



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

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Petra Miková

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Ing. Petra Miková**
Studijní program: Fyzikální chemie
Studijní obor: Fyzikální chemie
Vedoucí práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název dizertační práce:

Plazmochemické odstraňování korozních vrstev bronzu

Zadání dizertační práce:

Cílem práce je prostudování a optimalizace použití nízkotlakého na vodíku založeného plazmatu pro redukci vrstev korozních produktů na bronzových archeologických předmětech. K práci bude využíváno stávající zařízení, přičemž v průběhu experimentální práce se předpokládají jeho částečné úpravy a modifikace. Práce bude realizována na modelových vzorcích, aby bylo možné vyhodnocovat vlivy různých parametrů na proces odbourávání korozních vrstev. Dílčí úkoly jsou následující:

1. Seznamte se se současným stavem řešené problematiky
2. Nastudujte vlastnosti a diagnostiku plazmatu a základy analytických metod vhodných pro studium vrstev korozních produktů.
3. Připravte dostatečný počet bronzových vzorků s vrstvami korozních produktů vytvořenými v různém prostředí.
4. Prostudujte vlivy výkonu, střídy, složení směsi pracovních plynů atd. na proces odstraňování korozních produktů.

Termín odevzdání dizertační práce: 1.2.2019

Ing. Petra Miková
student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 3.12.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

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

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 nejrealističtějším, 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 a složení pracovního plynu.

Po aplikaci plazmatu byly vzorky analyzovány pomocí SEM – EDX a XRD.

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.

Klíčová slova: nízkoteplotní plazma, bronz, redukce korozních produktů, optická emisní spektroskopie, elektronová mikroskopie, rentgenová difrakční analýza.

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 and composition of working gas were studied.

After application of plasma, samples were analyzed by SEM – EDX and XRD.

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.

Key words: low temperature plasma, bronze, corrosion products reduction, optical emission spectroscopy, electron microscopy, XRD analysis.

MIKOVÁ, P. *Plazmochemické odstraňování korozních vrstev bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2019. 108 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.

.....

podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu své dizertační práce, panu doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., za cenné rady, ochotu a trpělivost při zpracování dizertační práce.

Déle bych chtěla poděkovat kolegyni Ing. Lucii Řádkové, Ph.D. za spolupráci během celého studia, Mgr. Radkovi Prikrylovi, Ph.D. a Karlu Štefkovi za pomoc při realizaci experimentální části, Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. a Ing. Drahomíře Janové za zpracování analýz.

Výzkum byl realizován díky programu „Program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI)“ a projektu DF11P01OVVOO4 „Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů“. Poskytovatelem bylo Ministerstvo kultury České republiky.

Obsah

1 ÚVOD.....	10
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	13
3 TEORETICKÁ ČÁST	18
3.1 Plazma.....	18
3.1.1 Rozdělení plazmatu	18
3.1.2 Redukční účinky plazmatu.....	19
3.1.3 Generování plazmatu	19
3.1.4 Plazmochemické ošetřování.....	20
3.1.5 Aparatura pro plazmochemické ošetřování	21
3.2 Použité analytické metody	22
3.2.1 Optická emisní spektroskopie.....	22
3.2.2 Měření teploty vzorku během plazmochemického ošetření.....	26
3.2.3 Elektronová mikroskopie.....	27
3.2.4 Rentgenová difrakční spektroskopie	30
3.3 Zkoumaný materiál - bronz.....	32
3.4 Degradace materiálu – koroze.....	33
3.4.1 Dělení koroze	33
3.4.2 Koroze bronzu.....	36
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	39
4.1 Příprava vzorků a vrstev korozních produktů	39
4.2 Vliv střídy na výsledky OES, rotační teplota a její nejistota	41
4.3 Vývoj vrstev korozních produktů	43
4.4 Měření teploty vzorku v závislosti na různých veličinách a na přítomnosti vrstvy korozních produktů.....	46
4.5 Vzorky s pískovou krustou	49
4.6 Směs argon – vodík.....	54
4.6.1 Výhody směsi argon – vodík.....	54
4.6.2 Poměr.....	54
4.6.3 Příprava vzorků.....	55
4.6.4 Podmínky opracování v plazmatu – omezení maximální teploty.....	56
4.6.5 Vzorky korodující v kompostu	57
4.6.6 Vzorky korodující v půdě.....	66
4.7 Reálný předmět	74
5 ZÁVĚR.....	81
6 POUŽITÁ LITERATURA.....	84
7 PŘÍLOHY	92
7.1 Obrázky doplňující dizertační práci	92
7.2 Tabulky doplňující dizertační práci	96

7.3	Abecedně řazený seznam nejčastěji používaných zkratk, symbolů a prvků	102
8	ODBORNÁ ČINNOST	104
8.1	Články v impaktovaných časopisech	104
8.2	Ostatní publikace.....	104
8.3	Účast na mezinárodních konferencích	107
8.4	Účast na tuzemských konferencích a seminářích	108
8.5	Stáž.....	108

1 ÚVOD

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 vyžívaných 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 nálezech je právě aplikace plazmatu.

Při ochraně kulturního dědictví je uplatňují 2 disciplíny, které bývají velmi často zaměňovány. Jedná se o konzervování (ne konzervaci) a restaurování (ne restauraci). Ve skutečnosti se jedná o dvě rozdílné disciplíny, které spolu ovšem úzce souvisejí. Konzervování omezuje negativní působení vnější atmosféry na povrch materiálu a zpomaluje znehodnocování kulturních památek či předmětů – artefaktů. Důsledkem by mělo být vytvoření vodotěsné, hydrofobní, chemicky stálé, pevné, pružné, kyslík nepropouštějící a souvislé ochranné vrstvy. Na rozdíl od konzervování je restaurování vždy vysoce kvalifikovaná činnost lidí s dovednostmi dosahujícími z řemeslného hlediska dovednosti přímého tvůrce, tedy člověka, který svými rukama dílo vytvořil. Restaurování uměleckých děl zvyšuje jejich hodnotu, neboť z poškozených předmětů a trosek vytváří srozumitelná díla a prodlužuje jejich životnost. Samozřejmě, že většinou není cílem obnova původního stavu, ale obnova užitné hodnoty nebo jen celistvosti, kdy předmět nese přiměřené stopy svého stáří. Je to obnova užitné hodnoty a srozumitelnosti pro nyní žijící i budoucí generace [2]. Tato dizertační práce vznikla na půdě FCH, VUT v Brně a je tedy zřejmé, že se zabývá metodou, která v konečném důsledku zjednoduší práci konzervátorů.

Klasickým postupem při konzervátorském zásahu jsou tyto kroky: mechanické čištění (pískování, využití ultrazvukové jehly), desalinace (odstranění iniciátorů koroze v destilované vodě, siřičitanu sodném), sušení, mechanické dočišťování a finální konzervace (aplikace tanátů, vosků). Finální rekonzervaci je vhodné opakovat po 1 roce, protože vosk stárne, ztrácí pružnost a vláčnost a tím i své bariérové vlastnosti [3]. Celý tento proces je náročný na čas (desalinace probíhá v řádech týdnů i měsíců) a obsluhu. A právě desalinaci společně s odstraněním koroze je možné zásadně urychlit aplikací plazmatu, přičemž lze i podstatně snížit aplikaci vysokých mechanických sil při čištění objektů. Při správné optimalizaci podmínek tedy může být metoda plazmochemického ošetření jedním z kroků konzervátorského zásahu [4].

Aby vůbec bylo možné konzervátorský zásah provádět, musí být k dispozici předmět, který podléhal degradaci – *korozí*. Dle normy [5] je koroze kovů definována jako „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“. Tato definice je platná pro velký počet možných kombinací (materiálů a korozních prostředí) a rozsah této práce je nedovoluje všechny obsáhnout. Ze zadání je patrné, že zkoumaným materiálem bude bronz. Jako korozní prostředí byla zvolena půda.

Hlavním dokumentem, který zajišťuje ochranu archeologického dědictví na území našeho kontinentu je tzv. Úmluva o ochraně archeologického dědictví Evropy [6], která byla podepsána 16.1.1992 ve Vallettě (Malta) a je někdy také nazývána Maltská konvence. Úmluvu podepsalo

20 evropských států a v platnost vstoupila 25.5.1995. V současnosti platí ve 44 zemích včetně České republiky (od 23.9.2000). „Cílem je ochraňovat archeologické dědictví jako zdroj evropské kolektivní paměti a jako nástroj historického a vědeckého studia. Za tímto účelem se za součásti archeologického dědictví považují veškeré pozůstatky a objekty a jakékoli jiné stopy po lidstvu z minulých období:

- jejichž uchování a studium umožňuje vysledovat vývoj historie lidstva a jeho vztah k přirozenému prostředí;
- jejichž jsou hlavními zdroji informací vykopávky nebo objevy a další metody výzkumu lidstva;
- které jsou situovány na jakémkoli místě, které spadá pod jurisdikci členů.

Do archeologického dědictví se zahrnují stavby, konstrukce, skupiny budov, zastavěná území, movité objekty, památky dalšího druhu a také jejich související prostředí nacházející se jak na souši, tak pod vodou“ [6, 7].

Ochranu kulturních památek upravuje Zákon č.20/1987 Sb., o státní památkové péči [8]. Podle tohoto zákona: „Stát chrání kulturní památky jako nedílnou součást kulturního dědictví lidu, svědectví jeho dějin, významného činitele životního prostředí a nenahraditelné bohatství státu. Účelem zákona je vytvořit všestranné podmínky pro další prohlubování politickoorganizačnické a kulturně výchovné funkce státu při péči o kulturní památky, o jejich zachování, zpřístupňování a vhodné využívání, aby se podílely na rozvoji kultury, umění, vědy a vzdělávání, formování tradic a vlastenectví, na estetické výchově pracujících a tím přispívaly k dalšímu rozvoji společnosti“ [8].

Za účelem ochrany kulturního dědictví a rozvoje výzkumu dnes existuje Program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI), jehož poskytovatelem je Ministerstvo kultury ČR. Hlavním cílem programu NAKI je přispět k tomu, aby veřejné prostředky investované do aplikovaného výzkumu a vývoje v oblasti národní a kulturní identity přinášely konkrétní ekonomický či jiný společenský přínos z jejich realizace [9].

V rámci programu NAKI vznikl projekt Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů (1.2.2011 - 31.12.2015). Poznatky plynoucí z této práce jsou součástí projektu NAKI.

Dizertační práce navazuje na bakalářskou a diplomovou práci. V bakalářské práci Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronz [10] bylo zkoumáno 7 bronzových vzorků, na kterých docházelo k tvorbě vrstvy korozních produktů v parách kyseliny chlorovodíkové. Vzorky byly následně ošetřeny ve vodíkovém plazmatu. Každý vzorek měl jiné podmínky ošetření: dodávaný výkon 50 – 300 W a režim generování plazmatu (kontinuální nebo pulzní se střídou 10 – 25 %). Průběh ošetření byl sledován pomocí OES, kdy byla zaznamenávána časová závislost vypočtené relativní intenzity OH radikálů. Ze spekter byla počítána rotační teplota. Navazující diplomová práce Redukce korozních vrstev na bronz pomocí vodíkového plazmatu [11] přinesla rozšíření v oblasti degradace vzorků o kyselinu sírovou, s čímž souvisí i větší počet vzorků – 28. Rozsah dodávaného výkonu zůstal stejný jako v bakalářské práci, ale změnila se škála střídání u pulzního režimu: 25 – 75 %. Zásadní veličinou pro měření se ukázala teplota vzorku během ošetření v plazmatu, která se začala měřit pomocí termočlánku zavedeného do vzorku. U vyšších dodávaných výkonů došlo uvnitř reaktoru k tvorbě tzv. zrcátek. Analýzy ukázaly, že dochází k uvolňování cínu z bronzových vzorků a jeho následnému deponování na stěny reaktoru.

K tomuto jevu dochází při bombardování povrchu vzorku aktivními částicemi z plazmatu. V místě dopadu aktivní částice totiž dochází na atomární úrovni ke krátkodobému zahřátí okolních atomů, což umožňuje odpařování kovu, v tomto případě cínu, i za teploty materiálu (v makroskopickém měřítku) podstatně nižší, než-li je teplota tání příslušného prvku. Tvorba zrcátek způsobovala komplikace při náročném čištění reaktoru po každém použití, protože vodivá vrstva bránila vnikání elektromagnetického pole do reaktoru a tím pádem výrazně snižovala účinnost generace plazmatu. Navíc daleko důležitějším následkem bylo zničení vzorku. Při výzkumu na uměle vytvořených vzorcích se s možností zničení počítá, ovšem u reálných artefaktů je tento fakt zcela nepřijatelný. Proto došlo k optimalizaci podmínek tak, aby hlavním faktorem byla právě teplota vzorku. Dalším rozdílem oproti bakalářské práci byla rozsáhlá analýza korozních vrstev před a po aplikaci plazmatu pomocí SEM s EDX analyzátozem tak, aby bylo možné vyhodnotit účinek metody. Monitorování procesu probíhalo pomocí OES.

Poznatky z předešlých prací tedy zásadně ovlivnily směr dizertační práce. Hlavní roli hrála teplota vzorku během experimentu. Po konzultaci s odborníky z TM (MCK) v Brně a na základě zkušeností byla jako „bezpečná“ teplota stanovena hodnota 120 °C. Dalším podstatným bodem zájmu byla reálnost korozního prostředí. Na tento fakt bylo pomýšleno již během magisterského studia a vznikla rozsáhlá skupina vzorků, které korodovaly v přirozeném prostředí. Byl pozměněn rozsah dodávaného výkonu na 100 – 400 W, protože 50 W se ukázalo jako málo efektivní. Také došlo k automatizaci řízení dodávaného výkonu, které se řídilo teplotní hranicí 120 °C. Při přiblížení k této hranici došlo k změně kontinuálního režimu na pulzní a postupně se začala zvyšovat hodnota střídy, takže bylo do reaktoru dodáváno méně energie a nedošlo k překročení bezpečné teploty vzorku. Monitorování procesu probíhalo pomocí optické emisní spektroskopie (OES) a teplotního čidla. K materiálové charakterizaci vzorků byly využity rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), energiově disperzní rentgenová analýza (EDX), rentgenová difrakční analýza (XRD). K původně využívanému čistému vodíku se přidala směs argon-vodík. Bylo testováno teplotní zatížení v závislosti na velikosti vzorku a přítomnosti inkrustačních vrstev. Všechny získané poznatky vedly k ošetření reálného artefaktu.

Dizertační práce je rozdělena do 8 hlavních částí, které na sebe logicky navazují. První část Úvod je zaměřena na výčet faktů a souvislostí, které vedly k potřebě vzniku této práce. Kapitola s názvem Současný stav dané problematiky je souhrnem nejzajímavějších článků, které byly k tomuto tématu publikovány. Teoretická část obsahuje poznatky, které byly potřeba k načerpání potřebných znalostí v dané oblasti. Nejrozsáhlejší kapitolou je Experimentální část, ve které jsou popsány postupy experimentů, jejich průběh, výsledky a komentáře. Závěr pak shrnuje to, co se povedlo nebo nepovedlo v předchozí kapitole a dává případně podněty pro další výzkum. Následují formální části (použitá literatura, přílohy, přehled odborné činnosti), které rozšiřují a doplňují kontext celé práce.

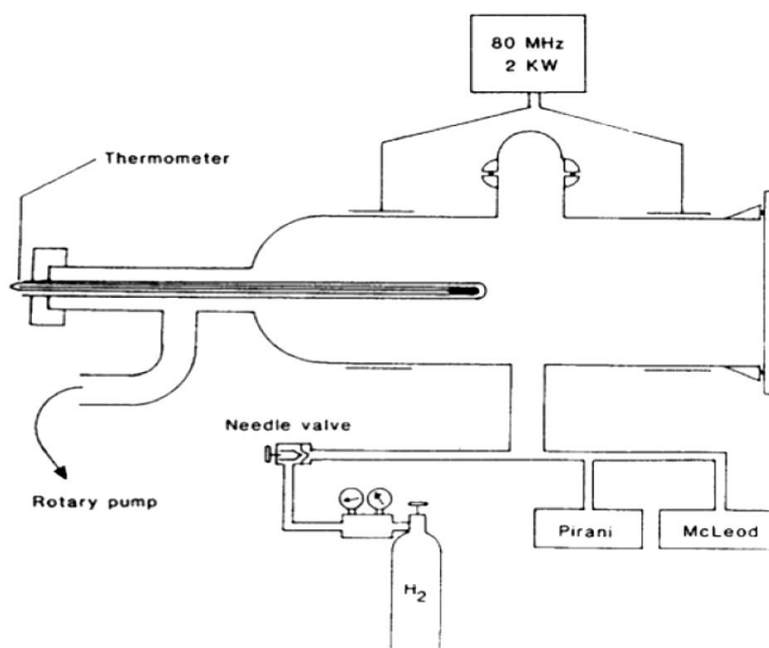
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V kapitole jsou shrnuty nejvýznamnější instituce a jejich výzkum, který byl nebo je zaměřen na aplikaci plazmatu na archeologické artefakty. Přehled je zpracován chronologicky, v tomto případě od nejstarších příspěvků.

První zmínky o aplikaci plazmatu na historické artefakty pocházejí z Velké Británie od V. D. Danielse, L. Hollanda a M. W. Pascoea, kteří v roce 1979 publikovali článek shrnující základní poznatky o této metodě. Pro svůj výzkum využili buzení plazmatu pomocí nízkofrekvenčního zdroje (50 Hz) střídavého napětí (do 2,5 kV) ve dvou různých konfiguracích elektrod. Jako pracovní plyny používali směs argonu s kyslíkem nebo vodíkem. Kyslíkové plazma se ukázalo jako vhodné pro odstraňování organických materiálů, zatímco pomocí vodíkového plazmatu docházelo k redukci korozních produktů na některých kovech. V článku je také věnována pozornost měření na aparatuře s vysokofrekvenčním (13,56 MHz) buzením plazmatu. Během těchto měření byl do reaktoru dodáván výkon 100 W, díky čemuž docházelo k zahřívání ošetřovaných předmětů. Autoři jako bezpečnější vyhodnotili konfiguraci aparatury s nízkofrekvenčním zdrojem [12].

O dva roky později V. D. Daniels publikuje článek [13], ve kterém popisuje využití nízkofrekvenčního zdroje (50 Hz) střídavého napětí k ošetření daguerrotypii, stříbrných destiček sloužících jako základ dobových fotografií.

Výzkum v této oblasti na sebe nenechal dlouho čekat. V letech 1985 – 1988 publikovala švýcarská skupina kolem profesora Stanislava Vepřeka články [14, 15, 16] o úspěšné aplikaci vysokofrekvenčně buzeného nízkotlakého plazmatu. V prvním článku [14] se jednalo o výboj v čistém vodíku, který by používán na železné artefakty. Na *Obrázku 1* je základní schéma aparatury, kterou používali pro své experimenty. V každém dalším článku docházelo k drobným úpravám, a to i napříč dalšími skupinami, které vycházely z tohoto výzkumu.



Obrázek 1: Aparatura dle S. Vepřeka [14].

Základem jejich aparatury se stal zvon z Pyrexu (vnitřní průměr 150 mm a délka 45 cm) se dvěma vodou chlazenými vnějšími elektrodami, ke kterým byl připojen vysokofrekvenční generátor (80 MHz, 2 kW). Vakuum v reaktoru zajišťovala rotační vývěva, díky níž bylo možné docílit lepšího vakua než 10^{-3} torr. Pracovním plynem byl již zmiňovaný vodík (čistota 99,999 obj.%), který byl do systému přiváděn přes jehlový ventil. Rtuťový teploměr, krytý železným plechem, monitoroval teplotu během experimentu. Ošetřované artefakty byly buď zavěšeny na tenkém železném drátu, nebo byly položeny na skleněné mřížce. Charakteristické podmínky experimentu:

- tlak v reaktoru 1 torr;
- průtok vodíku ~ 100 torr \cdot ml \cdot s $^{-1}$ (~ 8 sccm);
- teplota ošetřovaného železného předmětu 350 – 380 °C;
- doba ošetření 20 – 70 hodin (v závislosti na stavu předmětu).

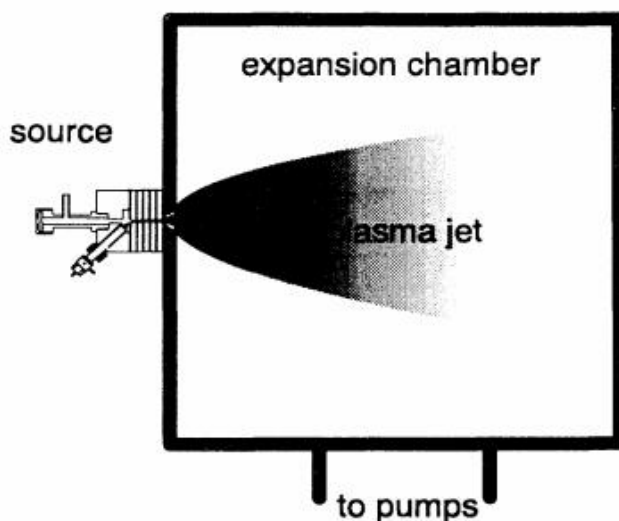
Výsledky výzkumu jsou rozděleny do dvou částí: modelové studie a ošetření reálných předmětů. V první části byly pro výzkum použity uměle připravené vzorky, na kterých se zkoumal vývoj korozních produktů a odstranění chloridových aniontů. K těmto účelům byly využity XPS, XRD, TGA a IC. Druhá část zkoumá efekt plazmochemického ošetření na konkrétní 3 předměty: římský klíč, část římských vah a římský stylus, používaný k psaní do vosku. Na obrázcích těchto předmětů před a po ošetření je patrný pozitivní účinek této metody. Závěr shledává aplikaci nízkotlakého vodíkového plazmatu jako účinnou metodu pro práci konzervátorů. Nejdůležitější výhodou, oproti klasickým metodám, je účinné odstranění chloridů a snadné odkrytí původního povrchu artefaktu [14].

Jak již bylo zmíněno výše, postupně docházelo ke změnám na plazmochemické aparatuře. V dalším článku švýcarské skupiny [15] se základem aparatury stal křemenný válec o průměru 10 cm a s délkou 35 cm. Na něj byly vně připevněny dvě měděné, vodou chlazené, elektrody (6 cm \times 15 cm). Energie byla do systému přiváděna z generátoru se stejnými parametry jako v článku [14]. Rtuťový teploměr, zakrytý železným plátem, měřil teplotu v reaktoru. Tlak během experimentu se pohyboval v rozmezí 0,3 – 2 torr (měřeno MC Leodovým manometrem a Piraniho měrkou) při průtoku vodíku v řádu desítek sccm. Do aparatury byl vodík přiváděn jehlovým ventilem. Výzkum opět probíhal na uměle vytvořených vzorcích i na reálných artefaktech a k analýzám přibyla ještě SEM.

Nejrozsáhlejším z trojice uvedených článků je [16], který shrnuje ošetření tisíců předmětů i z předchozích publikací. Jednalo se o železné, stříbrné a bronzové předměty pocházející ze 4. století př.n.l. – 19. století n.l.. V článku je popsána třetí aparatura, která byla zkonstruována s důrazem na bezpečnost. Jednalo se o zařízení, které mělo být provozováno v muzeích, kde platí přísná bezpečnostní pravidla. Práce s výbušnými plyny (vodík, methan) je potenciálním rizikem, a tak se tento fakt projevil v konstrukci aparatury (viz dále). Základem zařízení se tentokrát stal válec z Pyrexu (průměr 45 cm a délka 150 cm) což přineslo možnost ošetření výrazně větších předmětů, nebo jejich většího počtu, než tomu bylo u předchozích dvou zařízení. Je zde větší variabilita používaných plynů, k vodíku přibyl methan, dusík a argon. Tlak byl měřen kapacitní vakuovou měrkou Baratron. RF generátor (27 MHz, 4 kW) dodával do aparatury energii přes vnější, vodou chlazené, elektrody. Uprostřed válce se nacházel rtuťový teploměr měřící teplotu vzorku během experimentu. Teploměr byl pokryt stejným materiálem jako materiál předmětu, aby se zabránilo zkreslení měřené teploty a nedošlo tak k destrukci předmětu. Chod aparatury byl řízen

centrální elektronickou jednotkou. Ta ovládala speciální bezpečnostní ventily napojené na přívod plynů. V případě nehody nebo pochybení obsluhy, by tyto ventily uzavřely přívod plynu a zamezily by explozi. Dalším vylepšením, oproti předchozím aparaturám, se stala dvoustupňová rotační vývěva (VACOTEC/ Alcatel, 60 m³/h), chráněná pastí, prachovým filtrem a zpětnými ventily. Na výstupu pak byly ve speciální peci spáleny výbušné a toxické látky vznikající během experimentu. Autoři článku uvádějí, že aparatura byla v provozu téměř 24 hodin denně po dobu 2 let bez poruchy.

Další institucí, kde se zabývali aplikací plazmatu na artefakty, byla Technická univerzita v nizozemském Eindhovenu [17, 18, 19]. Ve svých pracích citují články prof. Vepřeka, ale jejich způsob generování plazmatu je odlišný. Jedná se o konfiguraci na *Obrázku 2*. Autoři rozdělují aparaturu na dvě základní části: zdroj a nízkotlaká komora. Zdrojem plazmatu je v tomto případě kaskádový oblouk, který se skládá ze tří wolframových katod na jedné straně a anodové desky na straně druhé. Mezi nimi se nachází osm vodou chlazených, elektricky izolovaných (PVC) a vakuově oddělených (O kroužky) měděných desek. Skrz tyto desky vede otvor (3 - 4 mm) a vytváří tak přibližně 50 mm dlouhý centrální kanál. Výboj se vytváří mezi katodou a anodou a dále je přes trysku z anody přiváděn do nízkotlaké komory, kde je umístěn držák se vzorkem. Nízký tlak v komoře zajišťovaly dvě rotační vývěvy. V průběhu experimentu docházelo k monitorování teploty, a to díky termočlátku připevněnému na povrchu předmětu. V tomto případě [18] byly k ošetření použity jak železné předměty, pocházející z vraku lodi, tak uměle připravené vzorky. Experimenty probíhaly 20 minut při celkovém průtoku směsi argon-vodík 3,5 l/min. Termočlánek naměřil teplotu 560 °C. Účinek metody byl vyhodnocován na základě analýz PIXE.

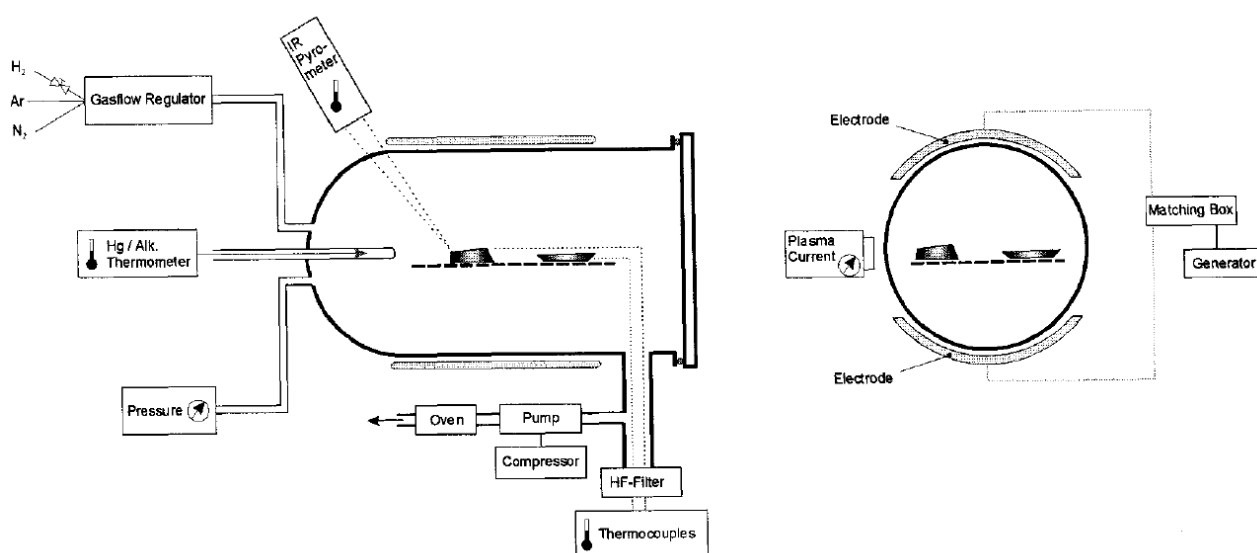


Obrázek 2: Schéma aparatury používané na Technické univerzitě v Eindhovenu [19].

