [IF 1,517 (2014)].

2014

KRČMA, F., L. BLAHOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, W. G. GRAHAM, H. GROSSMANNOVÁ, L. HLOCHOVÁ, J. HORÁK, D. JANOVÁ, C. P. KELSEY, Z. KOZÁKOVÁ, V. MAZÁNKOVÁ, M. PROCHÁZKA, R. PŘIKRYL, L. ŘÁDKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, M. VAŠÍČEK, R. VEVERKOVÁ, M. ZMRZLÝ. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects. *Journal of Physics: Conference Series*. 2014, **565**: 012012- 1 (012012-10 s.). DOI: 10.1088/1742-6596/565/1/012012. ISSN 1742-6596.

2010

SÁZAVSKÁ, V., F. KRČMA, N. ZEMÁNEK, L. ŘÁDKOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, M. ZMRZLÝ, D. JANOVÁ. 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.

DALŠÍ PUBLIKACE (abstrakty a příspěvky na konferencích)

2015

ŘÁDKOVÁ, L. Plazmochemická redukce uměle vytvořených korozních vrstev mosazi. In *Forum pro konzervátory-restaurátory*, Brno: 2015, s. 152-152. ISSN: 1805-0050

FOJTÍKOVÁ P., L. ŘÁDKOVÁ, D. JANOVÁ, F. KRČMA. Application of Argon-Hydrogen Plasma as a Tool for the Corrosion Layers Removal In *Proceedings of EUROCORR 2015*. Graz: 2015, s. 1-8 / 18.

ŘÁDKOVÁ L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In *Proceeding of CESPC-6, 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry*, Bressanone: 2015, s. 1-8.

ŘÁDKOVÁ L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In *CESPC-6, 6th Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstract*, Bressanone: 2015, s. 94-94. ISBN: 978-88-6938-045-7.

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

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

MAZÁNKOVÁ V., L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA, A. BRABLEC. Study of hydrogen/argon RF plasma used for brass corrosion removal. In *32nd International conference on Phenomena in Ionized Gases*. Iasi, 2015, PP.47-1 (PP.47-4 s.).

FOJTÍKOVÁ P., L. ŘÁDKOVÁ, D. JANOVÁ, F. KRČMA. Removal of Corrosion Layers Using the Reducing Effect of Low-Temperature Low-Pressure H₂-Ar Plasma. In *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, A4-P-06-01 (A4-P-06-05 s.).

2014

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

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

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

2013

FOJTÍKOVÁ, P., L. ŘÁDKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Influence of the Sandy Incrustations on the Plasma Chemical Corrosion Removal from Bronze. In *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.

FOJTÍKOVÁ, P., L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA. 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.

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

ŘÁDKOVÁ, L., P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Model Corrosion Layers Using Low-Pressure Low- Temperature Hydrogen Plasma. *EUROCORR 2013 - Book of Abstracts*. Estoril: 2013, s. 1317-1317.

KRČMA, F., L. ŘÁDKOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, A. KUJAWA. 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.

2012

KRČMA, F., V. MAZÁNKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, L. ŘÁDKOVÁ. Plasmachemical Removal of Corrosion Layers from Brass. In *Europhysics Conference Abstracts*. Lisbon: EPS, 2012, s. P2.3. 31 (P2.3.32 s.). ISBN: 2-914771-74-6.

KRČMA, F., V. SÁZAVSKÁ, P. FOJTÍKOVÁ, **L. ŘÁDKOVÁ**, A. KUJAWA, R. PŘIKRYL, M. PROCHÁZKA, R. BALAŠTÍKOVÁ, P. MENČÍK, L. BLAHOVÁ, J. HORÁK, M. ZMRZLÝ, D. JANOVÁ. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *SPIG26 - Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports*. Beograd: 2012, s. 1-4. ISBN: 978-86-7031-242-5.

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

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

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

ŘÁDKOVÁ, L., V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma. In *Proceedings of EUROCORR 2012*. Istanbul: 2012, s. 1265-1270.

ŘÁDKOVÁ, L., V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma. *EUROCORR 2012 - Book of Abstracts*. Istanbul: 2012, s. 591-591.

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

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

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

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

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

MAZÁNKOVÁ, V., V. SÁZAVSKÁ, L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA. Plasmachemical Reduction of Brass Corrosion Layers. *Symposium on Plasma Physics and Technology*. Praha: 2012, s. 154-154. ISSN: 1805-7594.

2011

SÁZAVSKÁ, V., L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA, M. ZMRZLÝ, R. PŘIKRYL, M. ZÁHORAN. Plasma Treatment of Corrosion Layers from Brass. In *Book of Contributed Papers: 18th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*. Bratislava: 2011, s. 266-270. ISBN: 978-80-89186-77-8.

MAZÁNKOVÁ, V., F. KRČMA, V. SÁZAVSKÁ, L. ŘÁDKOVÁ. Monitoring of temperature conditions during plasma treatment of corrosion removal. *FLTPD IX Book of Abstracts*. Greifswald: 2011, s. 100 (s.)

2010

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

2009

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