Nyní se vrátíme zpět do Švýcarska, do Centra pro konzervování (spadající pod Švýcarské národní muzeum v Curychu), k autorce K. Schmidt-Ott. V prvním článku [20] shrnuje jednotlivé „etapy“ vývoje metody v rámci této instituce, a také zmiňuje problematiku vysokého teplotního zatížení železných artefaktů v průběhu plazmochemického ošetření. Je zde zmíněna teplota 120 °C, která by se mohla jevit jako vhodná pro to, aby na železných artefaktech nedocházelo k barevným a metalografickým změnám. Aby bylo možné lépe monitorovat teplotu, prošla

dosavadní aparatura mnoha vylepšeními – detailní popis je uveden v článkách [21, 22]. Jedná se o systém složený ze tří částí na měření teploty (Obrázek 3):

- rtuťový nebo alkoholový teploměr – je umístěn v reaktoru, ale od plazmatu nebo ošetřovaného předmětu ho dělí Pyrex, měří přibližnou teplotu předmětu;
- infračervený pyrometr – je umístěn vně reaktoru, zaměřen je na předmět a měří jeho absolutní povrchovou teplotu;
- termočlánek – je umístěn uvnitř reaktoru a je v přímém kontaktu se předmětem, a tak měří nejpřesněji teplotu předmětu.



Obrázek 3: Schéma aparatury dle Kathariny Schmidt-Ott s vylepšeným systémem monitorování teploty vzorku [22].

Měření odhalila značné odchylky jednotlivých systémů měření teploty. Nejvyšších hodnot dosahoval rtuťový resp. alkoholový teploměr, mezi zbylými dvěma systémy byly rozdíly zanedbatelné. Po vyhodnocení dat a závěrů dalších autorů [23 – 26], byla stanovena jako bezpečná teplota pro železné artefakty 120 °C, s průměrnou dobou ošetření 6 hodin. V dalších článkách [27, 28] je mimo železa testováno i stříbro. Navíc je k monitorování procesu použita OES, která pomohla k závěru, že čisté vodíkové plazma přináší lepší redukční účinky než plazma ve směsi argon – vodík. V důsledku toho může být snížena teplota ošetřovaného předmětu na hodnotu kolem 80 °C a nedochází k odprašování původního materiálu.

V Řecku, ve spolupráci vědců ze 3 institucí (Národní technická univerzita, Národní centrum pro vědecký výzkum a Demokritova univerzita v Thrákii), vznikly dvě publikace [29, 30], které se zabývají výzkumem v oblasti plazmochemické redukce. Výzkum v první publikaci je zaměřen na železné vzorky, zatímco v druhé publikaci je zkoumán bronz. Obě skupiny vycházely z poznatků prof. Vepřeka a z konstrukce jeho plazmochemické aparatury [16]. Odlišnosti se projevíly ve velikostech aparatur. Zatímco experimenty na železe probíhaly v reaktoru 130 cm dlouhém, experimenty na bronzu byly prováděny v menším, 46 cm dlouhém reaktoru. Tomu odpovídaly také velikosti elektrod (34 cm × 90 cm a 30 cm × 32 cm). Pro výzkum byly využity uměle připravené vzorky, v případě železa se jednalo i o reálné artefakty (tento fakt mohl hrát roli při výběru velikosti použité aparatury).

V České republice začal výzkum v devadesátých letech minulého století. Konkrétně v roce 1991 začala spolupráce mezi Švýcarským národním muzeem v Curychu (profesor Stanislav Vepřek), Národním muzeem v Praze a Středočeským muzeem v Roztokách u Prahy, a to v rámci projektu „Ochrana kulturního dědictví České republiky“. O pět let později byla v Roztokách instalována plazmochemická aparatura, kterou do provozu uvedli pracovníci ze Švýcarského národního muzea. Není proto divu, že se jednalo o zařízení, jehož základem byla skleněná trubice (délka 134 cm a průměr 40 cm), na který byl připojen přes dvě elektrody vysokofrekvenční generátor (27,12 MHz s výkonem 2,8 kW). Reakčním plynem byla směs vodíku a argonu. Maximální délka předmětu byla 1 m. Tlak v trubici se během provozu pohyboval kolem 0,4 torr [31]. Během prvních let se pracovníci Středočeského muzea zaměřili na opracování železných, stříbrných a cínových artefaktů, kde během konzervátorského zásahu využili aplikaci plazmatu [32]. V další publikaci [33] se zaměřili na vliv teploty a délky působení plazmatu. Zjistili, že, již dříve stanovená bezpečná teplota 150 °C, může být považovaná za vhodnou pro jakýkoliv železný artefakt, a to po dobu 5 hodin ošetření. Působení teplot nad 200 °C již bezpečné není a lze aplikovat pouze na železné nekalené artefakty s nízkým obsahem uhlíku.

V devadesátých letech minulého století začal výzkum také na Masarykově univerzitě v Brně. Obsáhlé shrnutí poznatků přináší článek [34] sepsaný Milošem Klímou a kolektivem autorů kolem profesora Jančí. V článku je zmíněná jak metoda vysokofrekvenčního nízkotlakého výboje, tak plazmová tužka, která je dále diskutována v článcích [35 – 37]. Další variantou je koróna, doutnavý výboj nebo dohasínání. Kromě těchto „suchých“ metod je možné využít i generování plazmatu v kapalině [34].

Další aparatura se nyní nachází v TM v Brně, konkrétně spadá pod MCK. Jedná se o zařízení podobné tomu, které sestrojil profesor Vepřek. Základem aparatury je recipient ze simaxového skla o průměru 40 cm a délce 150 cm. Oba konce recipientu jsou broušené a zaslepené kovovými víky. Jedno víko je pevné a obsahuje průchodky pro vakuový systém, měření teploty a tlaku. Druhé víko je otočné a kromě průchodek na přívod plynu a optické měření, slouží k přístupu do recipientu a tudíž manipulaci s ošetřovanými předměty. Z vnější části jsou připevněny dvě měděné elektrody (délka 100 cm). Zdrojem energie je RF generátor s maximálním výkonem 5 kW pracující na frekvenci 13,56 MHz. Pracovními plyny jsou argon a vodík [38]. Na tomto zařízení byly nejčastěji prováděny experimenty na železných vzorcích (reálných i uměle připravených) s cílem definovat nejlepší pracovní podmínky (teplota, poměr směsi plynů, tlak) a lépe pochopit změny během ošetření [39].

Posledním známým zařízením v ČR je aparatura na FCH, VUT v Brně. Na této aparatuře (detailní popis v kapitole 4.1.5) probíhala měření, jejichž výsledky jsou prezentovány v rámci Experimentální části této dizertační práce. V roce 2004 se začalo s konstruováním této aparatury a během několika let došlo k velkému množství vylepšení. Ta souvisela jednak s výzkumem (např. systémy na měření teploty ošetřovaných vzorků), ale také s usnadněním samotného měření. Za nejvýznamnější vylepšení v této oblasti lze považovat zavedení systému na monitorování průběhu experimentu, konkrétně se jedná o program A3 controller, jehož autorem je pan Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 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 [40], 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 [41]

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

3.1.1 Rozdělení plazmatu

Podle teploty můžeme plazma rozdělit na vysokoteplotní

$$(T_e \sim T_i \geq 10^7 \text{ K}); \quad (5)$$

a nízkoteplotní, které se dále dělí na izotermické

$$(T_e \sim T_i \sim T_N < 2 \cdot 10^4 \text{ K}); \quad (6)$$

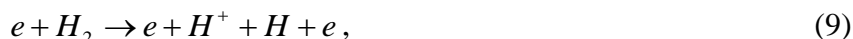
a neizotermické

$$(T_N \sim T_i \sim 300 \text{ K}, T_e \ll T_i; T_e \leq 10^5 \text{ K}), \quad (7)$$

kde T_i je teplota kladně nabitých částic, T_e je teplota elektronů a T_N je teplota neutrálních částic. Vysokoteplotní plazma je vysoce ionizované a vyskytuje se v hvězdách, při nukleárních výbuších nebo plazmové fúzi (TOKAMAK). Naproti tomu s nízkoteplotním plazmatem se můžeme setkat v laboratořích nebo průmyslových technologiích (doutnavý výboj, povrchový výboj, vysokofrekvenční výboj apod.). Stupeň ionizace je zde do 10 % [42].

3.1.2 Redukční účinky plazmatu

Ve vodíkovém plazmatu dochází ke srážkám elektronů urychlených vnějším elektrickým polem s molekulami vodíku, což vede zejména ke vzniku vodíkových radikálů, vodíkových kationtů, dalších elektronů a vibračně nebo elektronově excitovaných neutrálních molekul vodíku [43]:



Molekulární ionty i vodík v atomárním stavu jsou velmi reaktivní částice schopné napadat molekuly korozních produktů v povrchové vrstvě ošetřovaného předmětu. Neutrální excitované molekuly vykazují nižší reaktivitu než atomární vodík, jsou však přítomny ve vysoké koncentraci, a přispívají tím také k procesu degradace korozní vrstvy. Tyto srážky vedou i k zahřívání vzorku, čímž je celý redukční proces urychlován. V případě bronzu je teplota vzorku, vzhledem k nižší tepelné stabilitě slitiny, velmi důležitým parametrem pro optimalizaci procesu [43].

3.1.3 Generování plazmatu

Existují dva základní postupy, kterými je možné vytvořit plazma, a to zvýšením teploty nebo využitím elektrického výboje. V druhém případě je základním mechanismem vzniku elektrického výboje, a tedy i samotného plazmatu, interakce nabitých částic s elektrickým polem. Nabitě částice získávají od elektrického pole stejnou energii, která je transformována do jejich kinetické energie. Těžké částice, ionty, jsou urychlovány jen málo, lehké elektrony jsou urychlovány silně, a díky tomu mohou snadno interagovat s ostatními částicemi v prostředí. Pravděpodobnost jednotlivých typů interakcí je vyjádřena pomocí tzv. účinného průřezu. Při srážkách tak mohou elektrony ostatní částice ionizovat, excitovat nebo disociovat, jak je uvedeno v *Tabulkách 1 a 2*. Důsledkem těchto procesů je pak přítomnost různých druhů částic společně ve stejném objemu [44].

Tabulka 1: Přehled vybraných procesů mezi elektrony a těžkými částicemi [44].

zápis procesu	název procesu
$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$	excitace
$A^{*/m} \rightarrow A^+ + e^-$	spontánní ionizace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	indukovaná ionizace
$e^- + AB \rightarrow A^* + B + e^-$	disociace molekul
$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$	disociativní ionizace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^{**} + e^-$	postupná excitace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^+ + 2e^-$	postupná ionizace
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů
$e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$	odnímání elektronů
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace

Tabulka 2: Přehled vybraných procesů mezi těžkými částicemi [44].

zápis procesu	název procesu
$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní emise záření
$AB + h\nu \rightarrow AB^*$	absorpce záření
$AB^* \rightarrow AB$	spontánní deexcitace
$A^* + M \rightarrow A + M$	indukovaná deexcitace („quenching“)
$AB^* \rightarrow A + B$	spontánní disociace
$AB^* + h\nu \rightarrow A + B$	indukovaná disociace
$A + B \rightarrow AB^*$	rekombinace
$A + B + M \rightarrow AB^* + M$	třítělesová rekombinace
$A^* + B \rightarrow A + B^*$	přenos excitační energie
$A^* + B^* \rightarrow A + B^{**}$	„pooling“
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje

3.1.4 Plazmochemické ošetřování

Metoda plazmochemické redukce je založena na redukčních účincích nízkotlakého nízkoteplotního vysokofrekvenčně buzeného vodíkového plazmatu. Důsledkem aplikace plazmatu na zkorodovaný nálezev je ztráta kompaktnosti korozní vrstvy, jakožto následek redukce minerálů v ní obsažených [45].

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.

Výhody/nevýhody

Tak jako každá metoda má i plazmochemická redukce své výhody a nevýhody. Hlavní výhodou oproti klasickým metodám opracování archeologických nálezů je fakt, že ošetřovaný objekt nepřichází do styku s žádnými agresivními chemikáliemi, které by sice korozní produkty mohly odstranit, ale zároveň by mohly způsobit destrukci původního povrchu, popř. celého jeho objemu [46]. Tyto postupy se používaly v minulosti, kdy bylo snahou korozi úplně odstranit. Pokud se optimalizují podmínky celého procesu plazmochemické redukce, je možné ošetřovat více předmětů najednou, čímž se celý proces zrychlí, zlevní a může se stát masovějším.

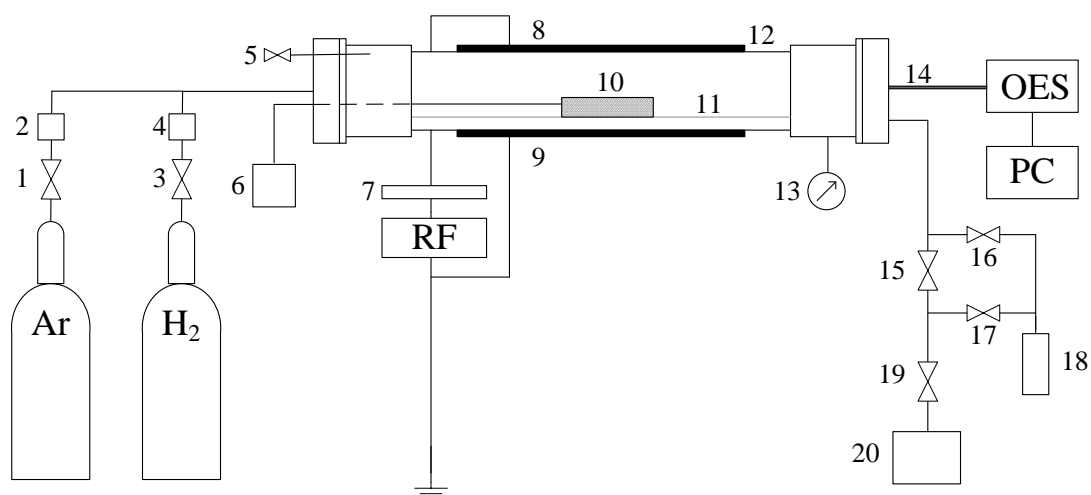
A právě cena aparatury je jednou, nikoliv však jedinou, z nevýhod této metody. Nejpodstatnější nevýhodou je zahřívání objektu během samotného opracování. Tento problém se týká zejména bronzu. Při dosažení vyšších teplot (nad 150 °C) byly v emisním spektru pozorovány čáry cínu a uvnitř reaktoru se objevila vrstva stříbité barvy. Fakt, že by bylo potřeba po každém takovém opracování reaktor složitě čistit je přípustný, ale destrukce původního materiálu je zcela nepřijatelná.

3.1.5 Aparatura pro plazmochemické ošetřování

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 [14 – 16].

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

Základním prvkem popisované aparatury (Obrázek 4) 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.



Obrázek 4: Schéma aparatury 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		

Válcovitý reaktor z křemenného skla (délka 90 cm, vnitřní průměr 10 cm) je z obou stran opatřen nerezovými přírubami. Přední přírubu lze demontovat a do otvoru se pomocí tyče vkládá skleněný držák se vzorkem. S druhou (zadní) přírubou se nemanipuluje. Je opatřena okénkem, ke kterému se přikládá optický kabel a slouží k monitorování probíhajících procesů pomocí OES viz níže. Na vzorek se pomocí minerální nitě připevňuje teplotní čidlo, jehož optický kabel je přes vakuovou průchodku v přírubě vyveden ven a napojen na řídicí jednotku a do PC. Díky teplotnímu čidlu je možné sledovat teploty vzorku. Přes vakuovou průchodku v zadní přírubě je k reaktoru napojen manometr, který měří tlak.

Aparatura je konstruována jako průtočná, do jednoho konce reaktoru je přiváděn pracovní plyn a na druhém konci je odčerpáván. Zdrojem pracovního plynu je tlaková nádoba (v případě směsi více tlakových nádob), z níž je plyn přes ventil a regulátor hmotnostního průtoku (BRONKHORST F-201CV-100-RAD-33V, EL-FLOW) dodáván do reaktoru. Objem reaktoru je vyčerpáván přes dvojici ventilů (elektromagnetický a kulový) rotační olejovou vývěvou VRO 05

(výrobce Lavat). Tlak uvnitř reaktoru je měřen manometrem typu kapacitron CRT 90 (výrobce Leybold Vacuum, maximální tlak 1333 Pa). Pracovní plyn v reaktoru vytváří po dodání energie plazma, reaguje s povrchem vzorku a je odsáván rotační olejovou vývěvou ven z reaktoru. Armatura reaktoru je opatřena ventilem, s jehož pomocí je možné zavzdušnění po dokončení experimentu.

Energie je do aparatury dodávána z vysokofrekvenčního RF generátoru (Dressler, CESAR 136), který je přes impedanční jednotku spojen s horní vnější měděnou elektrodou (40×14 cm). Totožná elektroda je umístěna na spodní straně reaktoru a je uzemněná. Generátor pracuje na frekvenci 13,54 MHz a maximálním dodávaným výkonu 1000 W. Impedanční přizpůsobení zdroje (výstupní impedance 50Ω) a plazmatu (impedance je závislá na podmínkách) je řešeno automatickým přizpůsobovacím členem složeným z cívky s proměnnou indukčností a nastavitelných deskových kondenzátorů.

Během každého experimentu je možné snímat emisní spektra. Signál je z reaktoru optickým vláknem veden do optického emisního spektrometru (OceanOptics HR4000, mřížka 2400 čar/mm, CCD detektorem, rozsah vlnových délek 250 – 345 nm.). Ten je napojen na PC a je ovládán pomocí programu SpectraSuite. Z emisního spektra je pak možné v Excelu vyhodnotit lichoběžníkovou metodou (počítání plochy pod spektrem OH) relativní intenzitu OH radikálů. Časová závislost relativní intenzity OH radikálů souvisí se snížením množství kyslíku ve vrstvě korozních produktů a tím reflektuje její odbourávání.

Proces plazmochemického ošetření je řízen pomocí programu A3 controller. V současnosti je přes A3 controller možné nastavovat dodávaný výkon, střidu při pulzním režimu, maximální možnou dosažitelnou teplotu vzorku, poměr a průtok plynů pracovní směsi.

Aby se zabránilo rušení jiných zařízení v laboratoři, je tato aparatura opatřena uzemněnou Faradayovou klecí (reaktor je obalen kovovou sítí s velikostí ok $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$).

Jsou možné dva režimy generování plazmatu, a sice kontinuální a pulzní. Frekvence opakování pulzu byla nastavena na 1 kHz, doba 1 cyklu je tedy 1 ms. U pulzního režimu hraje důležitou roli střída. Pokud je plazma zapnuté po celou dobu experimentu, jedná se o kontinuální režim generování. V případě pulzního režimu dochází k vypínání podle zvolené střídavy. V praxi to znamená, že pokud zvolíme pulzní režim se střídou 25 %, pak je výboj během jednoho pulzu 0,25 ms aktivní a 0,75 ms neaktivní.

3.2 Použité analytické metody

Existuje celá řada metod, které lze využít při diagnostice plazmochemického ošetření. Analytické metody použité v této dizertační práci lze obecně rozdělit na dvě skupiny:

1. metody použité k monitorování průběhu plazmochemického ošetření;
2. metody vyhodnocující efekt tohoto ošetření.

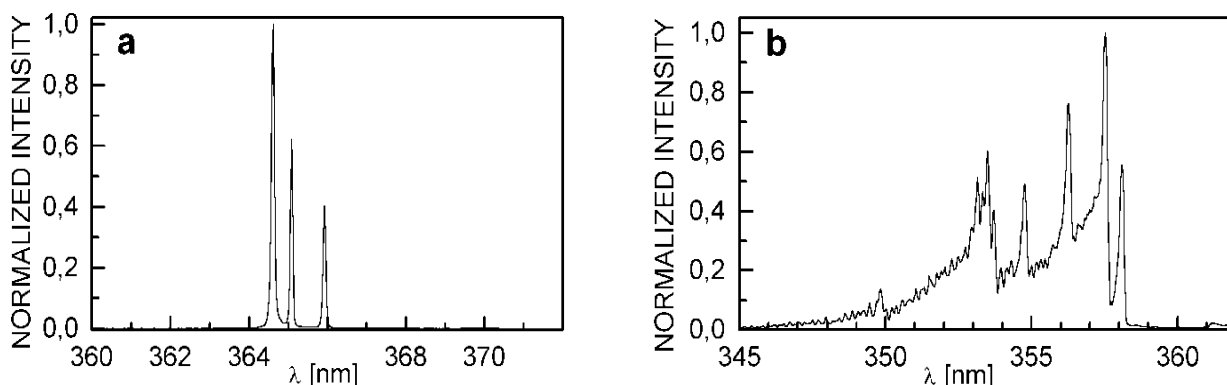
První skupinu reprezentuje OES a měření teplotního zatížení vzorku. Druhá skupina je zastoupená SEM – EDX (porovnávání změn v morfologii a v prvkovém složení před a po plazmochemickém ošetření) a XRD (informace o konkrétních sloučeninách ve vrstvě korozních produktů).

3.2.1 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, proto se jí budeme nadále zabývat.

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). Kromě složení můžeme stanovit i další veličiny: z atomového emisního spektra (*Obrázek 5*, vlevo) určujeme teplotu neutrálního plynu, teplotu elektronů a koncentraci elektronů. Pomocí molekulového emisního spektra (*Obrázek 5*, vpravo) lze spočítat rotační a vibrační teplotu [47,48].



Obrázek 5: Příklad atomového (vlevo, spektrum rtuť) a molekulového emisního (vpravo, spektrum dusík) spektra [47].

Intenzita spektrální čáry [47]

Intenzita jednotlivé rotační čáry v molekulovém spektru je vyjádřena vztahem

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = N_{n',v',J'} \cdot h \cdot c \cdot \nu \cdot A_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} \quad (12)$$

kde $N_{n',v',J'}$ je populace na rotační hladině J' vibračního stavu v' elektronového stavu n' , h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, ν je vlnčet dané rotační čáry a $A_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je pravděpodobnost daného spontánního přechodu. Tento koeficient lze dále vyjádřit jako

$$A_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = \frac{64\pi^2\nu^3}{3h} \frac{\sum |R_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}|^2}{g_{J'}}, \quad (13)$$

kde $R_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$ je příslušný element matice přechodu a $g_{J'}$ je stupeň degenerace horní hladiny. Dále lze ještě rozepsat

$$\sum |R_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}|^2 = |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{v',v''}|^2 \cdot S_{J',J''} \quad (14)$$

kde $S_{J',J''}$ je tzv. síla čáry (line strength) a zbývající dva členy značí maticové elementy pro čistě elektronový, resp. čistě vibrační přechod. Pro výpočet síly čáry existují konkrétní vztahy podle typu přechodu (singlet, dublet, ... i podle změny Λ) [47].

Rovněž lze populaci v případě izotermického plazmatu (oblouk, některé typy doutnavého výboje) rozepsat, neboť za těchto podmínek můžeme předpokládat Boltzmannovské rozdělení energií

$$N_{n',v',J'} = \frac{N}{Q} \cdot (2 - \delta_{0\Lambda'}) \cdot (2J' + 1) \cdot e^{-\frac{T_n + G_v + F_J hc}{kT}} \quad (15)$$

V tomto výrazu N značí celkový počet molekul, Q je tzv. partiční funkce, $\delta_{0\Lambda} = 1$ pro $\Lambda = 0$, jinak $\delta_{0\Lambda} = 0$ (důsledek tzv. Λ rozštěpení), k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. Energii horní hladiny lze pak dopočítat podle vztahů

$$\begin{aligned} E_{nvs} &= T_e + hc\omega_c \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e x_e^2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots + E_v(J) \\ E_v(J) &= \left(B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots\right) hcJ(J+1) - \left(D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots\right) hcJ(J+1)^2 \end{aligned} \quad (16)$$

Až na v a J jsou všechny výrazy konstanty, které lze pro různé stavy najít v tabulkách nebo v odborné literatuře. Ostatní veličiny mají obvyklý význam [47].

Z výše provedeného rozboru je tedy vidět, že z intenzity spektrální čáry lze určit teplotu. V praxi rozlišujeme dva různé případy, a to teplotu rotační a teplotu vibrační, které odpovídají rozdělení rotačních, resp. vibračních stavů. V experimentu byla počítána pouze rotační teplota, proto si v dalším odstavci uvedeme princip jejího výpočtu. Výpočet vibrační teploty lze nalézt v literatuře [47].

Stanovení rotační teploty [47]

Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustavení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů (pohybuje se v řádu ps) rotační teplota často v podstatě odpovídá teplotě neutrálního plynu. Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat podle Boltzmannova rozdělení

$$N(J) \sim e^{-\frac{F_J hc}{kT_R}} \quad (17)$$

Celkový počet molekul nabuzených do rotačního stavu J pak v prvním přiblížení ($F_J = B J(J+1)$) bude

$$N(J) \sim N \cdot \frac{e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}}}{1 + 3e^{-\frac{2Bhc}{kT_R}} + 5e^{-\frac{6Bhc}{kT_R}} + \dots} = N \frac{hcb}{kT_R} \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}} \quad (18)$$

Zde jsme ve výpočtu nahradili sumu ve jmenovateli integrálem přes J od 0 do ∞ . Intenzita rotační čáry je tedy popsána vztahem

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = C \cdot |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{v',v''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)}{kT_R}} \quad (19)$$

kde C je konstanta stejná pro všechny rotační čáry v dané větvi při dané teplotě, T_R značí rotační teplotu. Ostatní veličiny mají též význam jako v předchozím textu. Zlogaritmováním uvedené závislosti pak dostaneme rovnici

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{S_{J',J''}} = -\frac{hcB'J(J+1)}{kT_R} + \text{const.} \quad (20)$$

Vyneseme-li tuto závislost do grafu jako funkci $J(J+1)$, měli bychom dostat přímku (tzv. pyrometrická přímka), z jejíž směrnice lze snadno určit rotační teplotu [47].

V praxi běžně užíváme nejjednodušší formu vyjádření faktoru $S_{J',J''}$, kdy používáme výraz pro Hundův typ b v případě singletového přechodu pro $A = \Delta A = 0$. V tomto případě $S_{J',J''} = J'+1$ pro R-větev a $S_{J',J''} = J'$ pro P-větev. Pak tedy stačí ze změřených intenzit sestavit graf závislosti $\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{J'+1}$, pro R-větev na $J'(J'+1)$. Směrnici této závislosti označme K . Pak

$$T_R = -\frac{hcB'_v}{Kk}. \quad (21)$$

Složitější situace nastává v případě multiplétů, které jsou zobrazeny jako ne příliš ostré singletové čáry. V tomto případě buď použijeme předchozí postup, který striktně platí pouze pro singlety, a nebo můžeme využít poznatku, že $\sum_{J'} S_{J',J''} = 2J+1$. Pak lze psát:

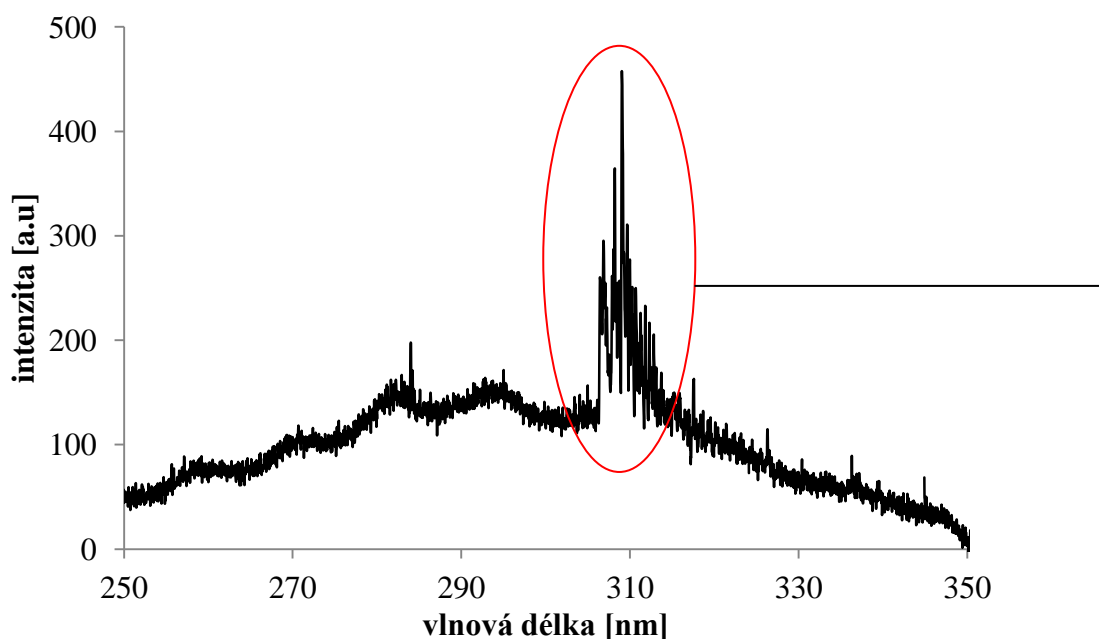
$$\ln \sum \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{2J'+1} = -\frac{hcF_{J'}}{kT_R} + \text{const.} \quad (22)$$

Lze také počítat rotační teplotu z jednotlivých komponent multiplétu, ale k tomu je třeba mít spektrum s dostatečným rozlišením a mít k dispozici i potřebné faktory $S_{J',J''}$. V praxi se tento postup příliš často nepoužívá [47].

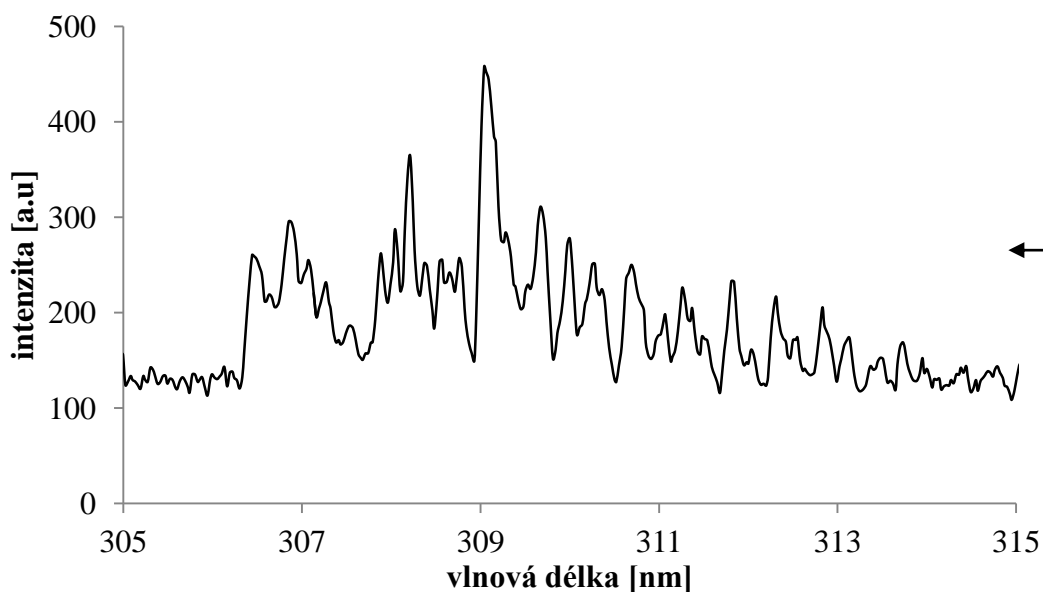
OH radikál

V plazmatu je během experimentu vytvářen reaktivní atomární vodík, který při interakci s kyslíkem z korozní vrstvy vytváří OH radikál. Na *Obrázku 6* je příklad naměřeného spektra v rozmezí vlnových délek (λ) 250 – 350 nm. OH má nejvýznamnější molekulový pás v rozmezí od 305 nm do 315 nm (detail je na *Obrázku 7*) a je vyhodnocována časová závislost jeho relativní intenzity

$$\int_{305}^{315} I = I_{\text{rel}}(\text{OH}) = f(t). \quad (23)$$



Obrázek 6: Příklad změřeného spektra OH radikálu v rozsahu od 250 do 350 nm.



Obrázek 7: Část spektra OH radikálu, ze kterého je určována jeho relativní intenzita.

3.2.2 Měření teploty vzorku během plazmochemického ošetření

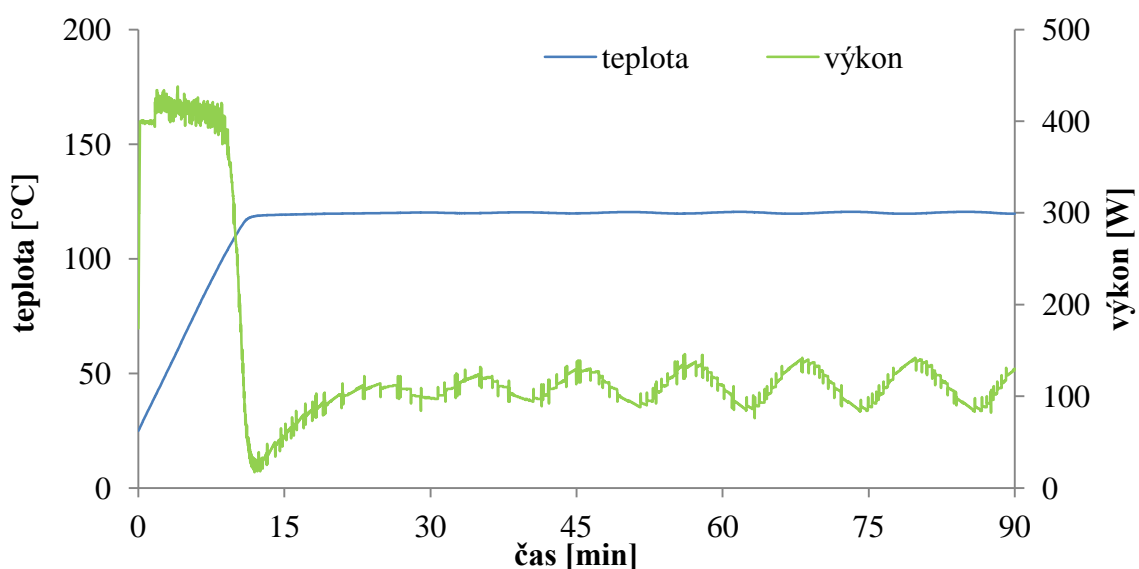
Teplota předmětu během ošetření v plazmatu je důležitým parametrem, protože při překročení bezpečné teploty může dojít k metalografickým změnám. Tím by u reálných artefaktů mohlo dojít ke zničení informace o způsobu výroby a zpracování. Po vyhodnocení výsledků jiných autorů a konzultaci s odborníky z TM v Brně (MCK) jsme jako bezpečnou teplotu pro bronzové vzorky zvolili 120 °C. Dalším aspektem byl fakt, že už během zkušebních měření docházelo při vyšších teplotách k odcínování bronzových vzorků a tvorbě tzv. zrcátek (*Obrázek 8*) - tenkých cínových vrstev na držák vzorku a na vnitřní stěny aparatury během experimentů. Bylo velmi obtížné tyto vrstvy odstranit, ale podstatnější bylo znehodnocení vzorků.



Obrázek 8: Zrcátko – cínová vrstva deponovaná na držák během experimentu.

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 termočlánku). Teplotní čidlo je značně křehké, takže je potřeba dávat pozor při manipulaci. Další nevýhodou je jeho vysoká cena.

V již dříve zmiňovaném, programu A3 controller je možné nastavit automatickou regulaci dodávaného výkonu pomocí střídavy a zamezit tak překročení stanovené bezpečné teploty. Průběh takto regulované teploty je v grafu na *Obrázku 9*.



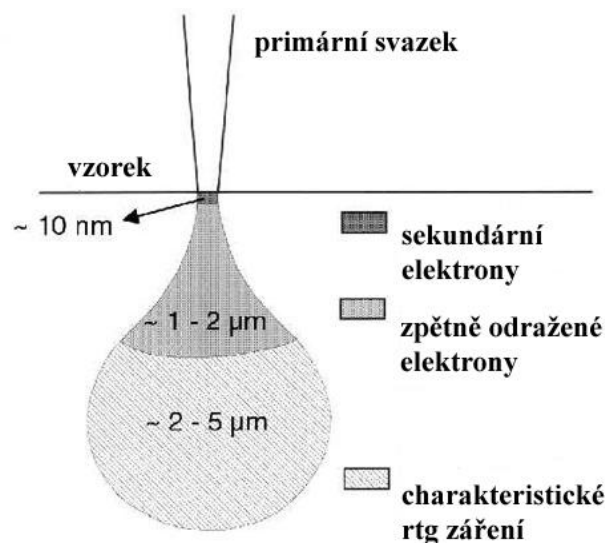
Obrázek 9: Časová závislost dodávaného výkonu a teplota vzorku během experimentu.

3.2.3 Elektronová mikroskopie

Obecně lze elektronovou mikroskopii dělit na transmisní (prozařovací, TEM) a rastrovací (SEM) mikroskopii. Náš výzkum využívá SEM, proto se dále budeme zabývat pouze touto částí.

Rastrovací elektronový mikroskop je složité zařízení skládající se z několika hlavních částí: tubusu (zdroj elektronů, optická soustava, rastrovací systém), komora se vzorkem, detektory a vakuový systém. SEM je neinvazivní metoda, jejímž principem je interakce elektronů s povrchem zkoumaného vzorku. Výsledkem této interakce jsou signály, které mohou být detekovány celou řadou analyzátorů. Zpracované signály nám poskytují informaci o morfologii povrchu vzorku, jeho složení, elektrické vodivosti, chemické vazbě popř. krystalografii. Pro své široké možnosti využití je rastrovací elektronová mikroskopie velmi rozšířenou metodou, jak proniknout do tajů mikrosvěta.

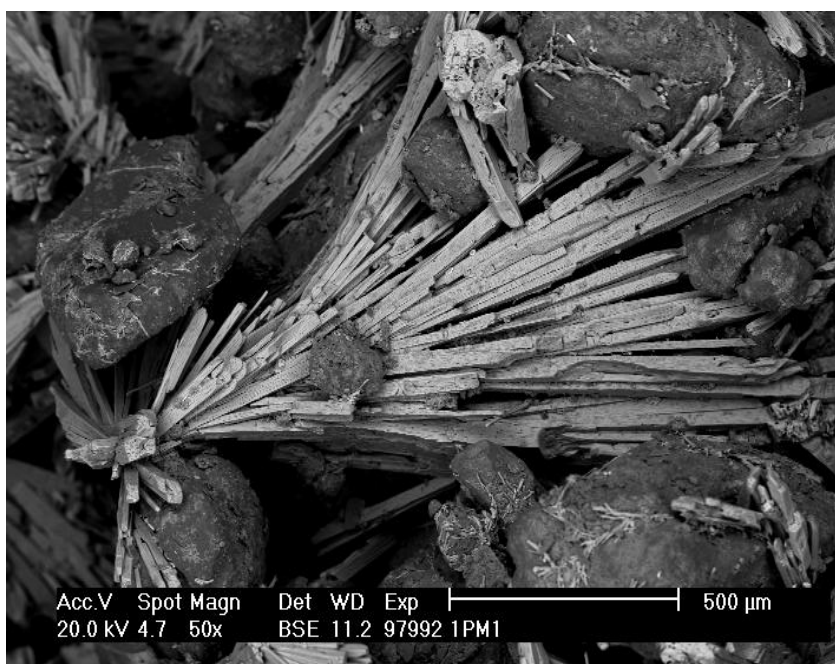
Využití elektronů, oproti fotonům ve světelné mikroskopii, je výhodné kvůli jejich kratší vlnové délce. Právě na vlnové délce totiž také závisí rozlišovací schopnost mikroskopu, která umožní dosáhnout lepší efektívni zvětšení. Zdrojem elektronů jsou katody (termoemisioní, Schottkyho, autoemisioní) umístěné v horní části tubusu. Emitované elektrony jsou vedeny k povrchu vzorku a na své cestě jsou nejprve urychleny směrem k anodě a poté zaostřeny soustavou elektromagnetických čoček do co nejmenší stopy. Pohyb primárního elektronového svazku po celém vybraném zorném poli na vzorku zajišťuje rastrovací systém umístěný v tubusu nad finální objektivovou čočkou. Po dopadu primárního elektronového svazku na povrch vzorku dochází k interakci elektronů s látkou a generaci celé řady signálů: sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, Augerovy elektrony, charakteristické RTG záření. *Obrázek 10* zobrazuje hloubku, ze které jsou generovány nejvýznamnější z nich (pro náš výzkum). Každý druh signálu nese specifickou informaci a je snímám speciálním detektorem. V celém mikroskopu je zajištěno vysoké vakuum.



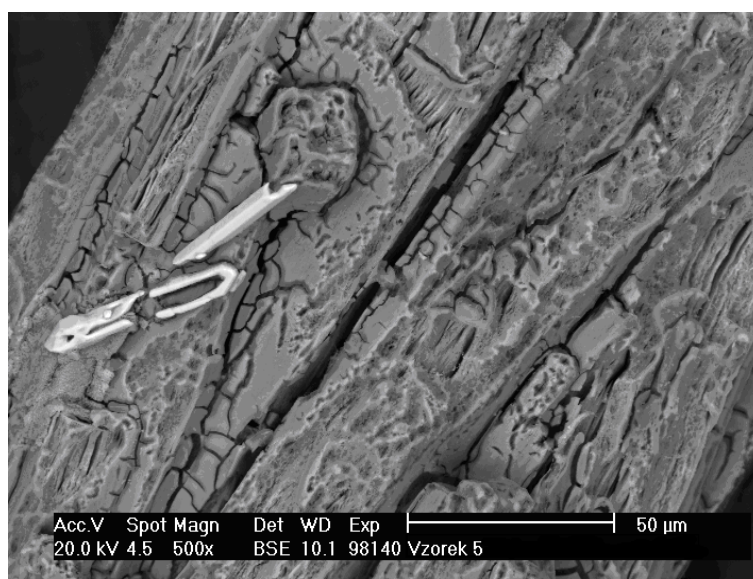
Obrázek 10: Interakční objem s naznačenou hloubkou [49].

1.1.1.1 SEM

Detekci elektronů (sekundárních nebo zpětně odražených) získáváme informaci o tom, jak vypadá povrch vzorku – topografie. Na *Obrázku 11* je vidět korozní produkt na bronz, zatímco na *Obrázku 12* jsou v levé části vidět dvě částice – olovo (identifikace podle EDX spektra, *Obrázek 13*).



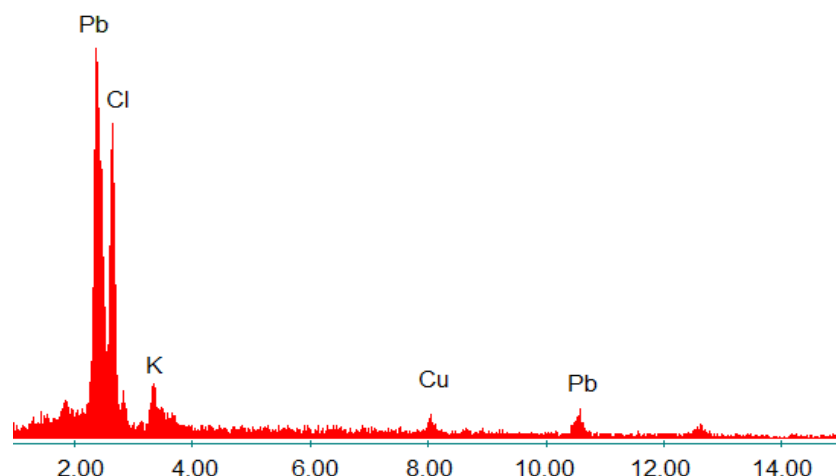
Obrázek 11: Detail korozní vrstvy bronzu. Obrázek pořízen na EM Philips XL 30 při 20 keV, Ing. Drahomíra Janová (FSI, VUT v Brně).



Obrázek 12: Detail dvou částic (v levé části), podle EDX analýzy (Obrázek 15, Tabulka 5) se jedná o olovo. Obrázek pořízen na EM Philips XL 30 při 20 keV, Ing. Drahomíra Janová (FSI, VUT v Brně).

1.1.1.2 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 (Obrázek 13 a Tabulka 3).



Obrázek 13: EDX spektrum světlé částice z Obrázku 14. Měření provedla Ing. Drahomíra Janová (FSI, VUT v Brně).

Tabulka 3: Kvantitativní výsledky EDX analýzy ke spektru na Obrázku 13 pořízené totožným způsobem.

prvek	hmotnostní %	atomová %
Cl	25,6	59,8
K	3,9	8,2
Cu	4,2	5,4
Pb	66,4	26,5

Pokud chceme zjistit také přesné prostorové rozložení prvků v zorném poli, můžeme u analyzátoru použít funkci mapování. Zvolená plocha je rastrována několikrát za sebou a z každého jejího bodu je potom sbíráno spektrum. Průměrováním spekter vzniká prvková mapa vzorku. Mapování je však časově velmi náročné (kvalitní mapování oblasti o rozměrech v řádu stovek mikrometrů může trvat i několik hodin).

3.2.4 Rentgenová difrakční spektroskopie

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 [50]. Vývoj XRD začal přibližně před sto lety [51] a dnes patří mezi standardní metody sloužící k analýze struktury pevných látek.

Pomocí XRD lze zkoumat kvantitu i kvalitu krystalických látek, identifikovat textury, určovat velikosti krystalků v polykrystalických materiálech, měřit vložené a zbytkové napětí, určovat orientaci monokrystalů a zkoumat jejich kvalitu, stanovovat struktury krystalických fází [52]. Pro náš výzkum se omezíme na identifikaci krystalických látek.

Metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném (bezfotonovém) rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D

prostoru. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně stanovit krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu [50].

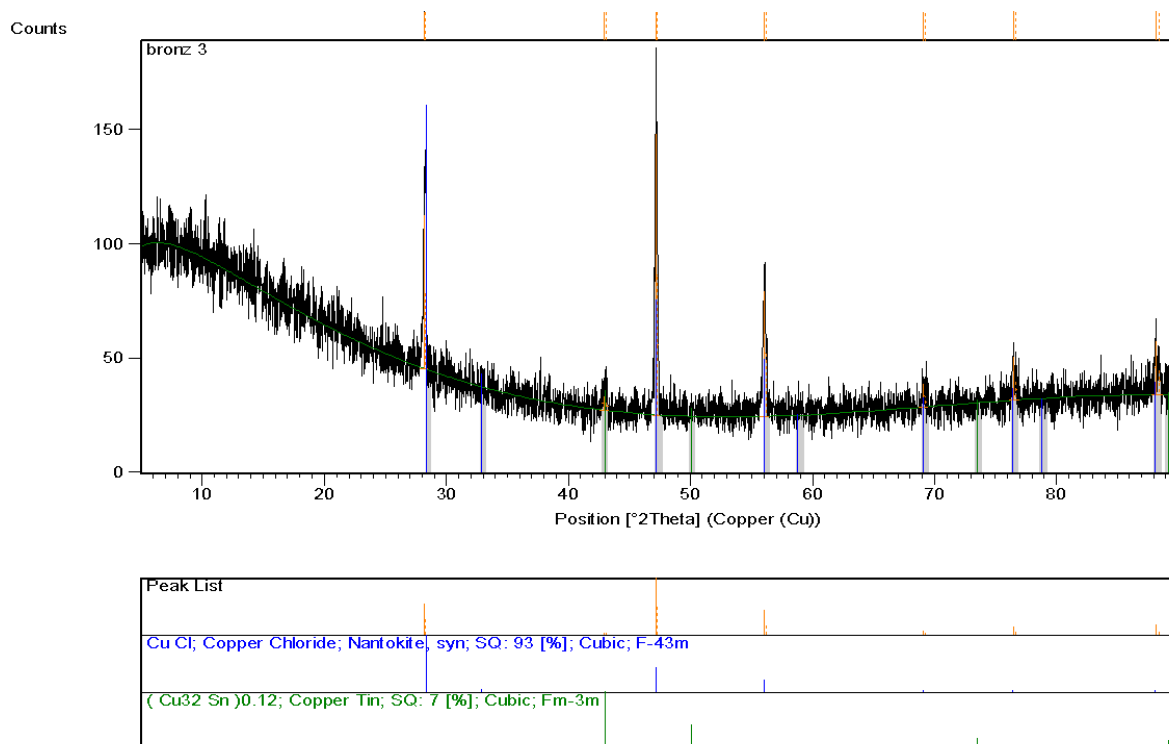
Důvodů pro neochabující zájem o RTG difrakci, i v době objevů a rozvoje dalších metod pro charakterizaci materiálů, je hned několik. Tato metoda je experimentálně poměrně jednoduchá a především informačně bohatá. Poskytuje parametry globální, tj. z poměrně velkého objemu zkoumaného materiálu. Příprava vzorku většinou nečiní problémy a především nezanáší do vzorku mikrostrukturní změny.

Rentgenové záření je elektromagnetické vlnění s $\lambda \cong 0,01$ až 10 nm. Toto záření vzniká po dopadu termálně emitovaných a urychlených elektronů na kovový materiál (molybden, měď, kobalt). Ze vzniklého záření poskytujícího vícečárové spektrum se filtrací vybírá jedna čára. Takto monochromatizované záření podléhá po dopadu na krystal dvěma vlivům: absorpci (která není pro účely krystalografie žádoucí) a difrakci na elektronech hmotné báze. Difrakce je vyvolána periodicky se opakujícím rozložením hmotné báze ve vzdálenostech srovnatelných s vlnovou délkou záření. Difrakční úhel θ je dán Braggovým vztahem

$$n\lambda = 2d \sin \theta , \quad (24)$$

kde n je řád difrakce, λ je vlnová délka daného RTG záření a d je vzdálenost mezi rovinami v prostorové mřížce. Rentgenovou difrakcí lze tedy poměrně přesně stanovit časově průměrné polohy atomů v molekule měřené látky [52].

Výsledkem měření je tzv. difraktogram (Obrázek 14), který je specifický pro každou látku. Tento difraktogram odhalil přítomnost dvou složek: kromě původního materiálu vzorku (bronzu) se jednalo o nantokit, což je sloučenina vzniklá degradací bronzu.

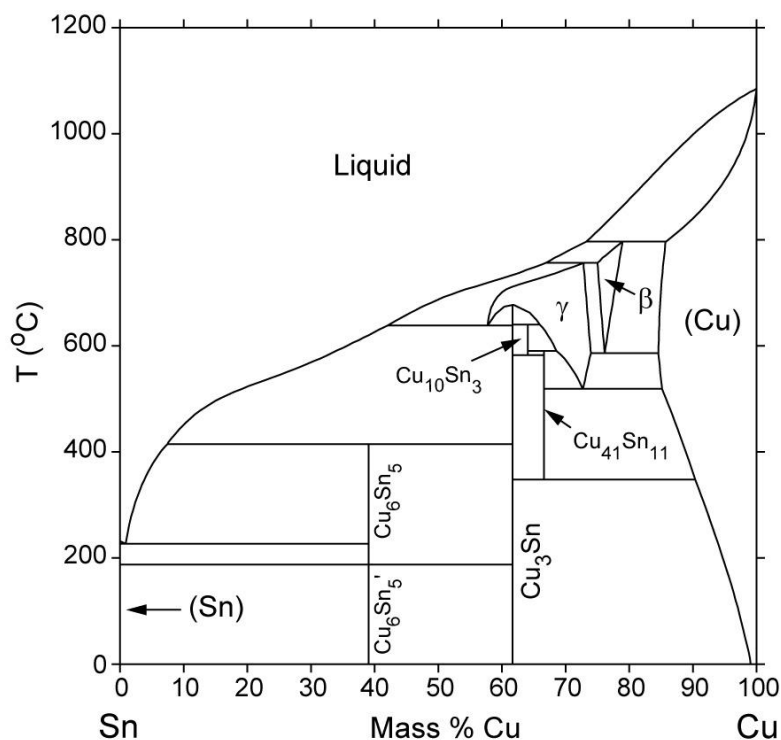


Obrázek 14: Příklad změřeného a identifikovaného difraktogramu, který znázorňuje dvě složky korozní vrstvy bronzu, Ing. Jiří Másilko, Ph.D. (FCH, VUT v Brně).

3.3 Zkoumaný materiál - bronz

Jako bronz obecně označujeme slitinu na bázi mědi a cínu. Cínovým bronzem pak nazýváme slitinu, ve které je obsah těchto dvou prvků větší nebo roven 99,3 %. Je-li cín nahrazen některým dalším kovem, dostává bronz název právě podle tohoto prvku (např. hliníkový bronz, berylliový bronz apod.) [53]. Některé cínové bronzy se označovaly podle způsobu použití jako dělovina (10 % cínu), zvonovina neboli zvonová spěš (20 % cínu) a zrcadlovina (30 % cínu) [54]. 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 [55].

Binární digram systému měď-cín (Obrázek 15) podává kvalitativní i kvantitativní popis fází, které jsou v rovnováze v závislosti na teplotě a poměru složek (při zanedbání změn objemu a tlaku-předpokladem je izochoricko-izobarický děj) [56].



Obrázek 15: Binární diagram obecného systému Cu-Sn [57].

Jedná se o komplikovaný diagram, zejména při obsahu 20 až 40 hm. % cínu. V tuhém stavu je rozpustnost cínu v mědi omezena. Největší je při teplotě 520 °C a to cca 16 hm. %. S klesající teplotou pak klesá tak, že při laboratorní teplotě je zanedbatelná. Podle rovnovážného diagramu se s klesající teplotou z tuhého roztoku vylučují intermetalické fáze. Technické slitiny ovšem krystalizují jinak, než odpovídá rovnovážnému diagramu. Malá difúzní rychlost cínu způsobuje, že jako homogenní tuhý roztok α tuhnou pouze slitiny s obsahem cínu do cca 7 %. Stav tuhého roztoku neovlivní ani ochlazení na teplotu okolí, neboť k vyloučení fází pro malou difúzní rychlost cínu rovněž nedojde. Při vyšších obsazích cínu se ve struktuře objevuje eutektoidní složka, která je tvrdá a křehká. Eutektoid se vyskytuje na hranicích dendritů tuhého roztoku α . Široký interval tuhnutí bronzu způsobuje výskyt silného dendritického odmíšení. S tím souvisí také to, že křehkého eutektoidu je ve struktuře tím více, čím vyšší je rychlost tuhnutí slitiny. U slitin

s obsahem cínu do cca 10 % lze eutektoidní složku odstranit dlouhodobým žiháním při teplotě 500 °C [53].

Se strukturou úzce souvisí vlastnosti jednotlivých slitin. Tažnost se do cca 8 % cínu mírně zvyšuje s jeho rostoucím obsahem. Jakmile se však ve struktuře objeví eutektoid, tažnost rychle klesá. Naproti tomu pevnost roste až do obsahu cínu cca 20 %, kde dosahuje svého maxima kolem 400 MPa, s dále rostoucím množstvím cínu, a tudíž i křehké fáze, pevnost klesá [53].

3.4 Degradace materiálu – koroze

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“ [58].

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 hnačí silou korozního napadení kovového materiálu [59].

Specifickým druhem koroze je koroze železa nazývaná „*rez*“.

3.4.1 Dělení koroze

Na vzniku a rozvoji korozního napadení se podílejí nejrůznější faktory a jejich kombinace. Podle určitých zákonitostí je můžeme rozdělit do tří základních skupin:

- podle mechanismu vzniku (fyzikální, chemická, elektrochemická);
- podle korozního prostředí (atmosférická, vodní, půdní);
- podle rozsahu a tvaru korozních produktů (rovnoměrná, nerovnoměrná, bodová, důlková, mezikrystalová, transkrystalová, lamelární, selektivní).

Mechanismus vzniku

Koroze fyzikální zahrnuje takové děje, při kterých je materiál vystaven různým silám a tlakům (vnější i vnitřní), díky tomu dochází k poškození fyzikální struktury. Vznik těchto sil je nejčastěji spojen se změnami teplot, působením vlhkosti a vodných roztoků solí, mechanickými vibracemi a abrazí povrchu [60].

Chemická koroze probíhá v elektricky nevodivých prostředích a jedná se o samovolnou interakci kovu s korozním prostředím, při které oxidace kovu a redukce oxidující složky probíhají současně. Její základní příčinou je termodynamická nestálost kovů v různých prostředích spojená a přechodem kovu do stálejšího stavu zplodin koroze [61]. Chemická koroze se řídí zákony chemické kinetiky.

Rozšířenějším typem je elektrochemická koroze, která na rozdíl od čistě chemické pro svůj průběh potřebuje elektricky vodivé prostředí – elektrolyt a řídí se zákony elektrochemie. Korodující kov Me představuje anodu, na níž probíhá anodická reakce (oxidace), která vysílá do roztoku kladně nabitě kationty Me^{z+} podle reakce



Touto reakcí se v anodě hromadí elektrony, jež nemohou samy vstoupit do elektrolytu, a udílejí anodě zápornější potenciál, tzn. polarizují ji. Kovovým spojením tyto elektrony proudí ke katodě, kde způsobují redukci oxidačního činidla neboli depolarizátoru. Tato reakce se proto nazývá depolarizace. Obě reakce jsou na sebe vázány tím, že množství produkovaných a spotřebovaných elektronů musí být stejné, jedná se tedy o reakce „spřažené“ [61].

Dalším typem koroze podle mechanismu vzniku může být biologická koroze nebo kavitace.

Korozní prostředí

Atmosférická koroze má elektrochemický mechanismus, který je způsoben vzdušnou vlhkostí. Suchý vzduch má zanedbatelný vliv na vznik a rozvoj koroze. Pokud relativní vlhkost vzduchu překročí tzv. kritickou hranici (60-80 %), vytvoří se na povrchu kovu dostatečná vrstva elektrolytu. Vznik a rozvoj atmosférické koroze ovlivňuje doba ovlhčení, agresivita atmosféry, přítomnost dalších látek (např. prachových částic) nebo přítomnost mikroorganismů [62].

Pokud vystavíme kovový předmět působení čisté vody, bude korozní napadení minimální. Hlavní roli zde hrají příměsi v podobě plynů, solí, organických látek, nečistot nebo mikroorganismů. Na rychlost koroze má největší význam přítomnost a obsah kyslíku ve vodě. Proto je účelné u uzavřených vodních systémů zamezit přístupu kyslíku. Případně ho odstraňovat odplyňováním nebo chemickými činidly [63].

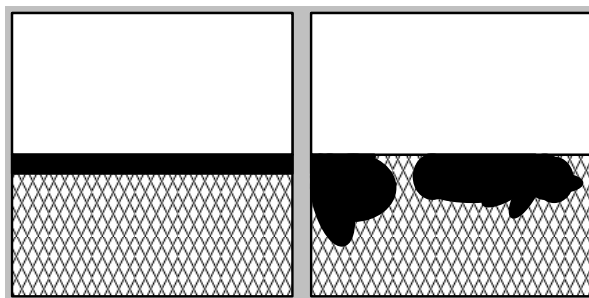
Nejsložitějším druhem korozního napadení (z hlediska korozního prostředí) je půdní koroze. Dochází ke kombinaci účinků 3 fází: tuhé, kapalné i plynné. Každá z fází přispívá k rozvoji koroze různým způsobem. Nejzásadnější účinek má kapalná fáze, půdní korozi lze považovat za zvláštní případ koroze v roztocích elektrolytů [63]. Tuhá fáze pak ovlivňuje propustnost. Méně propustné půdy zadržují více vody, a tudíž jsou více agresivní než propustné půdy. Nejméně se na korozních procesech podílí plynná fáze. Oproti atmosférické korozi je v plynné fázi větší obsah kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého.

Korozní produkty

Korozní produkty mají na každém předmětu jiný tvar a jiný rozsah, ale obecně je lze rozdělit do několika kategorií:

- koroze rovnoměrná (*Obrázek 16*, vlevo);
- koroze nerovnoměrná (*Obrázek 16*, vpravo).

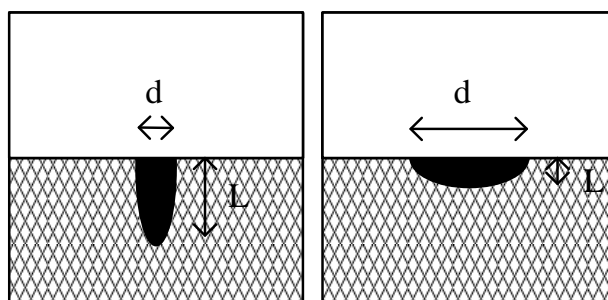
Je-li úbytek materiálu na povrchu rozložen stejnoměrně, jedná se o rovnoměrnou korozi. Vznik koroze probíhá na celém povrchu stejnou rychlostí. Tento typ koroze je „nejbezpečnější“ z hlediska spolehlivosti materiálu.



Obrázek 16 Schématické znázornění rovnoměrné (vlevo) a nerovnoměrné (vpravo) koroze. Černé plochy naznačují korozní napadení. Překresleno podle [64].

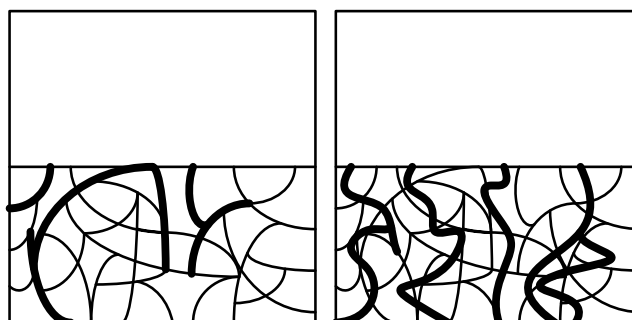
Pokud je povrch nebo objem předmětu napaden jen na některých místech a zůstávají na něm místa bez projevu koroze, pak se jedná o korozi nerovnoměrnou, kterou lze dále dělit podle tvaru korozních produktů:

- koroze bodová a důlková (Obrázek 17). Obě vznikají místním zvýšením aktivity povrchu kovu nebo korozních zplodin. Zasahují jen malou část povrchu, ale napadení proniká do značné hloubky, což v konečném důsledku může způsobit proděravění a tím i znehodnocení materiálu [64].



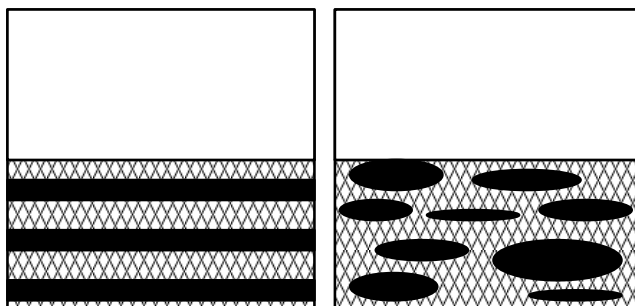
Obrázek 17 Schématické znázornění bodové (vlevo, hloubka L je mnohonásobně větší než průměr d) a důlkové (vpravo, hloubka L je mnohonásobně menší než průměr d) koroze. Černé plochy naznačují korozní napadení. Překresleno podle [64].

- Koroze mezikrystalová (Obrázek 18, vlevo). Korozní rychlost je větší na hranicích jednotlivých zrn materiálu, a to může vést až k jeho rozpadu. Materiál může navenek vypadat jako v původním stavu, zatímco uvnitř dochází k destrukci.
- Koroze transkrystalová (Obrázek 18, vpravo). Vzniká síť značně rozvětvených trhlinek, která prochází skrz jednotlivá zrna i kolem nich. Trhlinky jsou vytvářeny vnitřním pnutím a agresivitou korozního prostředí [64].



Obrázek 18: Schématické znázornění mezikrystalové (vlevo) a transkrystalové (vpravo) koroze. Zvýrazněné černé čáry naznačují korozní napadení. Překresleno podle [64].

- Koroze lamelární (*Obrázek 19*, vlevo). Materiál degraduje po jednotlivých vrstvách, koroze nemusí být v kontaktu s původním povrchem. Zjištění toho druhu korozního napadení může být obtížné (je potřeba provést řez).
- Koroze selektivní (*Obrázek 19*, vpravo). Korozním napadením jsou degradovány pouze jednotlivé fáze slitiny. Příkladem může být odzinkování mosazi, kdy zinek jako méně ušlechtilý kov je více náchylný ke korozi [64].



Obrázek 19 Schématické znázornění lamelární (vlevo) a selektivní (vpravo) koroze. Černé plochy naznačují korozní napadení. Překresleno podle [64].

3.4.2 Koroze bronzu

Jednou z možností, jak dělit korozi, je podle toho, jaký materiál napadá. Zde se omezíme pouze na popsání koroze bronzu, a to z důvodu zaměření této práce.

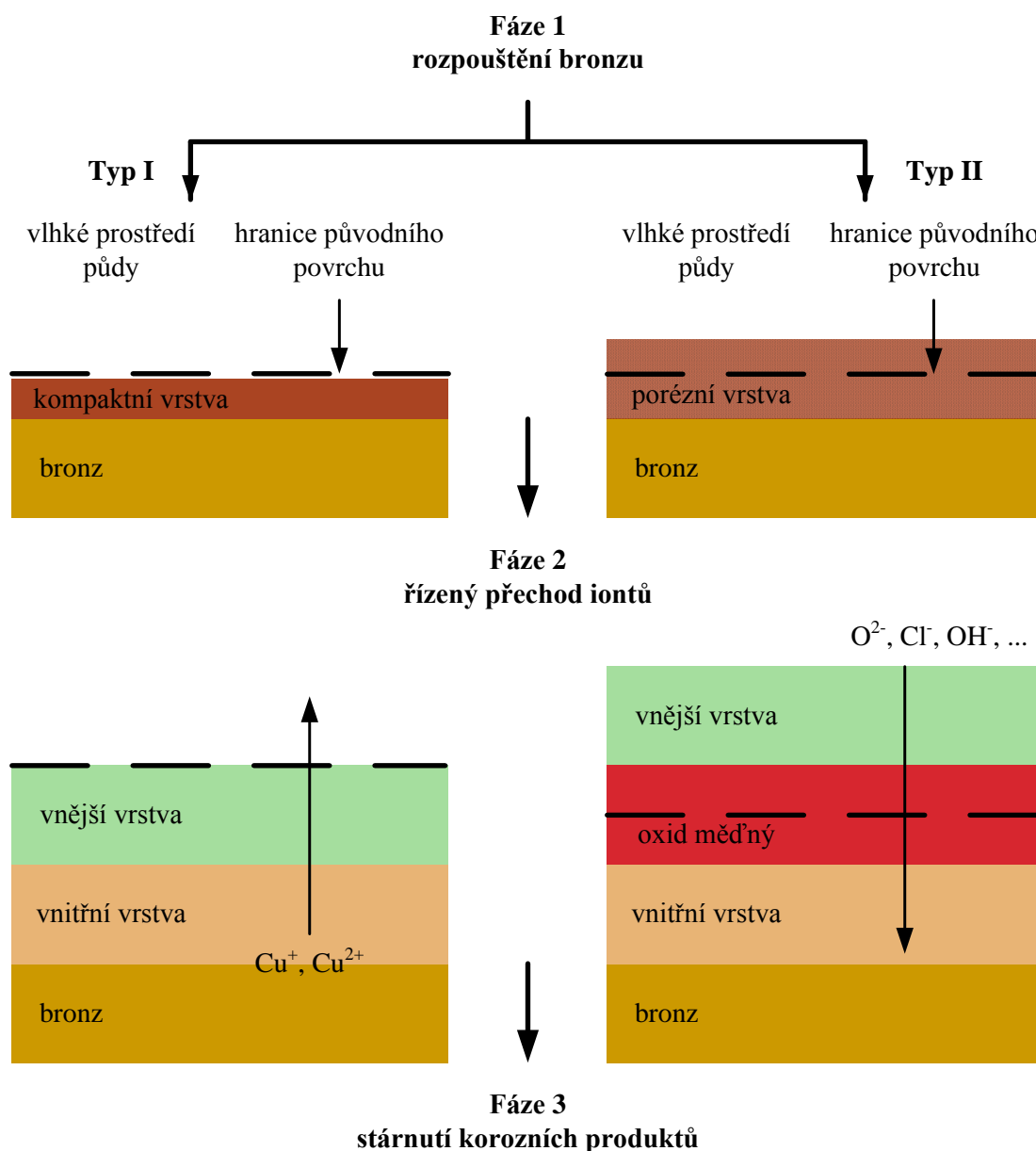
Korozi bronzu tvoří široká škála sloučenin, a sice oxidy, hydroxidy, soli anorganických kyselin i organických kyselin. V *Tabulce 4* je uveden přehled nejvýznamnějších sloučenin, které se podílejí na složení korozních vrstev bronzu a vznikají při půdní korozi [65].

Tabulka 4: Přehled nejvýznamnějších sloučenin tvořících korozní vrstvy bronzu vzniklé v půdě [65, 66].

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 [67] je tvořená především stabilními sloučeninami, a sice brochantitem, kupritem nebo malachitem. Tento druh patiny má charakteristickou modro-zelenou barvu a dokládá originalitu předmětu. Robiolla [68] 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 tvořená větším množstvím mědi. Ale ne vždy je pozorovatelná [68].

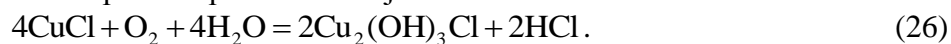
Ovšem existuje i tzv. *neušlechtilá* popř. *divoká patina*, jejíž přítomnost na archeologických nálezech již žádoucí není a to proto, že vytváří nesoudržné zpráškovatělé korozní vrstvy [67]. Označení „Typ II – drsný povrch“ použil Robiolla pro třívrstevnou strukturu, která má oproti Typu I navíc vrstvu oxidu mědného. Tato vrstva je červené barvy a nachází se mezi vnější a vnitřní vrstvou. Mechanismus tvorby obou popsaných vrstev je na *Obrázku 20*. Zásadním rozdílem je pomalá rychlost koroze u Typu I, oproti vysoké rychlosti koroze Typu II. Důsledkem je tvorba rozdílných sloučenin a s tím související kompaktnost korozní vrstvy. Zatím co u Typu I dochází k vytvoření nerozpustných cínových sloučenin a oxidů mědi, u Typu II se tvoří sloučeniny mědi s porézní strukturou [68].



Obrázek 20: Mechanismus vzniku korozních produktů bronzu. Překresleno podle [68].

Nemoc bronzu neboli bronzový mor vzniká interakcí chloridu uvnitř patiny bronzu se vzdušnou vlhkostí a kyslíku a často je doprovázen korozí samotné mědi. Iniciátorem je CuCl (nantokit),

který vyvolává cyklickou reakci. Rozvoj této formy koroze je však možný pouze za přítomnosti vody a přístupu kyslíku. Reakce probíhá podle následující rovnice:



Pokud nejsou přítomny všechny složky, tak je nantokit netečný [65]. Produktem reakce je minerál atakamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) a HCl. Projevuje se přítomností světle zelených až šedých zpráškovatělých útvarů [67]. Vznikající HCl pak reaguje s mědí podle rovnice [65]:



Tím dojde k zacyklení reakcí a je zřejmé, že rozvoj tohoto typu koroze je možné zastavit v podstatě jedině odstraněním chloridů a stabilizací podmínek.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

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.

Aplikace plazmatu na všechny vzorky i reálný předmět probíhala v plazmochemické aparatuře popsané v kapitole 3.1.5. Podmínky měření byly pro jednotlivé experimenty rozdílné a jsou popsány pro každou skupinu vzorků zvlášť.

Všechny XRD analýzy byly prováděny na FCH VUT v Brně. Měření probíhalo na XRD difraktometru Empyrean (výrobce Panalytical) [50] a zajišťoval ho Ing. Jiří Másílko, Ph.D.

Pokud není uvedeno jinak, tak SEM a EDX analýzy byly prováděny na FSI VUT v Brně, na elektronovém rastrovacím mikroskopu Philips XL 30 s analyzátozem od firmy EDAX. Měření prováděla Ing. Drahomíra Janová. Výsledné hodnoty z EDX analýzy jsou průměrem z měření na 10 různých místech, každého z plochy $3,45 \times 4,45 \mu\text{m}^2$, tak aby bylo dosaženo relevantních výsledků (ve srovnání s časovou náročností analýzy).

XRF analýza byla zajištěna opět na FCH VUT v Brně Ing. Janem Koplíkem, Ph.D. Probíhala na spektrometru EX6600 Xenometrix.

4.1 Příprava vzorků a vrstev 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 5* je uveden přehled vše těchto parametrů a podmínek. Větší detaily k jednotlivým skupinám vzorků jsou pak popsány u konkrétních experimentů.

Tabulka 5: Přehled skupin vzorků, které byly vytvořeny pro potřeby této dizertační práce.

skupina vzorků (počet)	kapitola	složení	velikost [mm]	korozní prostředí	doba korodování [dny]
1 (7)	4.2	CuSn13Pb	10×10×5	HCl	14
2 (2)	4.3	CuSn4	50×50×1	HCl, H ₂ O	30
3 (8)	4.4	CuSn8	různá	HCl a písek	30
4 (40)	4.5	CuSn13Pb	50×10×10	HCl a písek	30
5 (18)	4.7.5	CuSn4	50×20×1	kompost	~790*
6 (18)	4.7.6	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

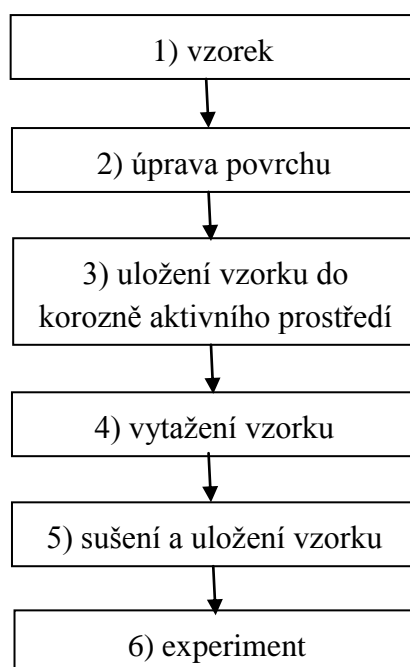
cílový stav, kterého by bylo potřeba dosáhnout. Naopak důležitý faktorem bylo to, aby všechny vzorky dané skupiny korodovaly stejně (ve stejném prostředí a ve stejnou dobu).

Výběr korozního prostředí a délky korodování souvisel s dostatečným rozvojem vrstev korozních produktů. Oproti diplomové práci, kde jsme se zabývali výhradně vrstvami vytvořenými v parách anorganických kyselin, jsme nyní zohlednili také reálnost korozního prostředí. K „tradičním“ postupům používaným již v bakalářské a diplomové práci jsme jako korozní prostředí navíc zvolili písek, kompost (simulace podmínek odpadních jímek střední Evropy), půdu u FCH (simulace podmínek půdy střední Evropy) a substrát pro výsev a množení (simulace podmínek tropického prostředí). U posledních 3 jmenovaných prostředí to zásadně prodloužilo fázi přípravy vrstev korozních produktů, a sice z měsíců na roky.

Vzorky ze skupiny 7 byly uloženy do zavařovacích sklenic do vlhkého zakoupeného substrátu (pro výsev a množení) po dobu 25 měsíců (*Obrázek v příloze 1*). Sklenice byly uvařeny, takže vzorky byly po celou dobu ve vlhkém prostředí. Bohužel během této doby nedošlo k rozvoji dostatečných, v některých případech vůbec žádných, korozních vrstev. Korodování bylo ukončeno a vzorky ze skupiny 8 nebyly použity k opracování v plazmatu.

Rovněž korozní prostředí solanka (skupina vzorků 8) se ukázalo jako nevhodné (*Obrázek v příloze 2*). Solanka je vodný roztok soli, v našem případě NaCl, který byl na vzorky aplikován v korozní komoře (*Obrázek v příloze 3*) za zvýšené teploty a vlhkosti. Vzniklé vrstvy korozních produktů byly velmi křehké a samovolně odpadávaly, takže nebyly vhodné pro následné ošetření v plazmovém reaktoru.

I přes značné rozdíly v přípravě jednotlivých skupin vzorků a vrstev korozních produktů, bylo vždy zachováno obecné schéma na *Obrázku 21*.



Obrázek 21: Schéma přípravy vzorků a tvorby vrstev korozních produktů.

4.2 Vliv střídání na výsledky OES, rotační teplota a její nejistota

Pro účel zjištění vlivu střídání na plazmochemickou redukci vrstev korozních produktů byla vytvořena série 7 vzorků (skupina vzorků 1, *Tabulka 5*). Rozměry těchto vzorků byly $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$. Ke sjednocení drsnosti povrchu byla použita vodou chlazená elektrická bruska (*Obrázek v příloze 4*) s brusným papírem s 600 brusnými zrnky na cm^2 . Vzorky se sjednoceným povrchem byly omyty v ethanolu, osušeny proudem teplého vzduchu a umístěny do exsikátoru. Na dno byla umístěna Petriho miska s 20 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Nad misku byl umístěn děrovaný keramický rošt se vzorky. Poté byl uzavřený exsikátor uložen na tmavé místo v laboratoři. Vývoj vrstev korozních produktů probíhal rychle, takže byl celý proces korodování ukončen po 14 dnech.

Na vzorcích byla provedena XRD analýza. Ta u všech prokázala přítomnost pouze nantokitu. Vrstva korozních produktů byla silná, v difraktogramu se neobjevil žádný bronz.

Vzorky byly ošetřeny v plazmochemické aparatuře. Pracovním plynem byl ve všech experimentech čistý vodík a byl do reaktoru přiváděn přes regulátor hmotnostního průtoku. Průtok byl o velikosti 50 sccm. Před spuštěním byl reaktor vyčerpán na 10 Pa. Během experimentu se pak tlak pohyboval kolem 150 Pa. Vzorky byly rozděleny do 2 skupin, podle efektivního výkonu (50 W a 100 W, *Tabulka 6*). Během experimentu byla v 5 minutových intervalech snímána emisní spektra, ze kterých byla vypočítána relativní intenzita OH radikálů. Vynesením této intenzity do grafu v závislosti na čase experimentu pak byla získána výsledná křivka sloužící k monitorování procesu plazmochemické redukce uměle připravených korozních vrstev. Z měřených spekter byla zároveň vypočítána rotační teplota a její nejistota.

Tabulka 6: Přehled podmínek plazmochemického ošetření.

vzorek	dodávaný výkon [W]	režim generování plazmatu	střída [%]	efektivní výkon* [W]
1	50	kontinuální	100	
2	100	pulzní	50	50
3	200	pulzní	25	
4	100	kontinuální	100	
5	200	pulzní	50	100
6	300	pulzní	33	
7	400	pulzní	25	

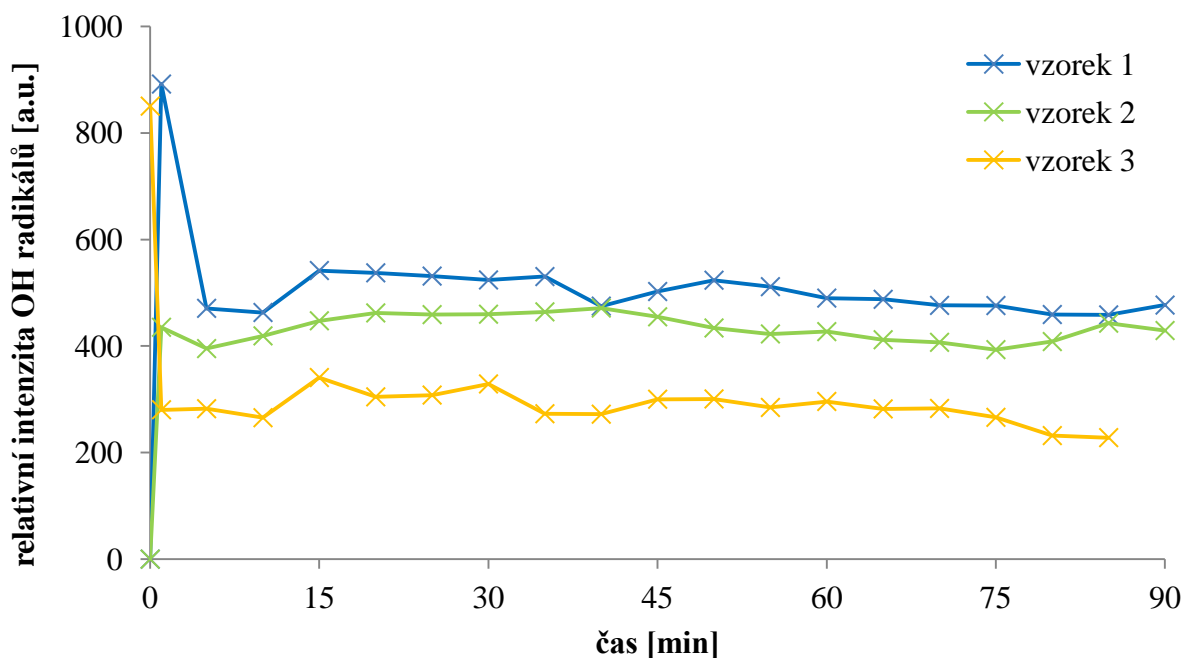
* Hodnota efektivního výkonu byla vypočítána podle následujícího vzorce:

$$P_{ef} = P_{dod} \times (\text{střída}/100). \quad (28)$$

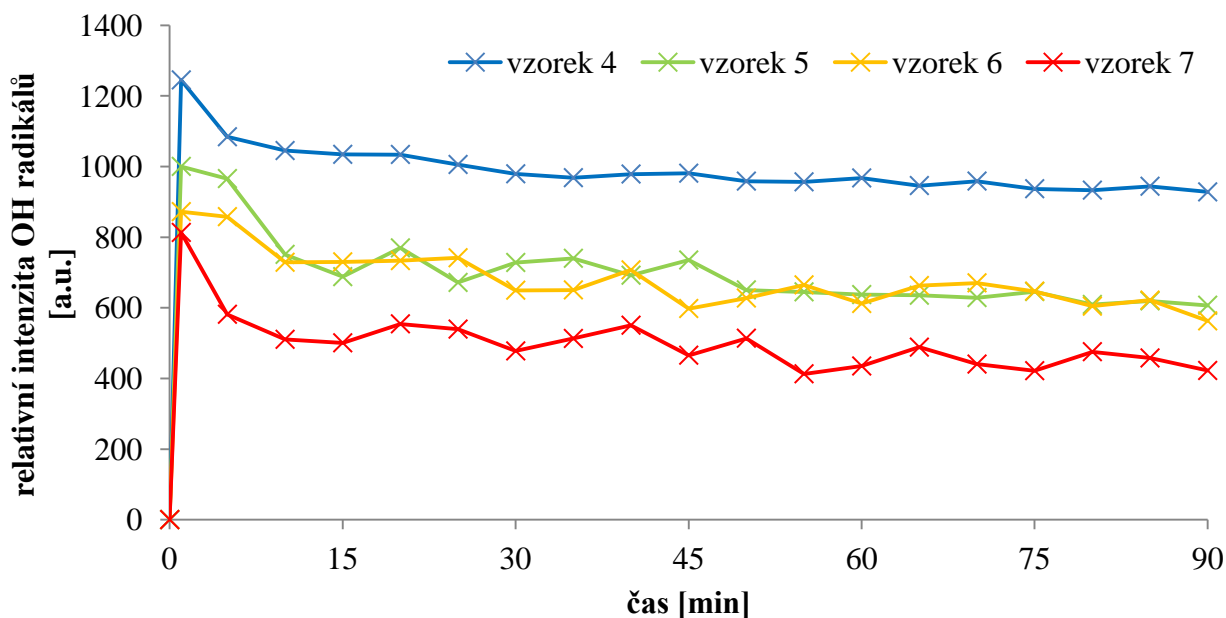
Pro kontinuální režim odpovídala střída hodnotě 100 %, protože energie byla do reaktoru přiváděna po celou dobu bez přerušování tzn., že $P_{ef} = P_{dod}$.

Při porovnání grafů na *Obrázku 22 a 23* je patrné, že s rostoucím efektivním výkonem roste i velikost relativní intenzity OH radikálů. U všech vzorků, kromě vzorku 2, došlo nejprve k vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů a poté k jejímu poklesu. U vzorku 2 nebylo maximum ani pozorováno. V průběhu měření docházelo ke kolísání tlaku a nestabilitě výboje. Ta se projevovala kolísáním intenzity záření. U dalších měření tento jev nebyl pozorován.

Měření OES probíhalo v 5 minutových intervalech. V následujících experimentech by bylo dobré interval snížit (1 minuta), aby byly výsledky přesnější. Protože k největším změnám dochází v začátku experimentu, tak snímání emisních spekter bude v první půlhodině experimentu po 1 minutě, pak je možné interval nechat na 5 minutách, tak jako nyní.



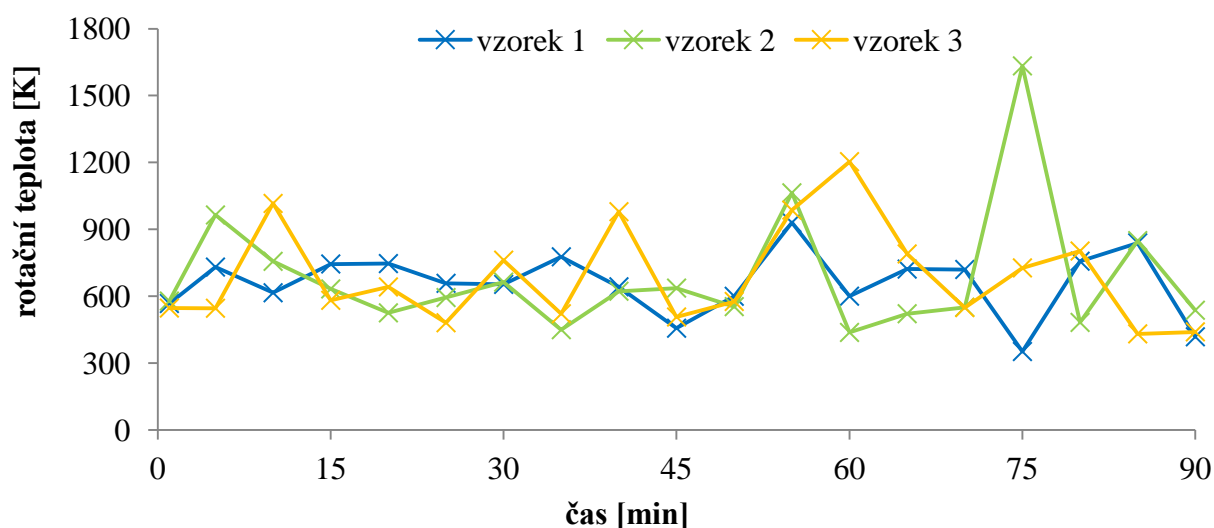
Obrázek 22: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů u vzorků se stejným efektivním výkonem (50 W).



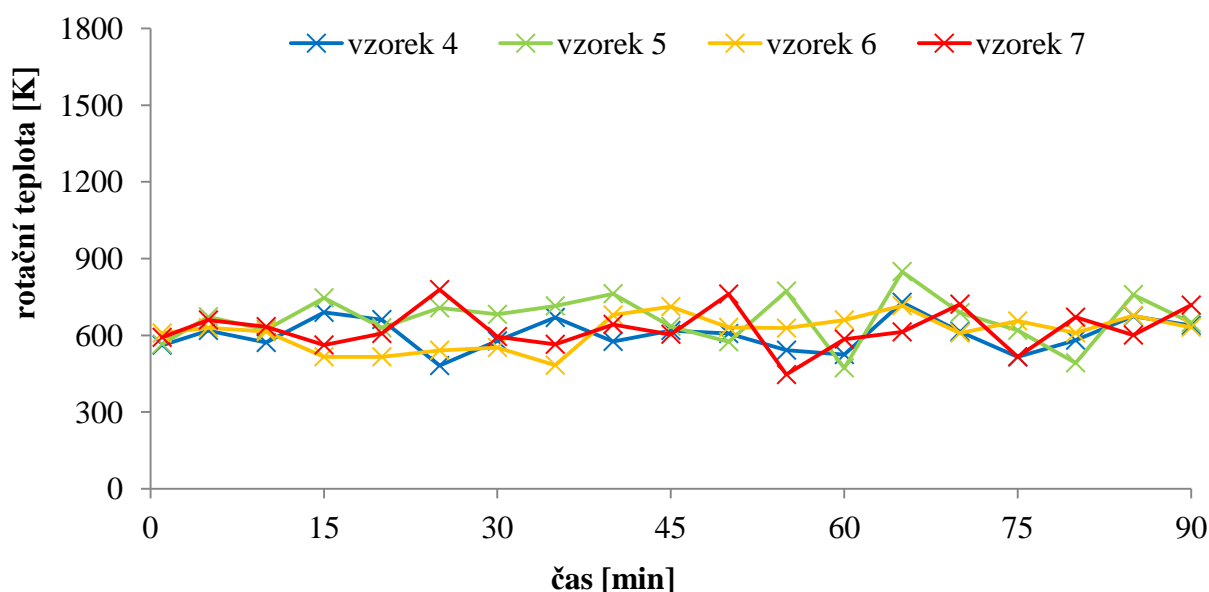
Obrázek 23: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů u vzorků se stejným efektivním výkonem (100 W).

Z každého emisního spektra byla vypočtena rotační teplota a její nejistota. Jejich časové závislosti jsou v grafech na Obrázku 24 a 25. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce v příloze 1 a 2.

S rostoucím dodávaným výkonem klesá rozptyl hodnot rotační teploty a také klesá průměrná nejistota všech hodnot měření. S klesající střídou u vzorků se stejným efektivním výkonem dochází k nárůstu průměrné nejistoty. Rotační teplota je ovlivněna velkou nejistotou, proto už v dalších experimentech nebude počítána.



Obrázek 24: Časová závislost rotační teploty u vzorků se stejným efektivním výkonem (50 W).

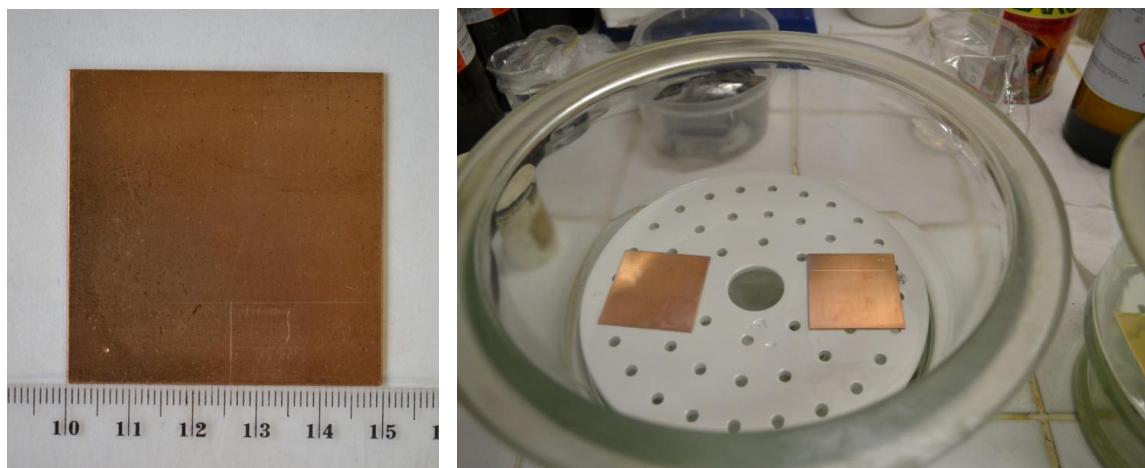


Obrázek 25: Časová závislost rotační teploty u vzorků se stejným efektivním výkonem (100 W).

4.3 Vývoj vrstev korozních produktů

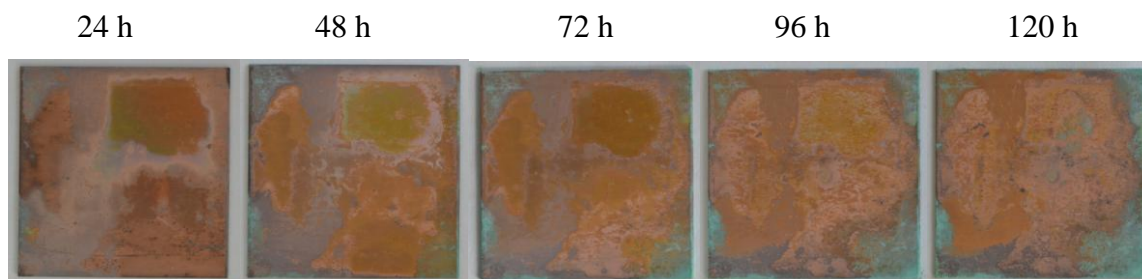
Cílem tohoto měření bylo zjistit, jakým způsobem probíhá vývoj korozních vrstev bronzových vzorků. K tomuto účelu byly vytvořeny 2 vzorky (skupina vzorků 2 – Tabulka 5), každý se dvěma vrypy (Obrázek 26 vlevo), které tvořily značku. Díky ní bylo možné umístit vzorek při každém měření stejně a výsledky 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 C_2H_5OH , osušeny proudem teplého vzduchu a uloženy do exsikátoru (*Obrázek 26 vpravo*), na jehož dno byla umístěna Petriho miska s 15 ml 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.

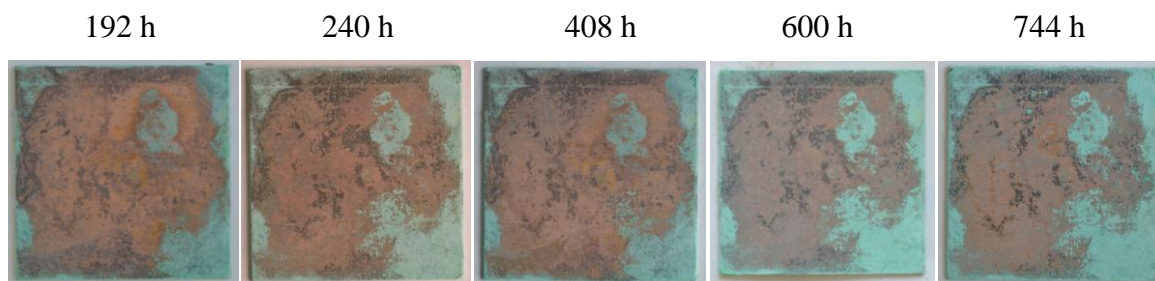


Obrázek 26: Detail bronzového vzorku (vlevo), na kterém byl zkoumán vývoj vrstvy korozních produktů a jeho uložení do exsikátoru (vpravo).

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 27 a 28*.



Obrázek 27: Vizuální rozvoj korozních produktů po expozici v parách kyseliny chlorovodíkové po dobu 24 – 120 hodin.

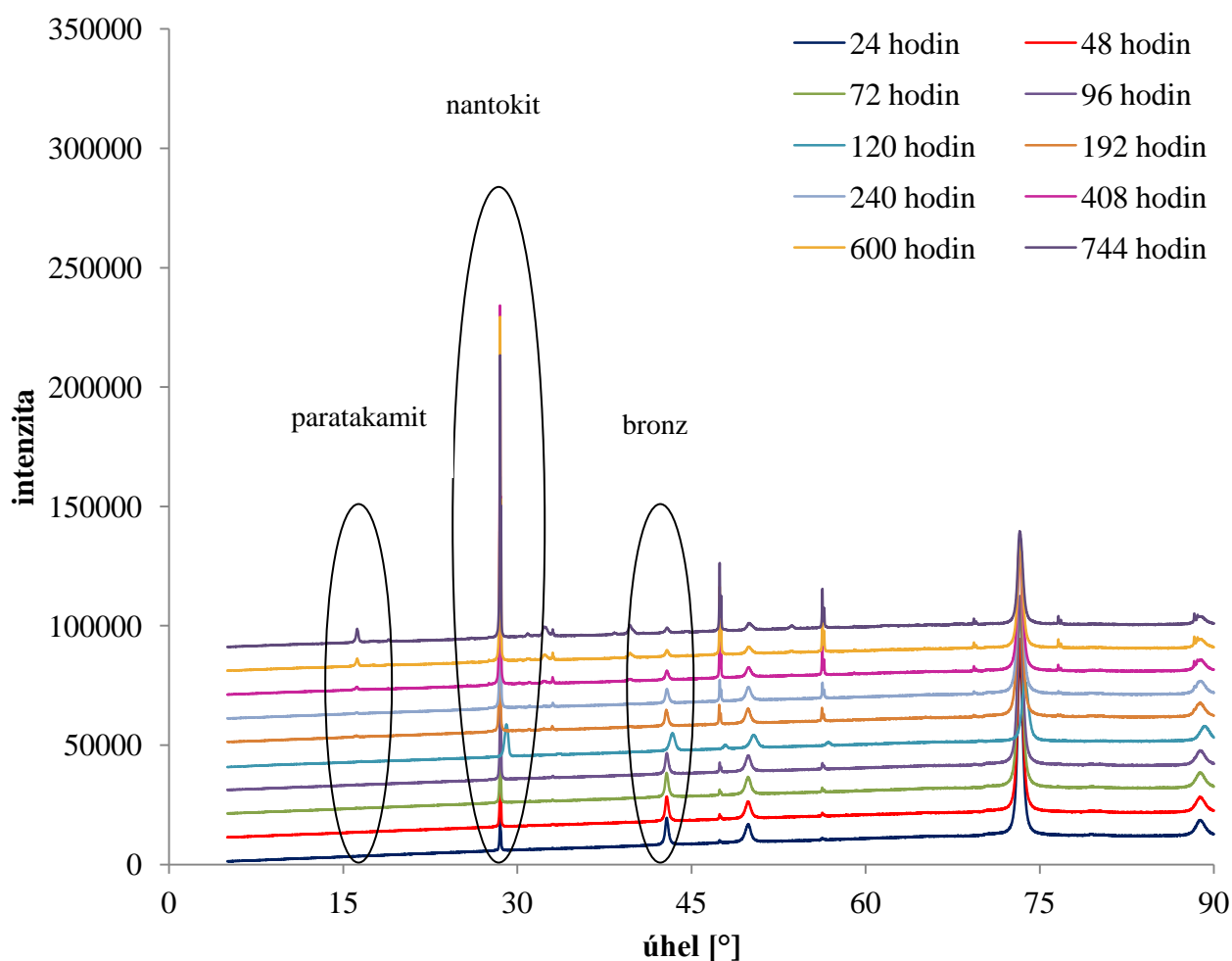


Obrázek 28: Vizuální rozvoj korozních produktů po expozici v parách kyseliny chlorovodíkové po dobu 192 – 744 hodin.

Tabulka 7: Složení vrstev korozních produktů určené XRD analýzou v průběhu 1 měsíce.

čas [h]	složení
24	bronz, nantokit
48	bronz, nantokit
72	bronz, nantokit
96	bronz, nantokit, paratakamit
120	bronz, nantokit, paratakamit
192	bronz, nantokit, paratakamit
240	bronz, nantokit, paratakamit
408	bronz, nantokit, paratakamit
600	bronz, nantokit, paratakamit
744	bronz, nantokit, paratakamit

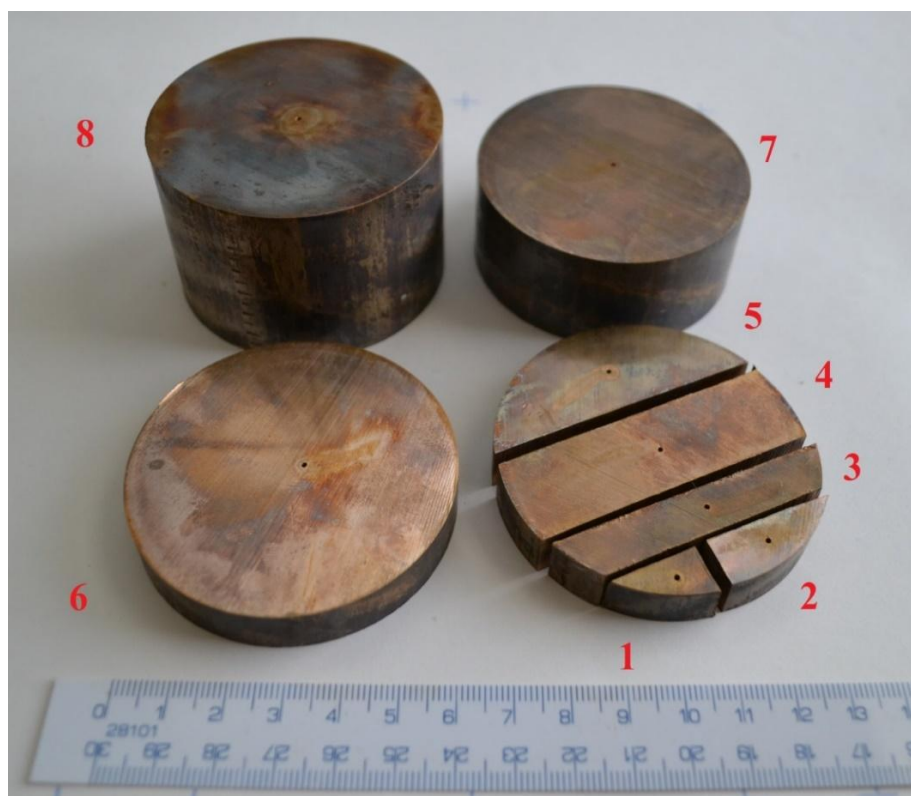
XRD analýza ukázala již od prvního měření přítomnost bronzu společně s nantokitem (Tabulka 7, Obrázek 29). Tento minerál je průhledný, bezbarvý, bílý až naředlý nebo nazelenalý [66].



Obrázek 29: Identifikovaný difraktogram. Aby bylo možné lépe porovnat vývoj jednotlivých složek korozní vrstvy, jsou jednotlivá spektra posunuta od sebe o intenzitu 10 000.

Po 96 hodinách expozice v parách kyseliny chlorovodíkové se v difraktogramu objevil paratakamit, který je typický zelenou až zelenočernou barvou [69]. 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.

4.4 Měření teploty vzorku v závislosti na různých veličinách a na přítomnosti vrstvy korozních produktů



Obrázek 30: Fotografie 8 bronzových vzorků (každý má otvor pro vložení termočlánku) pro měření závislosti teplotního zatížení na hmotnosti a tvaru vzorku.

Z kruhové bronzové tyče (průměr 63 mm, CuSn8, EN CW453K, 1 m/28,00 kg) byly nařezány čtyři válce, jeden z těchto válců byl dále rozřezán na 5 kusů. Zbylé tři vzorky se lišily pouze ve výšce. Celkem tedy bylo připraveno 8 vzorků (Obrázek 30, skupina vzorků 3 – Tabulka 5), jejichž charakterizace je uvedena v Tabulce 8. Do každého vzorku byl vyvrtán otvor o průměru 1 mm a hloubce 5 mm. Do tohoto otvoru se vkládal termočlánek s optickým přenosem dat (aby nedocházelo k ovlivnění výsledků měření), aby bylo možné monitorovat teplotu vzorku během opracování v plazmatu.

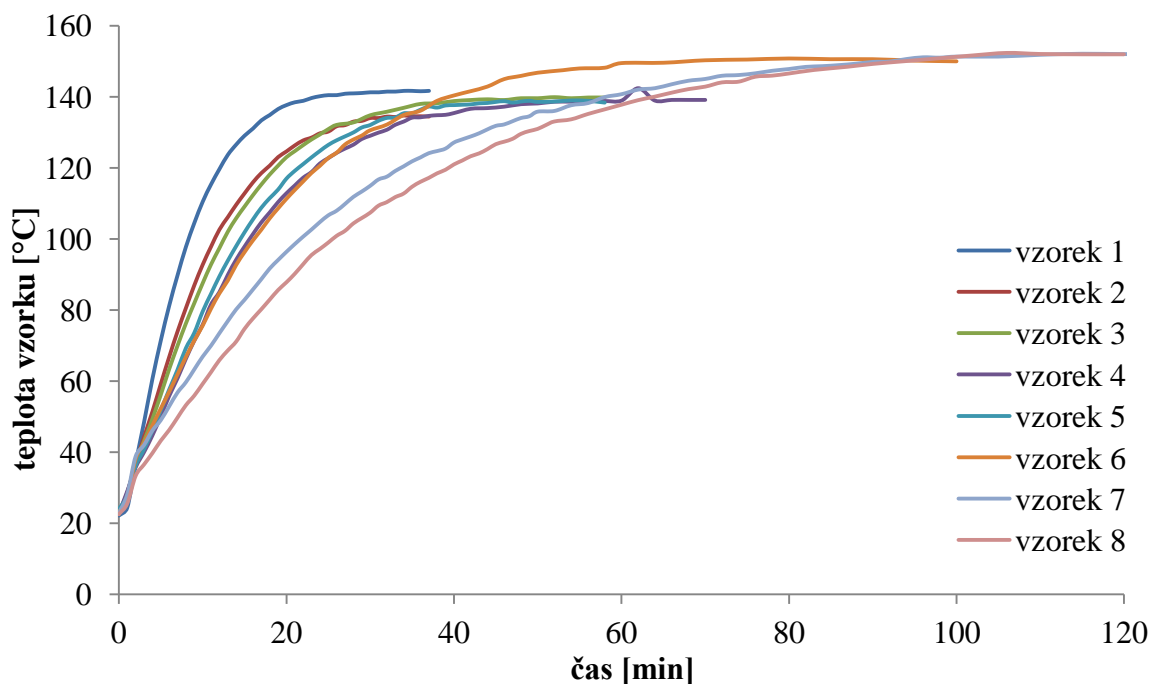
Nejprve probíhalo opracování v plazmatu bez přítomnosti vrstvy korozních produktů, aby bylo možné sledovat rychlost, jakou se vzorky zahřívají. Každý z 8 vzorků byl opracován samostatně za jinak identických podmínek. Vzorek byl nejprve odmaštěn v ethanolu a pak osušen proudem teplého vzduchu. Do připraveného otvoru byl umístěn termočlánek, který byl uchycen pomocí skleněného vlákna. Experiment probíhal v kontinuálním režimu, nejprve s dodávaným výkonem 300 W. Už během prvních minut opracování v plazmatu bylo jasné, že by byla teplota vzorků

příliš vysoká a mohlo by dojít k nežádoucí tvorbě tzv. zrcátek, tedy odcínování povrchových vrstev předmětu. Proto byl dodávaný výkon snížen na polovinu, tedy na 150 W. Pracovním plynem byl čistý vodík s průtokem 50 sccm. Sledovanou veličinou byla teplota vzorku na čase. K ukončení měření došlo ve chvíli stabilizace teploty vzorku. Na *Obrázku 31* je zachycen průběh nárůstu teploty jednotlivých vzorků v závislosti na čase plazmochemického opracování. Nejprve docházelo k prudkému nárůstu teploty, která se postupně začala stabilizovat, až se dostala do termodynamické rovnováhy s okolím. K významnému vychýlení došlo pouze u vzorku 4, ale vzhledem k hodnotám kolem tohoto bodu se pravděpodobně jednalo o nejistotu měření popř. odečtení z displeje.

Tabulka 8: Specifikace rozměrů vzorků 1 – 8 pro měření teplotního zatížení v závislosti na hmotnosti.

číslo vzorku	výška [mm]	šířka [mm]	délka-hloubka [mm]
1	10,3	9,8	18
2	10,3	10,3	28,9
3	10,3	9	48 – 59,6
4	10,3	8,5	60,5 – 61,1
5	10,3	21,7	60,1
6	10,4	63,0	63,0
7	25,6	63,0	63,0
8	39,8	63,0	63,0

Je vidět, že čím je vzorek větší (relativní povrch menší), tím pomaleji se zahřívá. Teplota při dosažení termodynamické rovnováhy je v podstatě nezávislá na rozměrech vzorku.



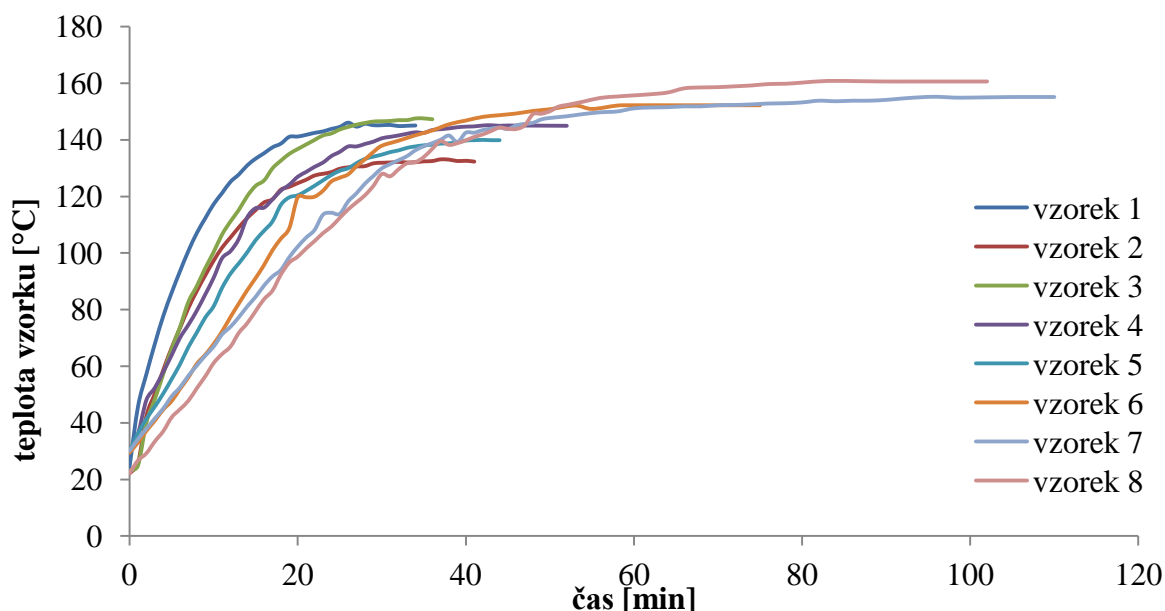
Obrázek 31: Časová závislost teploty 8 vzorků bez vrstvy korozních produktů.

Dalším krokem měření bylo zvážení všech vzorků (vzorky byly zváženy také po procesu korodování a po plazmochemickém ošetření, naměřené hodnoty jsou uvedeny v *Tabulce 9*) a příprava vrstvy korozních produktů.

Tabulka 9: Přehled hmotností 8 vzorků bez korozní vrstvy, s korozní inkrustační vrstvou a po plazmochemickém ošetření.

vzorek	m [g]	m s korozní vrstvou [g]	m po plazmochemickém ošetření [g]
1	10,1	11,1	10,6
2	19,4	20,1	19,8
3	48,9	50,4	49,5
4	104,5	108,8	105,6
5	86,6	89,9	88,0
6	288,5	298,6	292,2
7	721,0	732,0	727,0
8	1120,0	1139,0	1132,0

Nejnižší hmotnost měl vždy vzorek bez vrstvy korozních produktů. Následnou úpravou, vedoucí ke vzniku korozních produktů (popis v dalším odstavci), se hmotnost zvýšila. Po opracování v plazmatu (za stejných podmínek jako v případě čistých vzorků) došlo ke snížení hmotnosti v důsledku redukce a zkřehnutí vrstvy, které byla odstraněna. Bohužel nedošlo k úplnému odstranění (nebylo použito žádných mechanických metod čištění povrchu) vrstvy korozních produktů, což vysvětluje fakt, že nedošlo ke snížení hmotnosti vzorku na nebo pod původní hodnotu.

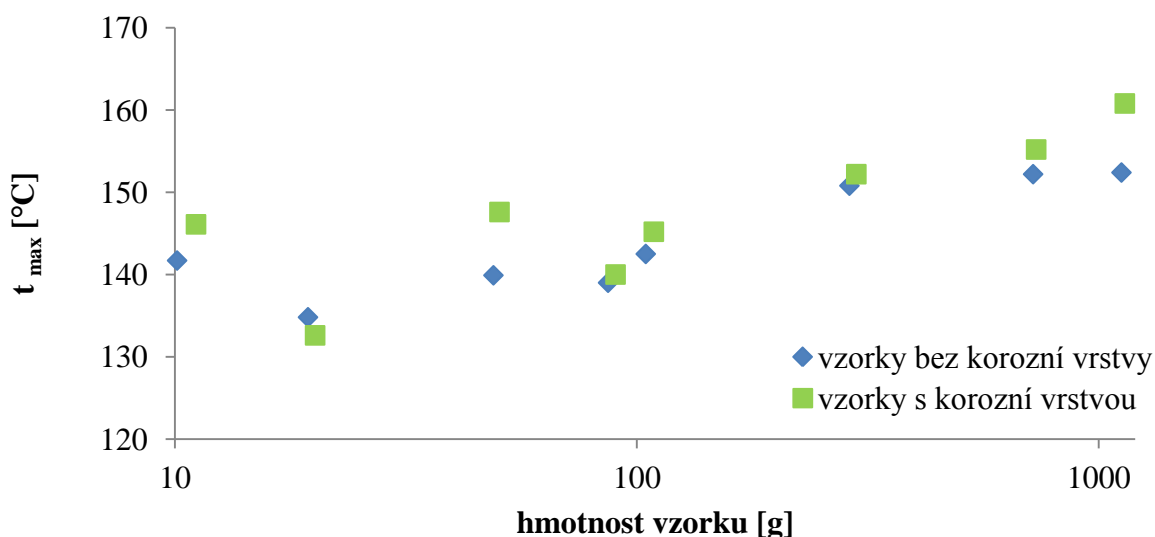


Obrázek 32: Závislost teploty 8 vzorků na čase s inkruštovanou vrstvou korozních produktů.

Tak jako v předchozím případě, i nyní byly vzorky omyty v etanolu a pak osušeny proudem teplého vzduchu. Poté byl zalepen otvor pro termočlánek silikonem tak, aby nedošlo k jeho ucpaní korozními sloučeninami a pískem. Vzorky byly uloženy na keramický rošt do exsikátoru, na jehož dno byla umístěna Petriho miska s 15 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Vzorky

korodovaly v říčním písku v parách kyseliny chlorovodíkové. Cílem bylo vytvoření inkrustační vrstvy a tím simulace korozního procesu u reálných archeologických nálezů. Uzavřený exsikátor byl uložen po dobu 30 dní v laboratoři. Poté byly vzorky vyjmuty, usušeny v sušárně (60 °C, 24 hodin) a opracovány v aparatuře pro redukci korozních vrstev. Opět byl zvolen výkon 150 W v kontinuálním režimu a čistý vodík s průtokem 50 scem jako pracovní plyn. Délka experimentu pro každý vzorek se opět řídila stabilizací jeho teploty. V grafu na *Obrázku 32* je zachycen průběh nárůstu teploty jednotlivých vzorků v závislosti na čase plazmochemického opracování.

Při porovnání výsledků na *Obrázku 31 a 32* je patrné, že vzorky s vrstvou korních produktů dosáhly větší maximální teploty. Konkrétní hodnoty těchto teplot vzorků jsou uvedeny v *Tabulce 3 v příloze*. Pro lepší přehled, jsou tyto hodnoty vloženy do grafu na *Obrázku 33*, a to v závislosti na hmotnosti vzorku. Je vidět, že až na nejllehčí vzorek, dochází ke zvyšování maximální teploty s nárůstem hmotnosti vzorků. Pouze v jednom případě (vzorek 2) byla teplota vzorku s korozní vrstvou vyšší než u téhož vzorku bez korozní vrstvy. U tohoto vzorku nebyla zcela kompaktní vrstva korozních produktů, což mohlo způsobit odchýlení od obecného trendu. Z výsledku tedy plyne, že přítomnost vrstvy korozních produktů má vliv na zvýšení maximální teploty, kterou dosahuje vzorek při plazmochemickém opracování.



Obrázek 33: Maximální naměřené teploty pro 8 vzorků v závislosti na jejich hmotnosti. Čísla vzorků jsou 1 – 8 zleva. Pro každý vzorek jsou uvedeny 2 hodnoty maximálních teplot, a to pro opracování čistého povrchu (bez korozní vrstvy) a povrchu s vrstvou korozních produktů.

4.5 Vzorky s pískovou krustou

Protože byly v diplomové práci [11] 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 (*Tabulka 5*) 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 (*Obrázek v příloze 4*). 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 ucpan 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 byl 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 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 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 10*.

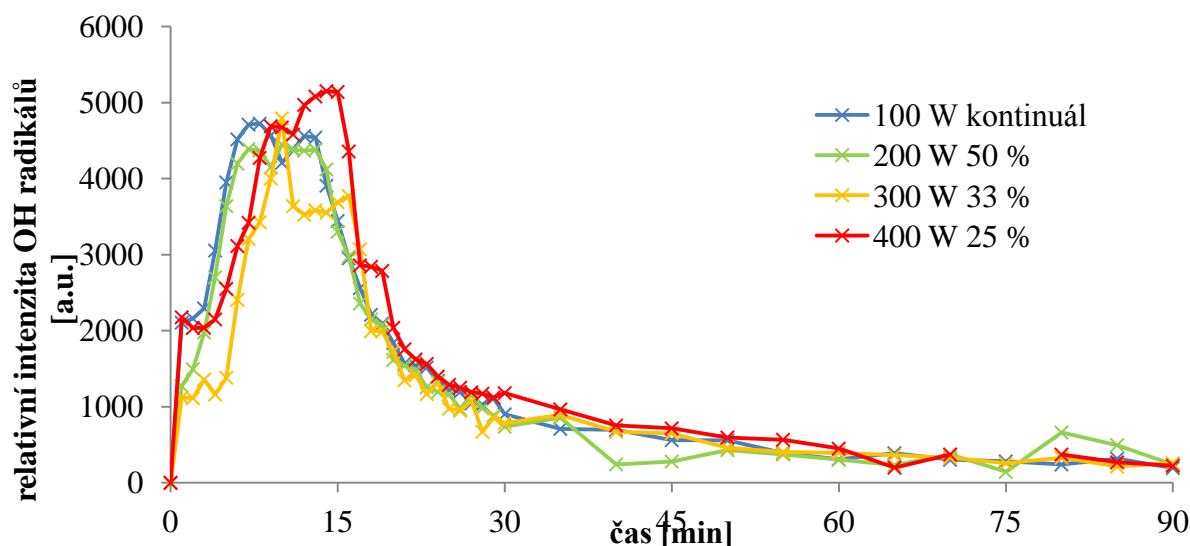
Tabulka 10: Přehled podmínek jednotlivých experimentů pro 8 skupin vzorků a vypočítaná hodnota efektivního výkonu.

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 *Tabulce 6* (rovnice 28).

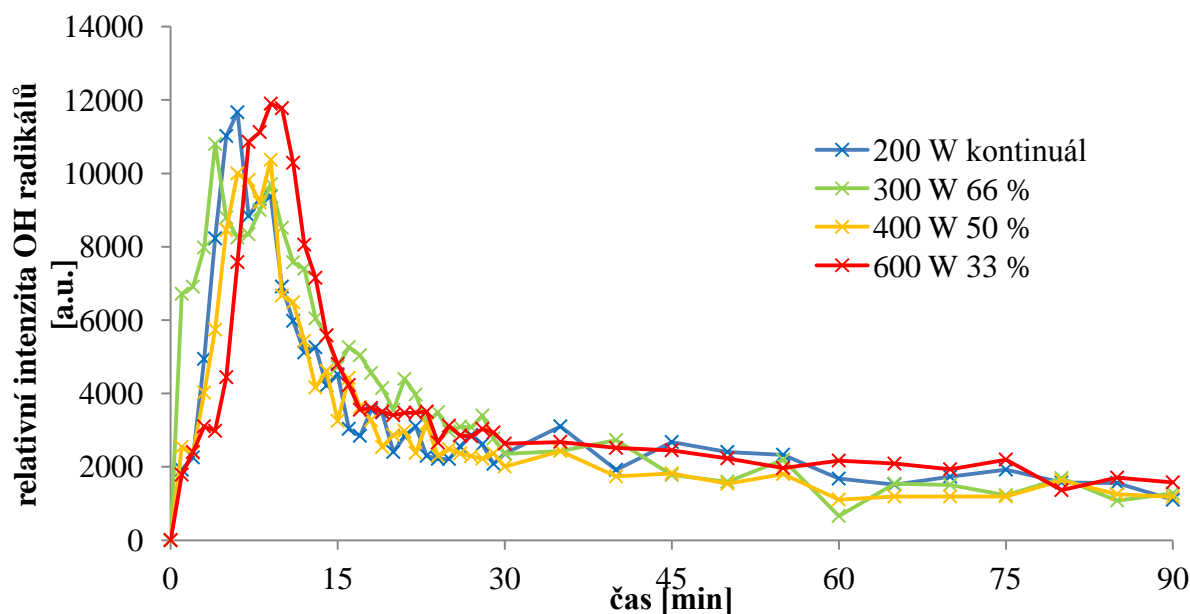
Pracovním plynem byl vždy čistý vodík, který byl do reaktoru dodáván přes regulátor hmotnostního průtoku. Průtok vodíku byl o velikosti 50 sccm. Během experimentu byla snímána optická emisní spektra, z nichž byla vyhodnocena relativní intenzita OH radikálů (grafy na *Obrázku 34 a 35* ukazují její časovou závislost). Další sledovanou veličinou byla teplota vzorku během experimentu (grafy na *Obrázku 36 a 37* opět ukazují časovou závislost).

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



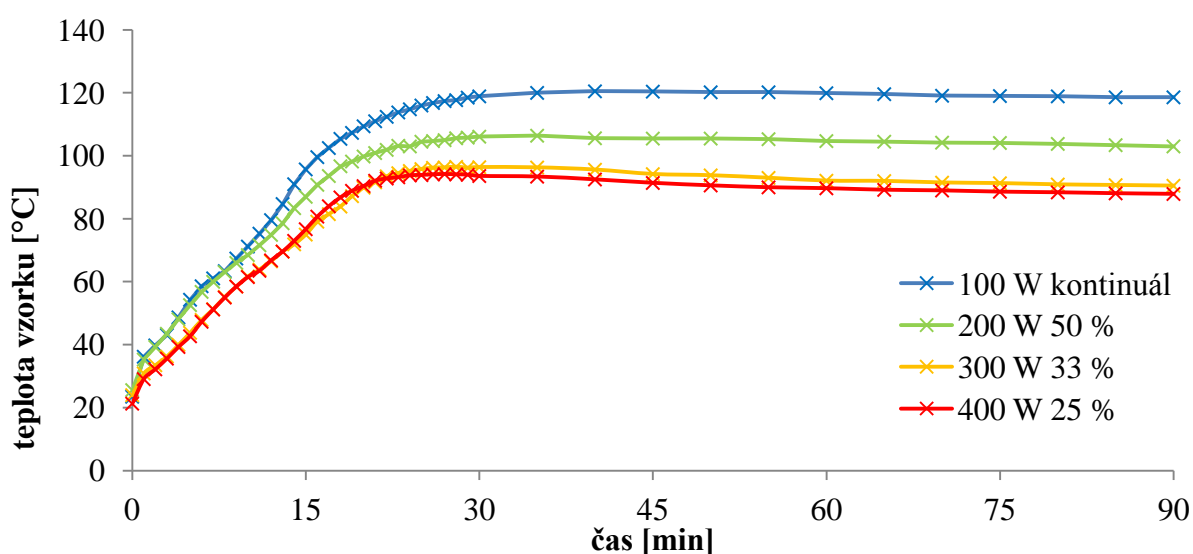
Obrázek 34: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky ošetřované při efektivním výkonu 100 W.

Výraznější maxima a větší hodnoty relativní intenzity OH radikálů jsou vidět v grafu na Obrázku 35, což souvisí s větší hodnotou energie dodávané do reaktoru během experimentů. 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 maximem. 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.

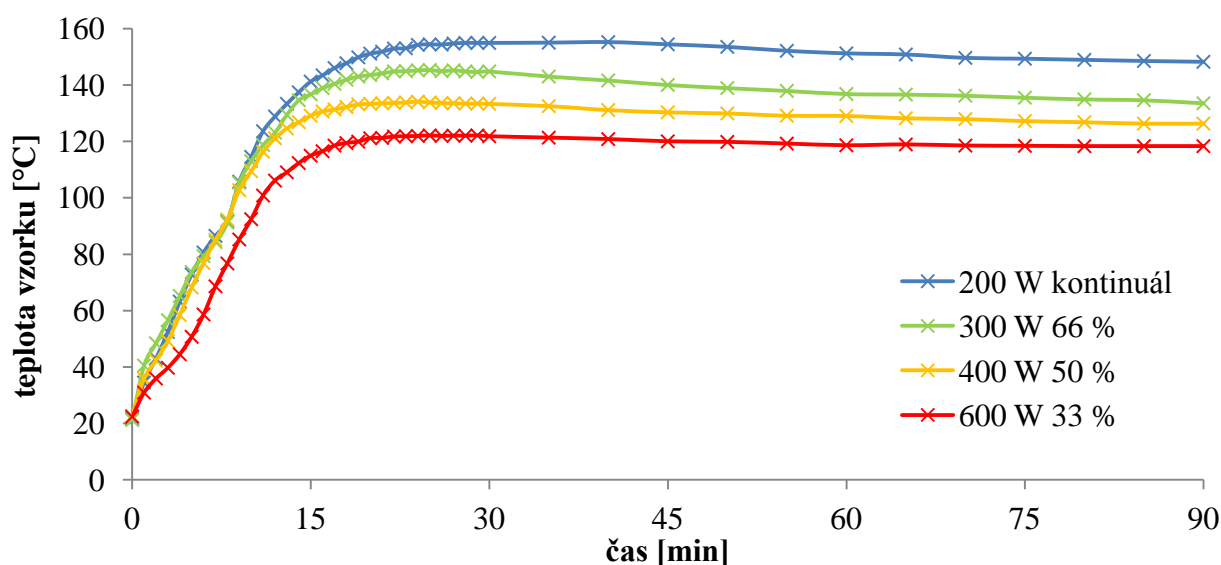


Obrázek 35: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky ošetřované při efektivním výkonu 200 W.

Zahřívání vzorků v průběhu experimentu je vidět v grafech na *Obrázku 36 a 37*. V obou případech jsou vzorky ošetřované v kontinuálním režimu zahřívány více, než vzorky se stejným efektivním výkonem, ale s pulzním režimem dodávání energie. Svou roli hraje také velikost střidy, 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 střidy. 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 ochlazování. 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 pouze v tom, že k dosažení maximální teploty rychleji, cca do 20 minut od začátku experimentu.

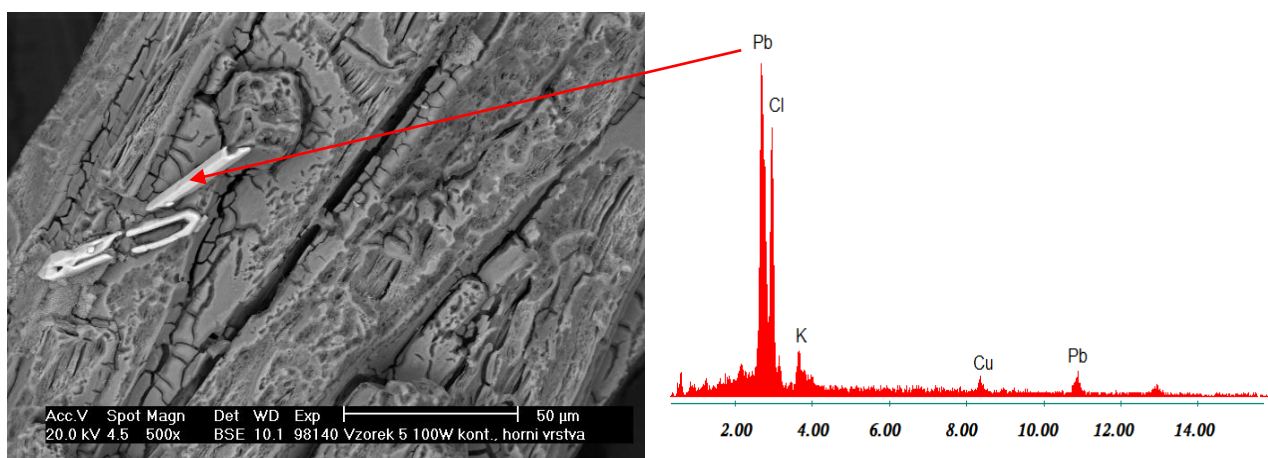


Obrázek 36: Časová závislost teploty vzorků ošetřovaných při efektivním výkonu 100 W.



Obrázek 37: Časová závislost teploty vzorků ošetřovaných při efektivním výkonu 200 W.

Jak už bylo uvedeno dříve, byla provedena EDX analýza referenčního vzorku i vzorků po ošetření v plazmatu. Její výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 11*. 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 zahrnuto 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 38, Tabulka 11*).



Obrázek 38: Částice Pb na snímku ze SEM analýzy (vlevo) a EDX spektrum ze stejného místa (vpravo).

Tabulka 11: 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.

4.6 Směs argon – vodík

Doposud všechna měření (bakalářská, diplomová i část této dizertační práce) probíhala s čistým vodíkem, jakožto pracovním plynem. V roce 2014 byla k tehdejší aparatuře přidána další tlaková lahev a byl zkonstruován systém pro dávkování směsi 2 plynů do reaktoru. Nákres této aparatury je na *Obrázku 4*. Jako druhý pracovní plyn byl vybrán argon. Důvody jsou popsány v následující kapitole.

4.6.1 Výhody směsi argon – vodík

Hlavní výhodou (z pohledu aplikované metody plazmochemické redukce) je stabilita plazmatu generovaného ve směsi oproti plazmatu generovanému v čistém vodíku. To se ve větší míře projevuje v aparaturách s větším objemem reaktoru. Při nižším dodávaném výkonu dochází ve vodíkovém plazmatu k problikávání a může dojít i ke zhasnutí výboje. Přítomností argonu v plynné směsi se tomuto jevu dá zabránit. Vždy je potřeba prozkoumat ideální poměr jednotlivých plynů (viz dále kapitola 4.6.2).

Další, ne méně důležitou výhodou, je bezpečnost. Čistý vodík ve směsi se vzduchem tvoří výbušnou směs, a to v rozsáhlé škále koncentrací 4 – 77 % vodíku ve vzduchu. K výbuchu musí dojít iniciací nějakým externím zdrojem, např. jiskrou nebo rozžhaveným předmětem. Stejně nebezpečí hrozí při náhlé expanzi stlačeného vodíku. K výbuchu může dojít samovolně, není potřeba externí iniciace [70].

Směs argon – vodík (na rozdíl od čistého vodíku) umožňuje bezproblémové použití rotační olejové vývěvy pro odvádění plynů a produktů plazmochemického ošetření z reaktoru. Vodík se ve směsi nerozpouští v oleji (nesnižuje čerpací rychlost) a nedochází k situacím, kdy by nebylo možné aparaturu vyčerpat na požadovanou hodnotu tlaku uvnitř (~20 Pa).

Přítomnost argonu ve směsi má za následek rozmanitější spektrum sloučenin, protože dochází k vyššímu stupni ionizace při stejné teplotě. Atomy argonu jsou větší než vodíkové, a proto můžou efektivněji interagovat s vrstvou korozních produktů (dochází k odprašování).

4.6.2 Poměr

Bylo potřeba určit, jaký poměr argonu a vodíku bude ideální pro experimenty tak, aby zůstal zachovaný celkový průtok 50 sccm (tento průtok se ukázal jako vhodný už při měření s čistým vodíkem).

Testování provedla Ing. Lucie Řádková, Ph.D. a výsledky jsou uvedeny v článku [71], který byl prezentován na studentské odborné konferenci Chemie je život.

Výsledný ideální poměr byl vybrán na základě výsledků OES (*Obrázek v příloze 7*), EDX analýzy (*Tabulka v příloze 4*) a měření teplotního zatížení vzorků (*Obrázek v příloze 8*).

Bylo testováno 5 směsí (5 vzorků) argon – vodík podle *Tabulky 12*. Kromě složení směsi pracovních plynů byly ostatní podmínky pro všechny experimenty stejné – dodávaný výkon 200 W v kontinuálním režimu, aby bylo možné porovnat výsledky. Délka každého experimentu se lišila v závislosti na aktuálních výsledcích z OES. Vzorky (5 mosazných kvádrů, *Tabulka 5*) o velikosti 50×15×5 mm³ korodovaly v amoniaku po dobu 30 dní.

Kombinací výsledků jednotlivých měření byl jako nejlepší vybrán experiment 4, se složením směsi 20 sccm argonu a 30 sccm vodíku. Větší detail a diskuze výsledků je uvedena v [71].

Tabulka 12: Poměr směsí argon – vodík u 5 experimentů.

experiment	Ar	H ₂
1	40	10
2	30	20
3	25	25
4	20	30
5	10	40

4.6.3 Příprava vzorků

Jednalo se o přípravu nejrozsáhlejší skupiny vzorků. Důraz byl tentokrát kladen na reálnost korozně aktivního prostředí [5] v kombinaci s našimi časovými možnostmi. Zároveň byly stejným způsobem připraveny vrstvy korozních produktů také na železných, měděných a mosazných vzorcích.

Nejprve byly z bronzového plechu nastříhány vzorky o velikosti 50×20×1 mm³. Na každý vzorek byl vyražen kód, složený z počátečního písmene použitého materiálu (B), čísla (01 – 50) a umístění v korozním prostředí (horizontální H nebo vertikální V), např. B01V. K odmaštění byla použita ultrazvuková lázeň. Nejprve byly vzorky vloženy do kádinky s odmašťovačem (50% STAR® 75P - pěnivý, výrobce Everstar s.r.o). Kádinka byla připevněna svorkou ke stojanu a svým objemem vložena do ultrazvukové vany. Odmašťování probíhalo po dobu 1 minuty. Poté byly vzorky vloženy do druhé kádinky s destilovanou vodou a postup byl zopakován.

Následovala příprava lučavky královské, roztoku kyseliny dusičné a kyseliny chlorovodíkové v poměru 1:3 [72]. Každý vzorek do ní byl ponořen. Jakmile se začaly objevovat bublinky, tak byl vytažen. Tímto postupem jsme narušili přirozenou povrchovou vrstvu korozních produktů a tím se odhalilo kovové jádro vzorku, které se začalo rozpouštět. Následoval oplach destilovanou vodou, ethanolen a usušení proudem teplého vzduchu.

Takto připravené vzorky byly uloženy do 2 korozně aktivních prostředí. Aby byly co nejvíce simulovány reálné podmínky, ve kterých se nacházejí reálné artefakty, tak byl vybrán kompost (kompost se nacházel na zahradě docenta Krčmy) a půda na území města Brna (Obrázek 41, konkrétně se jednalo o zatravněnou část pozemku ve vnitrobloku FCH). Kompost měl za cíl simulaci odpadních jímek střední Evropy a půda simulovala klima střední Evropy. Polovina vzorků v každém korozně aktivním prostředí byla uložena horizontálně a druhá vertikálně.

Vzorky zůstaly v obou prostředích přibližně 2 roky. Po této době byly vzorky vytaženy, zbaveny přebytečné hlíny/kompostu a sušeny po dobu 24 hodin ve vakuové sušárně. Ze speciální bariérové folie (používané v konzervátorské praxi, firma Long life for art [73]) byly vyrobeny sáčky. Následně byl každý vzorek zvlášť uložen do připraveného sáčku. Ke vzorku byl vždy přidán ještě absorbér kyslíku a absorbér vlhkosti. Ze sáčku byl odstraněn přebytečný vzduch a otvor v sáčku byl zataven speciálními kleštěmi. Takto připravené, jednotlivě zabalené, vzorky čekaly na ošetření v plazmatu.



Obrázek 41: Ukládání vzorků do půdy na území města Brna, v prostorách FCH, VUT v Brně.

4.6.4 Podmínky opracování v plazmatu – omezení maximální teploty

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D. provedl úpravu v programu A3 Controler, který řídil celý experiment. Úprava spočívala ve snižování dodávaného výkonu (pro kontinuální režim) nebo střídy (pro pulzní režim, v přehledu podmínek pro opracování jednotlivých vzorků tedy nejsou u pulzního režimu uvedeny hodnoty střídy - *Tabulka 14* a *Tabulka 16*) ve chvíli, kdy se teplota vzorku přiblížila stanovené hranici. Tato hranice (bezpečná teplota) byla stanovena na základě předchozích měření a po konzultaci s odborníky z TM (MCK) v Brně pro bronzové vzorky na 120 °C. Díky této úpravě bylo zaručeno, že nedojde k destrukci vzorku z důvodu jeho vysoké teploty.

Protože byly tentokrát zvoleny vzorky s tloušťkou 1 mm, nebylo možné teplotní čidlo umístit dovnitř do objemu vzorku. Před každým experimentem bylo teplotní čidlo připevněno v povrchu vzorku malým plíškem, který ho udržel na stejném místě během experimentu a zamezil přímému dopadu plazmatu, aby tak nedošlo ke zkreslení naměřených hodnot a byla měřena skutečná teplota vzorku.

4.6.5 Vzorky korodující v kompostu

Byly vybrány 2 referenční vzorky (1 korodující horizontálně a 1 korodující vertikálně, *Obrázek 42*), na kterých byly provedeny analýzy (XRD a EDX), aby bylo zjištěno, z jakých prvků a sloučenin je složená vrstva korozních produktů.



Obrázek 42: Dva vzorky, které byly vybrány jako referenční (vlevo korodoval v horizontální poloze, vpravo korodoval ve vertikální poloze) pro EDX a XRD analýzu.

V *Tabulce 13* jsou uvedeny výsledky z XRD analýzy. Kromě materiálu vzorku (bronz) bylo ve vrstvě korozních produktů objeveno dalších 5, resp. 6 sloučenin (difraktogram je na *Obrázku 9* v příloze). I když oba vzorky korodovaly ve stejném prostředí kompostu, u vzorku korodujícího ve vertikální poloze byl navíc analyzován minerál klinochlor. Také vizuální porovnání vzorků potvrzuje drobné rozdíly.

Tabulka 13: Seznam sloučenin nalezených v korozní vrstvě vzorků korodujících v kompostu podle výsledků z XRD.

vzorec	horizontální poloha	vertikální poloha
CuSn	bronz	bronz
Mg ₅ Al (AlSi ₃ O ₁₀) (OH) ₈	- - -	klinochlor
CaMg(CO ₃) ₂	dolomit	dolomit
Cu ₂ O	kuprit	kuprit
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	malachit	malachit
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	muskovit	muskovit
SiO ₂	sklo	sklo

EDX analýza potvrdila přítomnost 21 prvků (jejich přehled je uveden v *Tabulce* v příloze 5). Po zaokrouhlení na jedno desetinné místo některé prvky vykazují nulové hodnoty (např. chrom u referenčního vzorku korodujícího ve vertikální poloze). Jiné prvky jsou zastoupeny v zanedbatelném množství. Pro tento výzkum je důležité sledovat obsah prvků v původním materiálu (měď a cín) a také iniciátorů koroze (chlor a kyslík).

Výsledky EDX analýzy referenčních vzorků budou následně porovnány s výsledky vzorků po plazmochemické redukci. O úspěšnosti metody vypovídá nárůst obsahu prvků původního materiálu a naopak pokles obsahu iniciátorů koroze.

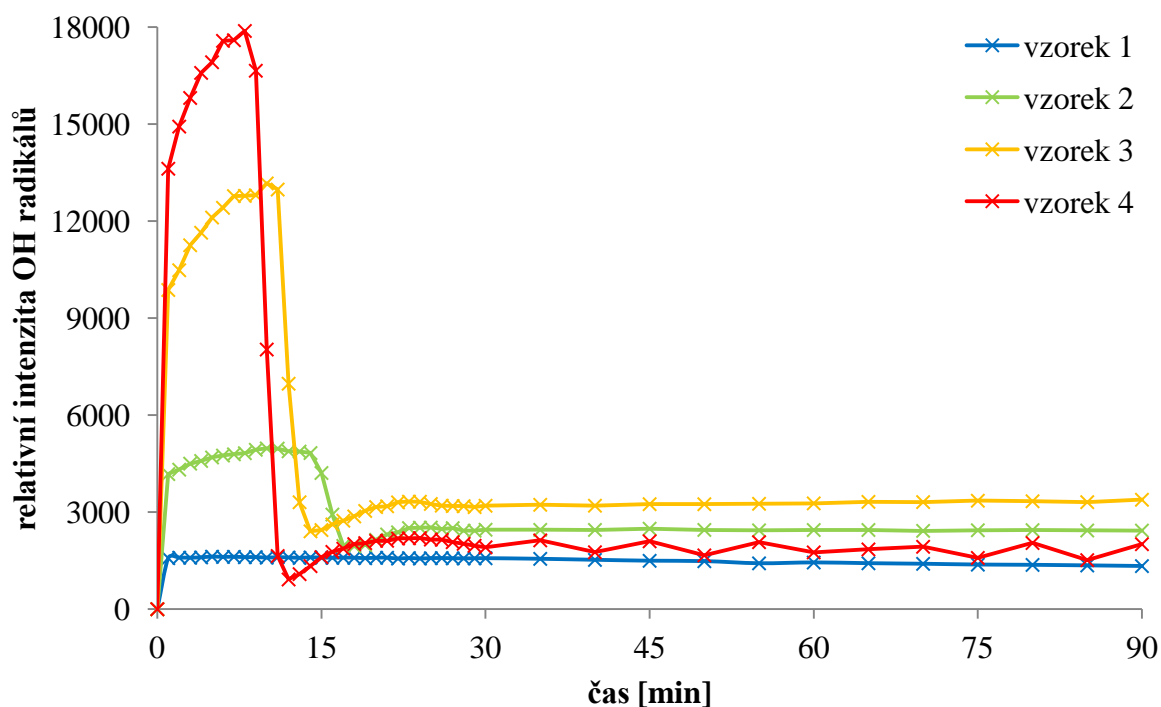
Tabulka 14: Přehled podmínek experimentů pro vzorky korodující v kompostu.

vzorek	umístění v korozním prostředí	dodávaný výkon	režim
1	vertikální	100	kontinuální
2	vertikální	200	kontinuální
3	vertikální	300	kontinuální
4	vertikální	400	kontinuální
5	vertikální	100	pulzní
6	vertikální	200	pulzní
7	vertikální	300	pulzní
8	vertikální	400	pulzní
9	horizontální	100	kontinuální
10	horizontální	200	kontinuální
11	horizontální	300	kontinuální
12	horizontální	400	kontinuální
13	horizontální	100	pulzní
14	horizontální	200	pulzní
15	horizontální	300	pulzní
16	horizontální	400	pulzní

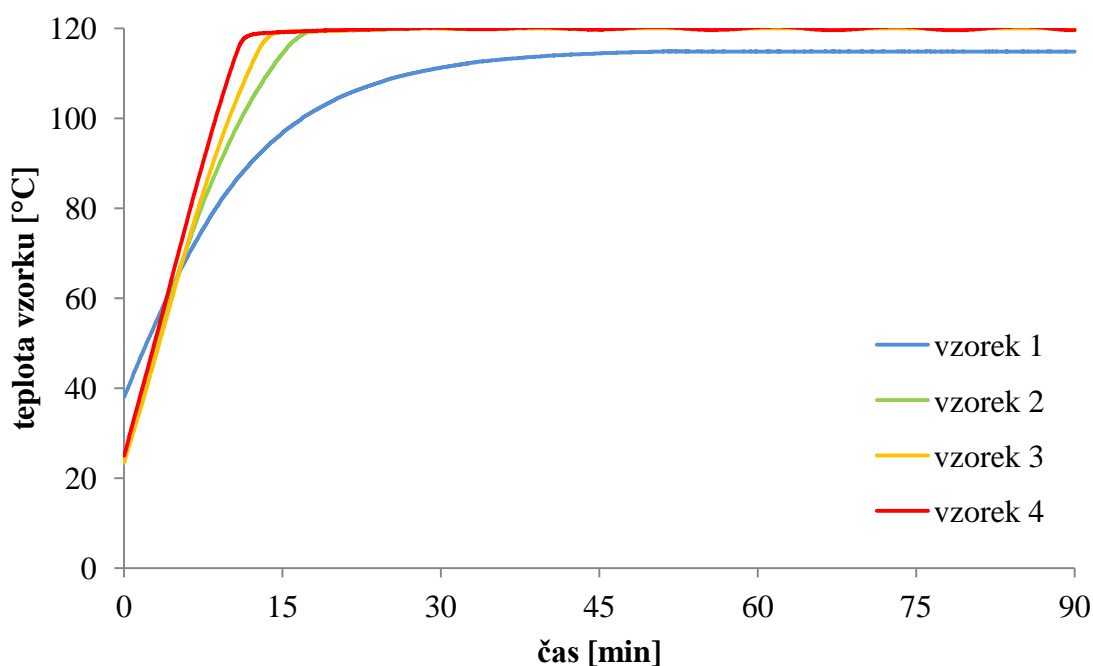
Celkem bylo v plazmatu ošetřeno 16 vzorků, polovina korodujících v horizontální a polovina korodujících ve vertikální poloze. Jak již bylo uvedeno v kapitole 5.6.2, tak vhodnou směsí pro opracování byl argon – vodík, a to v poměru 20:30 sccm. Tlak v reaktoru byl před každým experimentem ~ 20 Pa, během ošetření pak ~ 150 Pa. Podmínky (dodávaný výkon a režim generování plazmatu) byly pro každý vzorek jiné a jsou uvedeny v *Tabulce 14*. Rozsah dodávaného výkonu byl 100 – 400 W.

Průběh každého experimentu byl sledován pomocí OES, konkrétně byla sledována časová závislost relativní intenzity OH radikálů. Po zkušenostech s předešlými experimenty lze říct, že k největším změnám dochází v prvních minutách až desítkách minut. Aby bylo dosaženo co nejpresnějších výsledků, byla emisní spektra snímána v minutových intervalech v prvních třiceti minutách a poté probíhalo měření po 5 minutách. Zároveň probíhalo také měření teploty vzorku. Toto měření probíhalo automaticky každou vteřinu, proto nejsou na křivkách výsledných grafů (*Obrázek 44, 46 50 a 52*) uvedeny jednotlivé body měření, ale pouze souvislá křivka. Všechny experimenty byly řízeny programem A3 controller podle aktuální teploty vzorku tak, jak je uvedeno v kapitole 5.7.4.

Nejprve byly v plazmatu ošetřeny vzorky 1 – 4, podle podmínek uvedených v *Tabulce 14*. V grafu na *Obrázku 43* jsou uvedeny výsledky z OES pro tyto 4 vzorky. Nejvýraznějšího maxima relativní intenzity dosáhl vzorek 4, opracovávaný v plazmatu při nejvyšším dodávaném výkonu 400 W. Naopak nejméně výrazné je maximum pro vzorek 1 (100 W). U experimentu se vzorkem 1 nedocházelo ke snižování dodávaného výkonu, protože se jeho teplota nepřiblížila stanovené hranici. Výsledky teplotního zatížení všech 4 vzorků jsou uvedeny v grafu na *Obrázku 44*. Se zvyšujícím se dodávaným výkonem se snižuje čas dosažení bezpečné teploty.

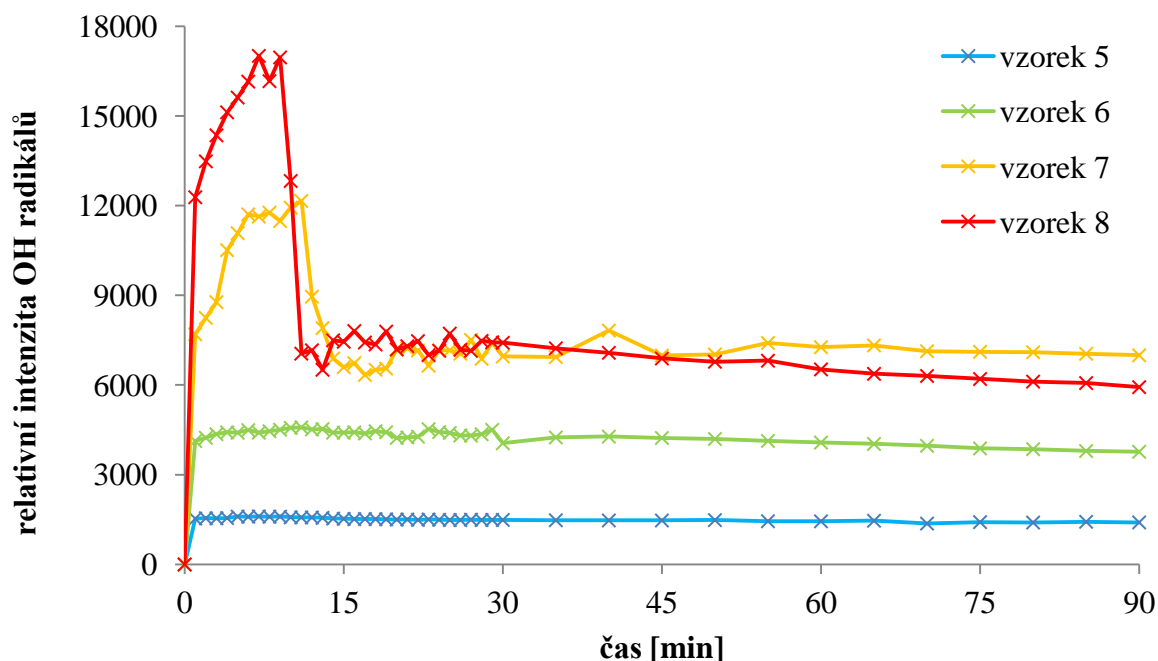


Obrázek 43: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 1 – 4 (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).



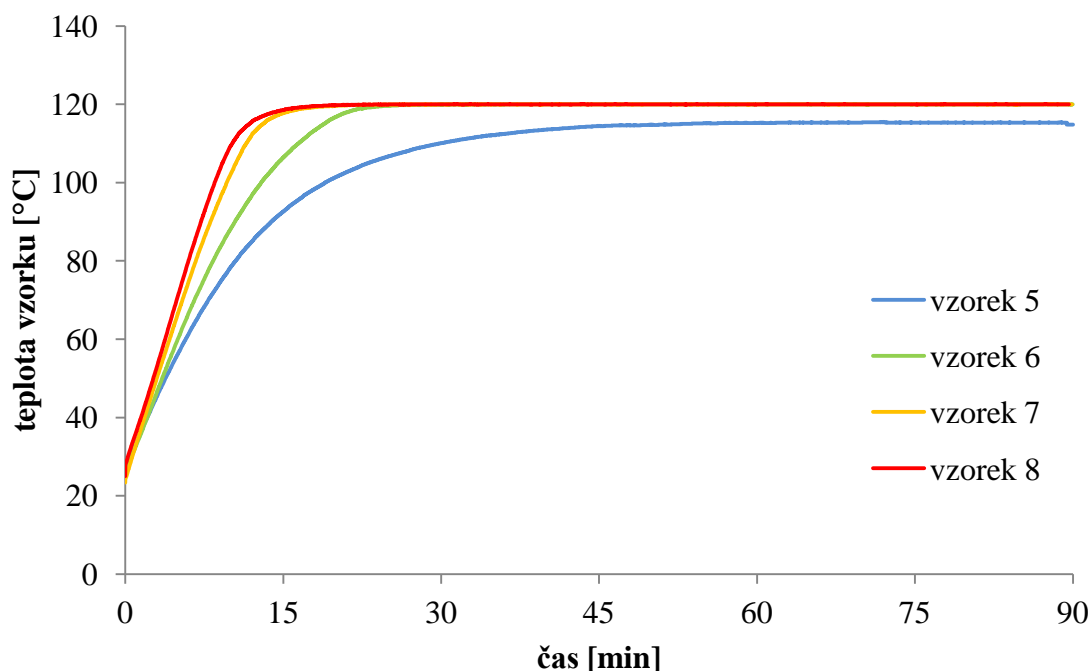
Obrázek 44: Časová závislost teploty vzorků 1 – 4 (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).

Další 4 experimenty probíhaly na vzorcích, které korodovaly opět ve vertikální poloze. Časová závislost relativní intenzity OH radikálů (Obrázek 45) ukazuje, že tak jako v předchozím měření bylo nejvýraznější maximum vytvořeno u vzorku 8 s nevyšším dodávaným výkonem (vzorek 8, 400 W). U vzorků 5 a 6, s nejnižším dodávaným výkonem (100 a 200 W), bylo maximum nevýrazné.

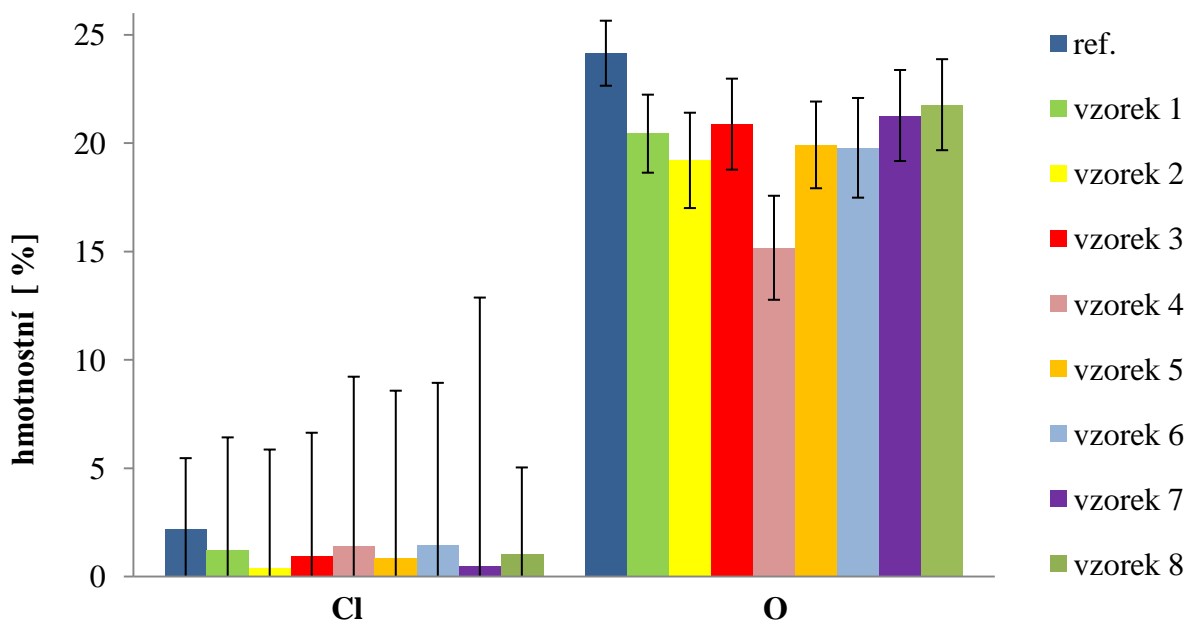


Obrázek 45: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 5 – 8 (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu pulzní).

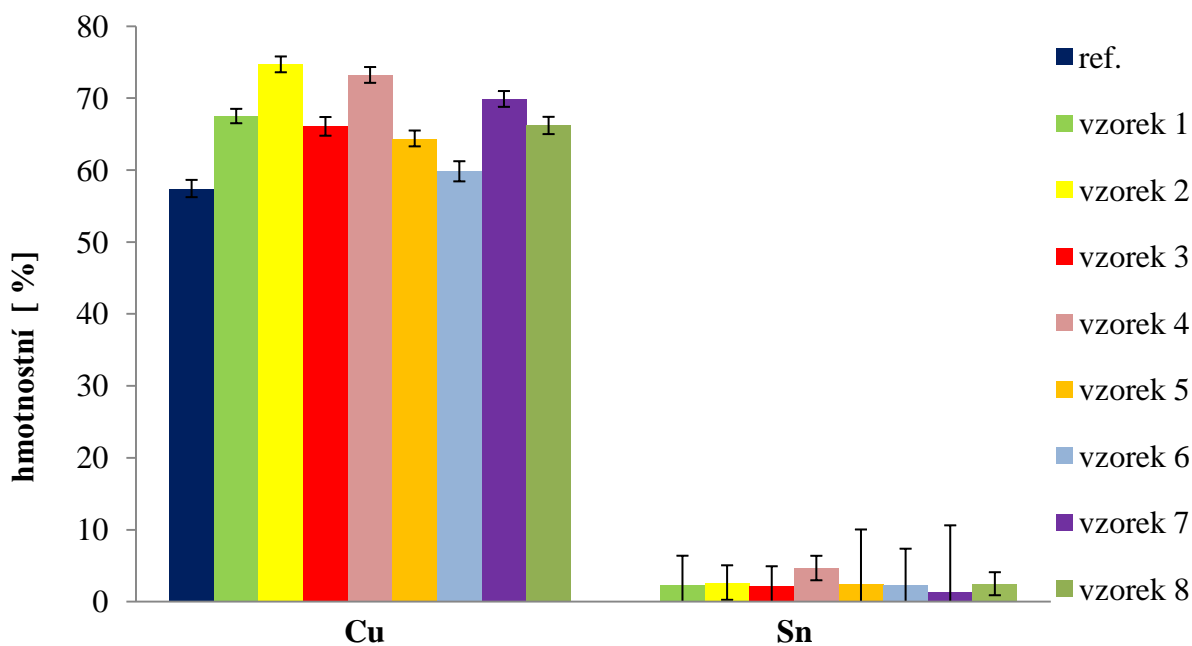
Oproti předchozím experimentům, docházelo ke snižování střídy (pulzní režim) při přiblížení k bezpečné hranici. Ani v tomto případě vzorek 5 s nejnižším dodávaným výkonem (100 W) nedosáhl maximální bezpečné teploty během experimentu, a proto nebylo nutné použít snižování střídy k udržení bezpečné teploty. Výsledky měření teplot všech 4 vzorků jsou uvedeny v grafu na Obrázku 46.



Obrázek 46: Časová závislost teploty vzorků 5 – 8 během plazmochemického ošetření (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu pulzní).



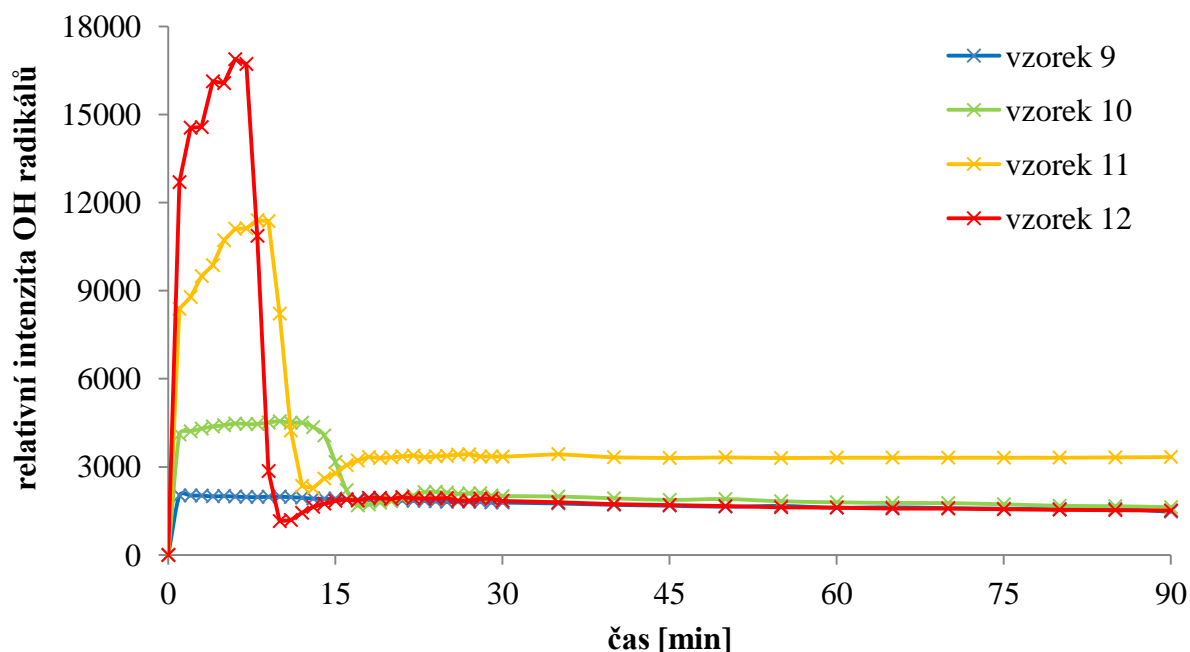
Obrázek 47: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (iniciátorů koroze) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 8 vzorků po plazmochemickém ošetření.



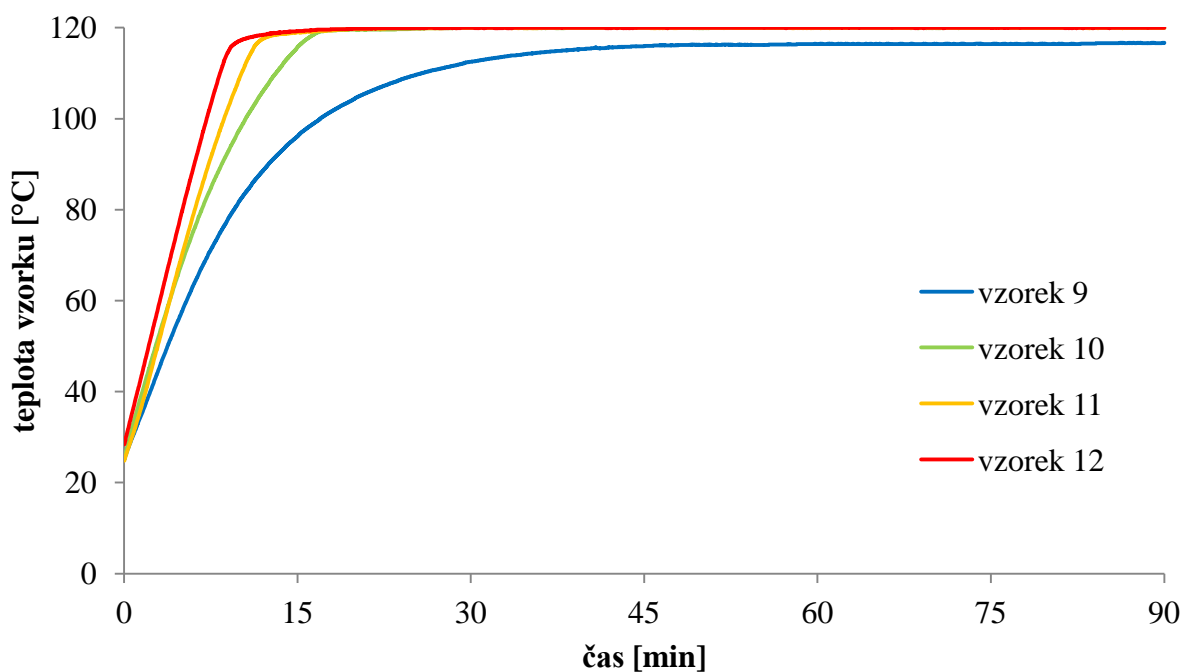
Obrázek 48: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (prvky slitiny, ze které je vzorek) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 8 vzorků po plazmochemickém ošetření.

V Tabulce v příloze 5 je uveden přehled prvků vyskytujících se v korozních vrstevkách u jednoho referenčního vzorku a u vzorků s označením 1 – 8. Jedná se o výsledky EDX analýzy. Jak už bylo uvedeno dříve, nejdůležitější je obsah prvků původního materiálu (Obrázek 47) a iniciátorů koroze (Obrázek 48). V porovnání s referenční vzorkem (bez plazmochemického ošetření), je u všech vzorků patrný trend poklesu obsahu iniciátorů koroze. Naopak je to u prvků původního materiálu

vzorku, kdy po plazmochemickém ošetření došlo k jejich nárůstu. Oba trendy jsou způsobeny redukcí korozních vrstev a odkrýváním plochy původního nekorodovaného povrchu. U referenčního vzorku nebyl ani v jednom měření detekován cín, což svědčí o tom, že na povrchu byla vytvořená souvislá vrstva korozních produktů mědi.

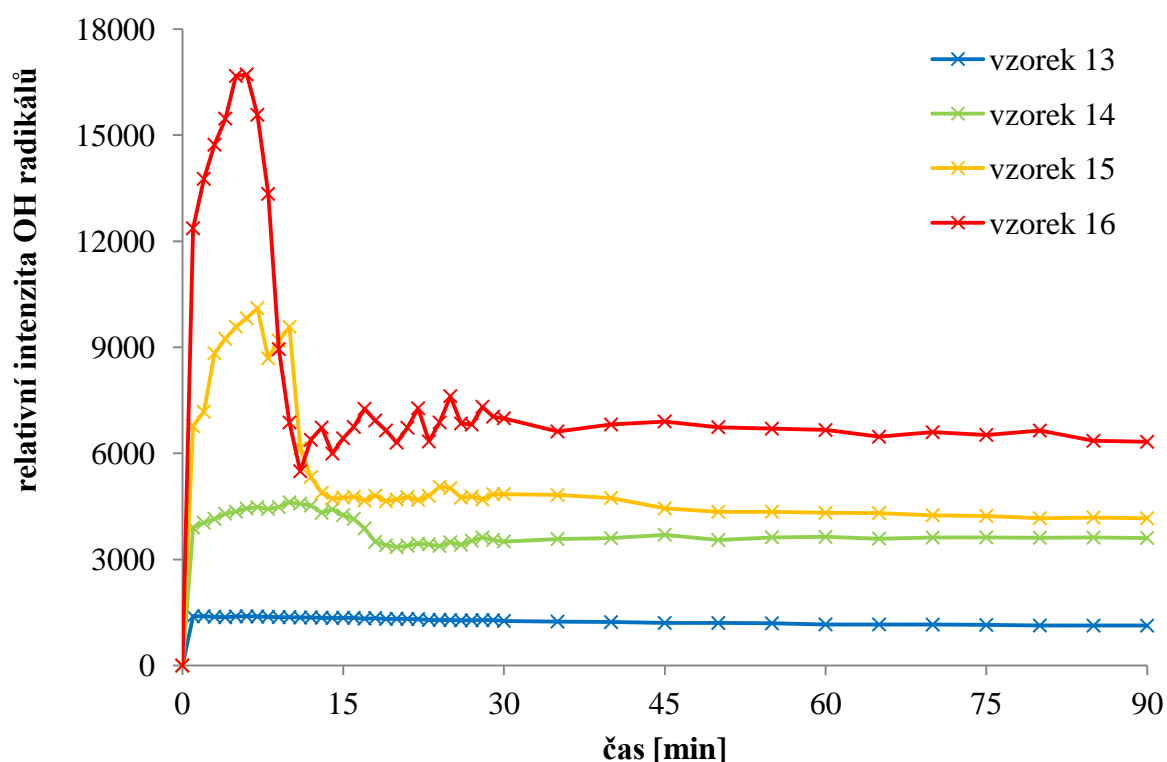


Obrázek 49: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 9 – 12 (vzorky korodovaly v horizontální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).



Obrázek 50: Časová závislost teploty vzorků 9 – 12 během plazmochemického ošetření (korodování v horizontální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).

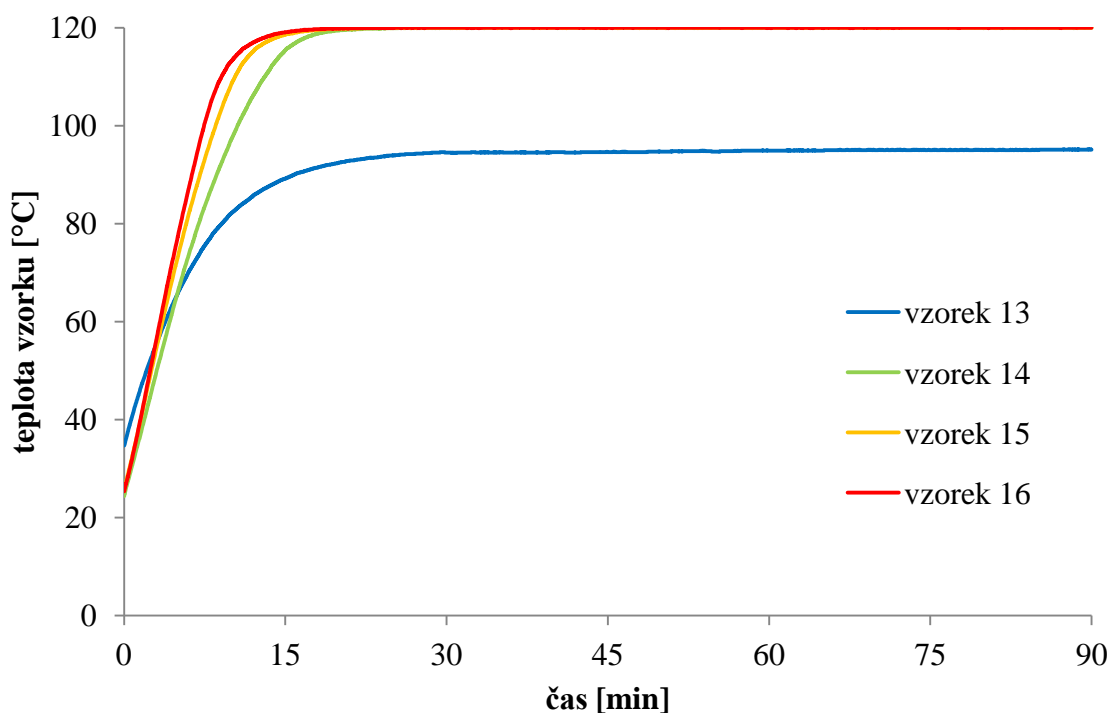
Výsledky z OES ošetřovaných vzorků 9 – 12 (korodovaly v horizontální poloze) jsou uvedeny v grafu na *Obrázku 49*. Největší dodávaný výkon byl během experimentu se vzorkem 12 (400 W). Tento vzorek také dosáhl nejvýraznějšího maxima relativní intenzity OH radikálů. Vzorek 9 byl ošetřován při nejnižším dodávaném výkonu (100 W) a tak jako u vzorku 1 (ze série korodující ve vertikální poloze), ani u tohoto vzorku nepřekročila jako teplota během experimentu bezpečnou hranici a nebyl regulován dodávaný výkon. Výsledky teplotního zatížení pro vzorky 9 – 12 jsou uvedeny v grafu na *Obrázku 50*.



Obrázek 51: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 13 – 16 (vzorky korodovaly v horizontální poloze, režim generování plazmatu pulzní).

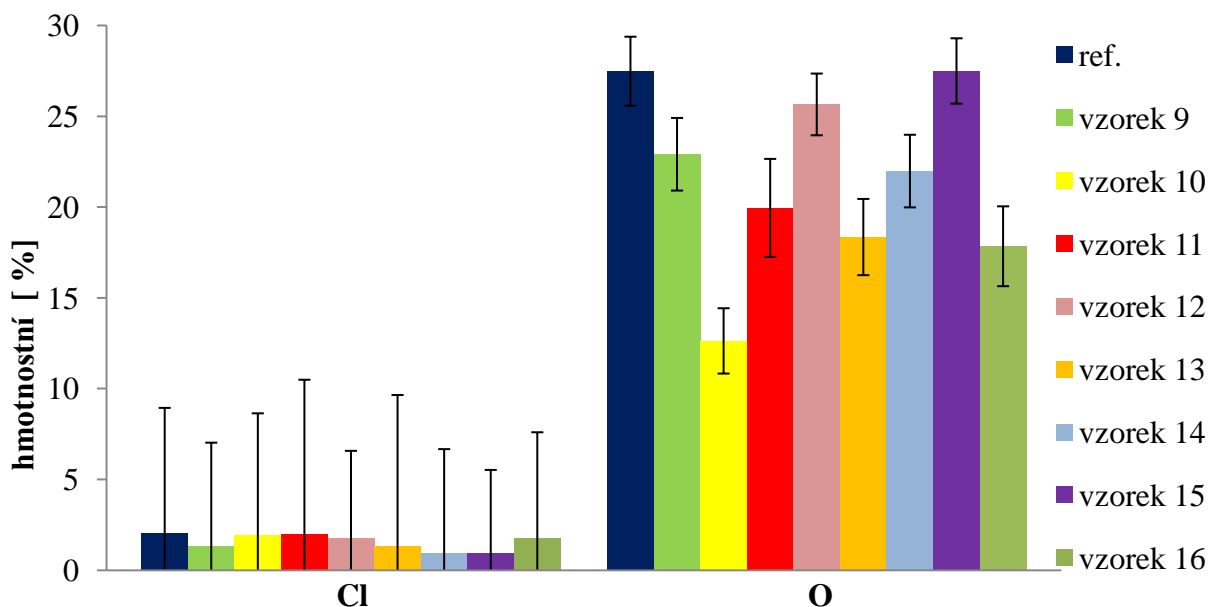
Poslední čtveřici ošetřených vzorků korodujících horizontálně v prostředí kompostu jsou vzorky 13 – 16. Výsledky z OES jsou uvedeny na *Obrázku 51*.

S rostoucí velikostí dodávaného výkonu roste i maximum relativní intenzity OH radikálů. V grafu na *Obrázku 52* jsou uvedeny časové závislosti teplot vzorků. Teplota vzorku 17, s nejnižším dodávaným výkonem 100 W během plazmochemického ošetření, nepřekročila bezpečnou hranici. Její maximální hodnota je také výrazně nižší než u vzorku korodujícího ve vertikální poloze a opracovaného při stejných podmínkách (vzorek 5). Vrstva korozních produktů byla u vzorku 13 silněji inkrustována než u ostatních vzorků. Tento fakt pravděpodobně vedl k nižší maximální dosažené teplotě vzorku během experimentu (v porovnání se vzorkem 5, který byl ošetřován při stejných podmínkách, ale korodoval ve vertikální poloze). Nižší teplota mohla být způsobena ještě chybou v programu A3 controller. Další měření už probíhala standardně.



Obrázek 52: Časová závislost teploty vzorků 13 – 16 během plazmochemického ošetření (vzorky korodovaly v horizontální poloze, režim generování plazmatu pulzní).

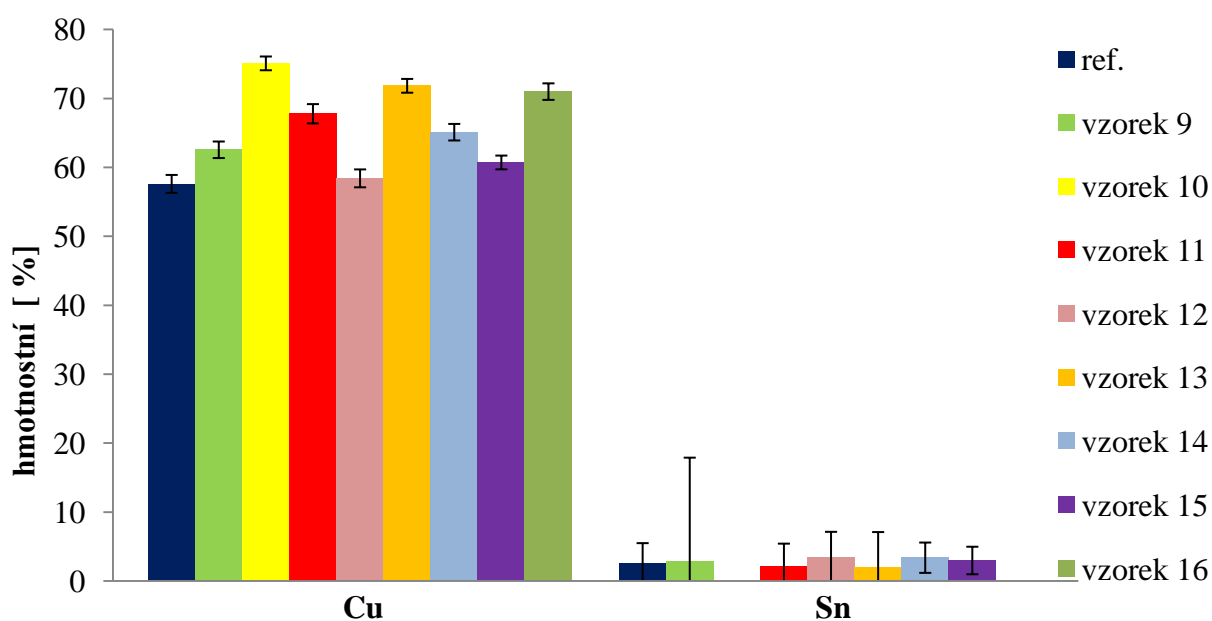
V grafech na Obrázku 53 a Obrázku 54 jsou opět porovnány obsahy 4 vybraných prvků vyskytujících se v korozní vrstvě referenčního vzorku a vzorků 9 – 16 po plazmochemickém ošetření.



Obrázek 53: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (iniciátorů koroze) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 8 vzorků po plazmochemickém ošetření.

Obecně lze říct, že dochází k poklesu obsahu chloru a kyslíku a naopak nárůstu obsahu mědi a cínu. U vzorku 15 nedošlo k poklesu obsahu kyslíku, hodnota je pro referenční i tento vzorek stejná (27,5 hm.%, *Tabulka 6 v příloze*). Důvodem je fakt, že měření probíhalo na dvou odlišných vzorcích, navíc se jedná o průměr z 10 měření na různých místech. U vzorku 10 nebyl po plazmochemickém opracování pozorován žádný obsah cínu. Důvodem bude pravděpodobně fakt, že nedošlo k dostatečné redukci korozní vrstvy tak, aby se odhalil původní materiál vzorku.

Při porovnání výsledků z OES všech 16 opracovaných vzorků je patrné, že pokud je vzorek opracováván v pulzním režimu, tak rozdíl mezi velikostí maximální a minimální hodnoty relativní intenzity OH radikálů je mnohem menší než stejný rozdíl u vzorku opracovávaném v kontinuálním režimu.



Obrázek 54: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (prvky slitiny, ze které je vzorek) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 8 vzorků po plazmochemickém ošetření.

4.6.6 Vzorky korodující v půdě

Tak jako v případě vzorků korodujících v kompostu, byly i zde vybrány 2 referenční vzorky (Obrázek 55). Jednalo se o 1 vzorek korodující v půdě ve vertikální poloze a jeden vzorek korodující v tom stejném prostředí v horizontální poloze.



Obrázek 55: Dva vzorky, které byly vybrány jako referenční (vlevo korodoval v horizontální poloze, vpravo korodoval ve vertikální poloze) pro EDX a XRD analýzu.

Výsledky XRD analýzy (Tabulka 15) potvrdily přítomnost původního materiálu, bronzu, a dalších 6 sloučenin. Tyto sloučeniny jsou pro oba referenční vzorky shodné, což odpovídá i vizuálnímu pozorování (Obrázek 55).

Tabulka 15: Seznam sloučenin nalezených v korozní vrstvě vzorků korodujících v půdě podle výsledků z XRD.

vzorec	horizontální poloha	vertikální poloha
CuSn	bronz	bronz
Al ₄ (OH) ₈ Si ₄ O ₁₀	kaolinit	kaolinit
Cu ₂ O	kuprit	kuprit
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	malachit	malachit
KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂	muskovit	muskovit
Cu ₂ (NO ₃)(OH) ₃	rouaite	rouaite
SiO ₂	sklo	sklo

EDX analýza potvrdila přítomnost 11 prvků (Tabulka v příloze 7). Oproti předchozí analýze vzorků korodujících v kompostu, jde o přibližně poloviční množství prvků. Větší část těchto prvků byla zastoupena minoritně, některé po zaokrouhlení na jedno desetinné místo z výsledků vypadly (fosfor u referenčního vzorku korodujícího ve vertikální poloze). Tyto výsledky budou později porovnány s výsledky EDX analýzy pro vzorky opracované v plazmatu.

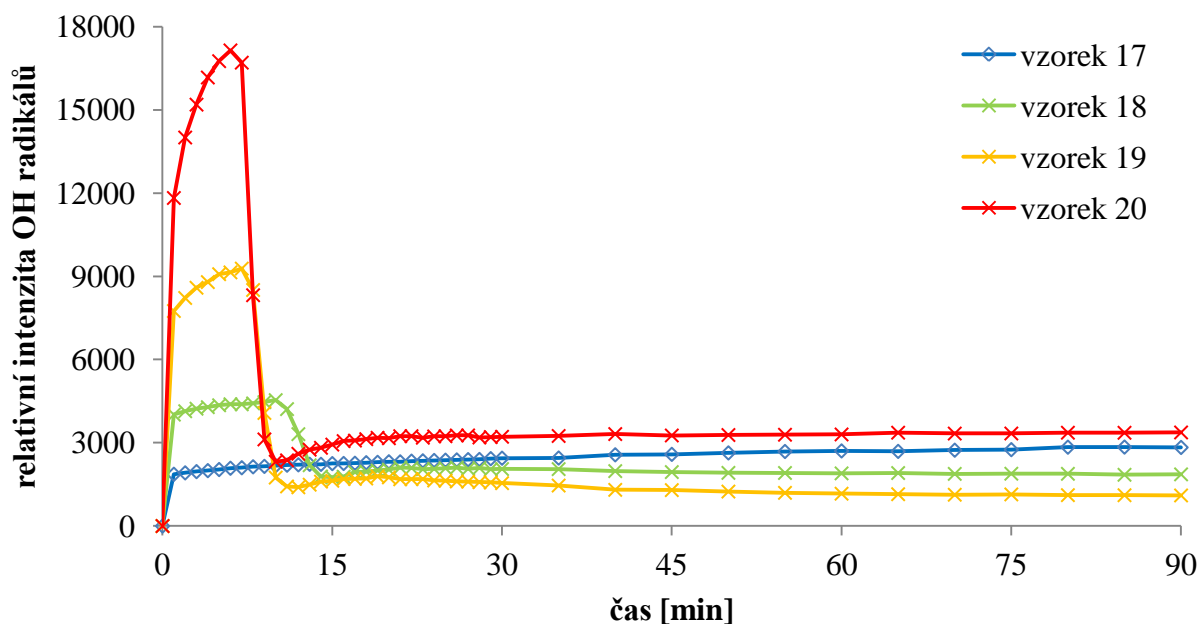
Celkem bylo k opracování v plazmatu nachystáno dalších 16 vzorků s označením 17 – 32. Protože se během měření ukázalo, že dodávaný výkon 100 W je sice vhodný z hlediska dodržování bezpečné teploty, ale z podle výsledků OES nedocházelo k efektivní redukci, tak vzorky s označením 25 a 29 nakonec nebyly v plazmatu ošetřeny a bude je možné využít pro jiná měření. Podmínky opracování vzorků korodujících v půdě jsou uvedeny v Tabulce 16.

Tabulka 16: Přehled podmínek experimentů pro vzorky korodující v půdě.

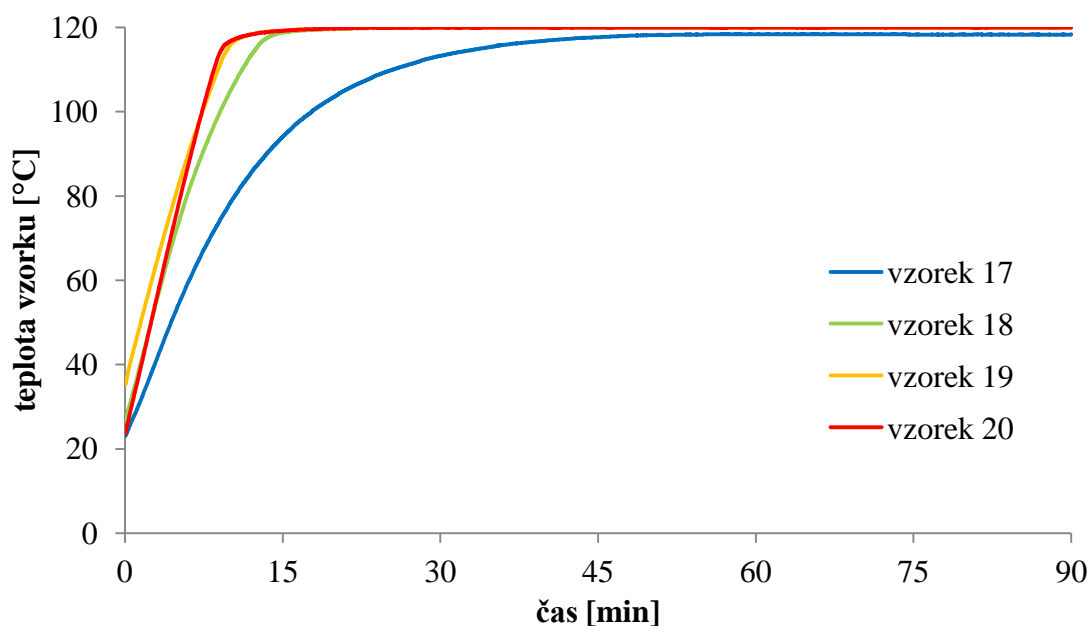
číslo vzorku	údaje o způsobu vzniku vrstvy korozích produktů		údaje o aplikaci plazmatu	
	korozní prostředí	umístění v korozním prostředí	dodávaný výkon	režim
17	půda	vertikální	100	kontinuální
18	půda	vertikální	200	kontinuální
19	půda	vertikální	300	kontinuální
20	půda	vertikální	400	kontinuální
21	půda	vertikální	100	pulzní
22	půda	vertikální	200	pulzní
23	půda	vertikální	300	pulzní
24	půda	vertikální	400	pulzní
25	půda	horizontální	-	-
26	půda	horizontální	200	kontinuální
27	půda	horizontální	300	kontinuální
28	půda	horizontální	400	kontinuální
29	půda	horizontální	-	-
30	půda	horizontální	200	pulzní
31	půda	horizontální	300	pulzní
32	půda	horizontální	400	pulzní

Tak jako v předchozích experimentech se vzorky korodujícími v prostředí kompostu, tak i zde probíhalo monitorování každého experimentu pomocí OES a měření teploty. Emisní spektrum bylo snímáno každou minutu v první 30-ti minutách a pak pokračovalo vždy po pěti minutách. Důvodem je fakt, že největší změny probíhají v prvních desítkách minut, tak aby byly zaznamenány s dostatečnou přesností. Sejmuté emisní spektrum bylo vyhodnoceno a výsledek byl zaznamenán do grafu časové závislosti relativní intenzity OH radikálů. Měření teploty probíhalo automaticky každou vteřinu experimentu, proto je výsledkem graf časové závislosti teploty vzorku. V grafu nejsou jednotlivé body, ale jen spojitá čára, a to právě díky automatickému záznamu po celou dobu experimentu. Dodávaný výkon byl v rozmezí 100 – 400 W. Byla použita stejná směs argon – vodík v poměru 20:30. Před každým experimentem byl plazmochemický reaktor vyčerpán na ~ 20 Pa, po spuštění se pohyboval kolem 150 Pa. Každé jednotlivé měření se řídilo bezpečnou teplotou a bylo řízeno programem A3 controller.

Měření prvních 4 vzorků (korodujících v půdě ve vertikální poloze) bylo řízeno omezením dodávaného výkonu ve chvíli, kdy se teplota vzorku přiblížila bezpečné hranici. U vzorku s nejnižším dodávaným výkonem nedošlo k dosažení 120 °C (Obrázek 57). Zároveň u tohoto vzorku nedošlo k vytvoření výrazného maxima relativní intenzity OH radikálů, jak je vidět v grafu na Obrázku 56. Nejvýraznějšího maxima dosáhl vzorek s nejvyšší hodnotou dodávaného výkonu (400 W).

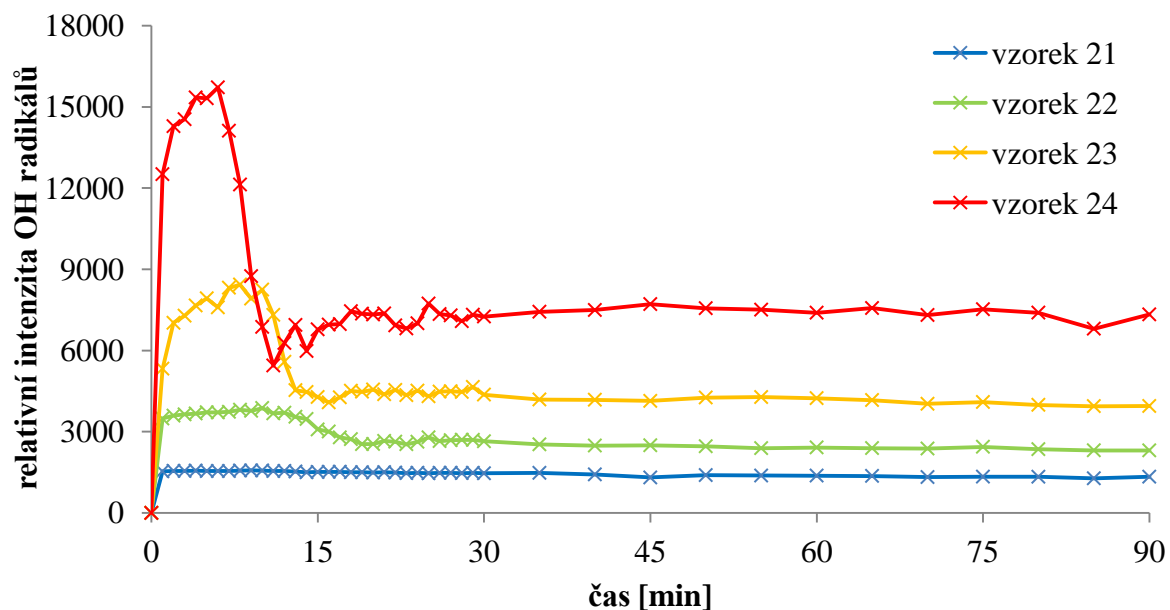


Obrázek 56: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 17 – 20 (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).

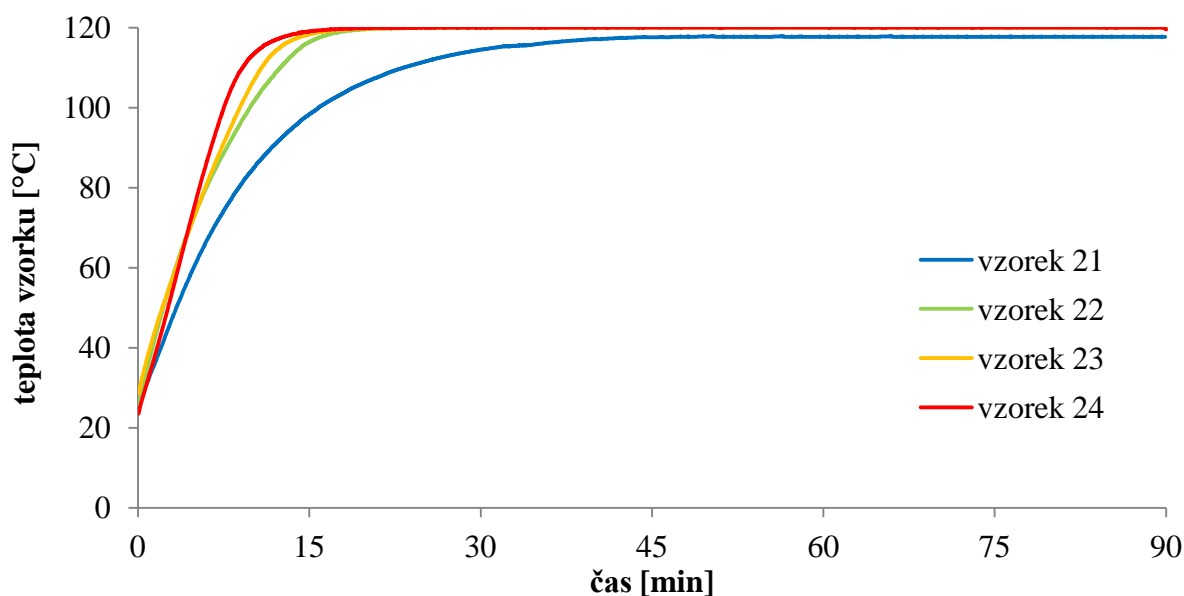


Obrázek 57: Časová závislost teploty vzorků 17 – 20 během plazmochemického ošetření (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).

Další 4 experimenty proběhly se vzorky 21 – 24. Tyto vzorky korodovaly v půdě ve vertikální poloze a byly ošetřeny v pulzním režimu, tzn., že jakmile se teplota vzorku začala přibližovat ke 120 °C, tak program A3 controller začal snižovat střihu tak, aby nedošlo k překročení této teploty (Obrázek 59). U vzorku 21 s nejnižším dodávaným výkonem 100 W opět nedošlo k překročení bezpečné teploty a nebylo u něj pozorováno výrazné maximum relativní intenzity OH radikálů (Obrázek 58), proto tento výkon už nebyl u dalších plánovaných měření (vzorek 25 a vzorek 29) použit.



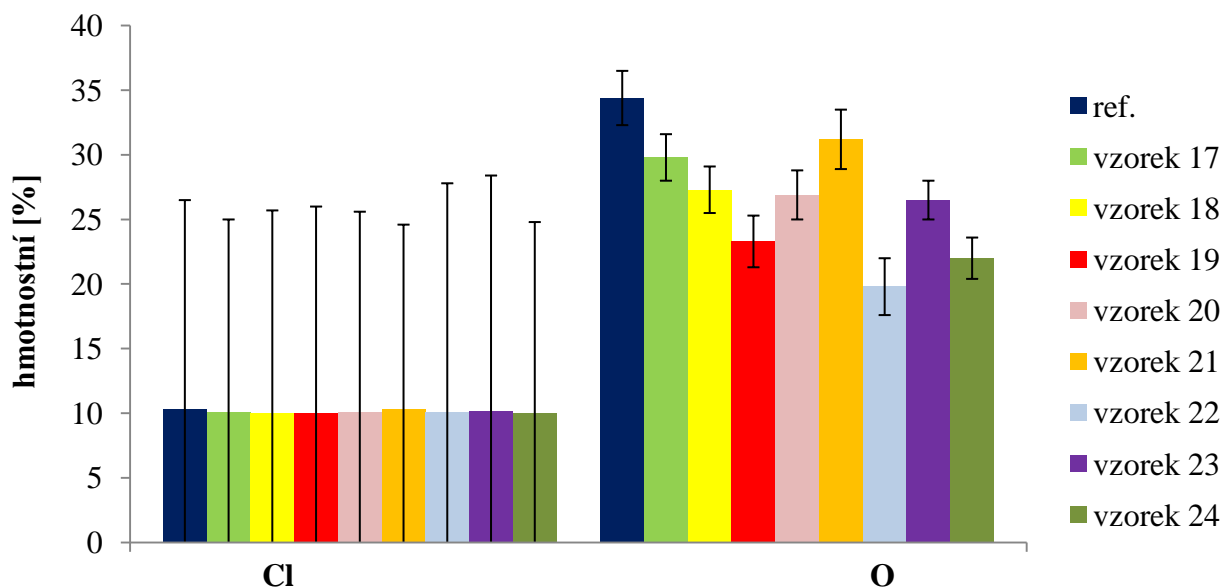
Obrázek 58: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 21 – 24 (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu pulzní).



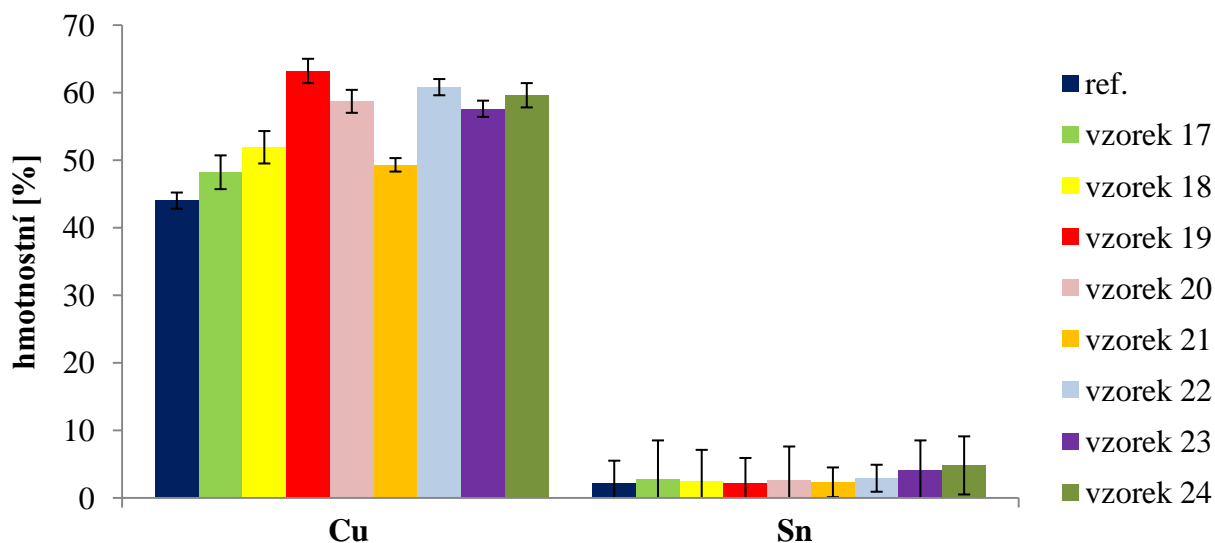
Obrázek 59: Časová závislost teploty vzorků 21 – 24 během plazmochemického ošetření (vzorky korodovaly ve vertikální poloze, režim generování plazmatu pulzní).

Grafy na *Obrázcích 60 a 61* znázorňují porovnání obsahů prvků ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a vzorků 17 – 24 po plazmochemickém ošetření. Jde o celkem 4 vybrané prvky: 2 iniciátory koroze (chlor a kyslík, *Obrázek 60*) a původní materiál vzorků (měď a cín, *Obrázek 61*). V grafu na *Obrázku 60* se očekával pokles obsahu prvků v korozní vrstvě po plazmochemickém ošetření. Obsah chloru byl tak malý (*Tabulka v příloze 7*), že byla ke všem hodnotám chloru připočtena hodnota 10, aby byl graf přehlednější. U všech vzorků došlo k poklesu obsahu chloru kromě vzorku 21, kde zůstala hodnota stejná. U obsahu

kyslíku byla situace průkaznější, ve všech případech došlo k poklesu obsahu kyslíku po plazmochemickém ošetření. U prvků slitiny, ze které byly vyrobeny vzorky (měď, cín), došlo ve všech případech po ošetření k nárůstu jejich obsahu oproti referenčnímu vzorku (Obrázek 61).



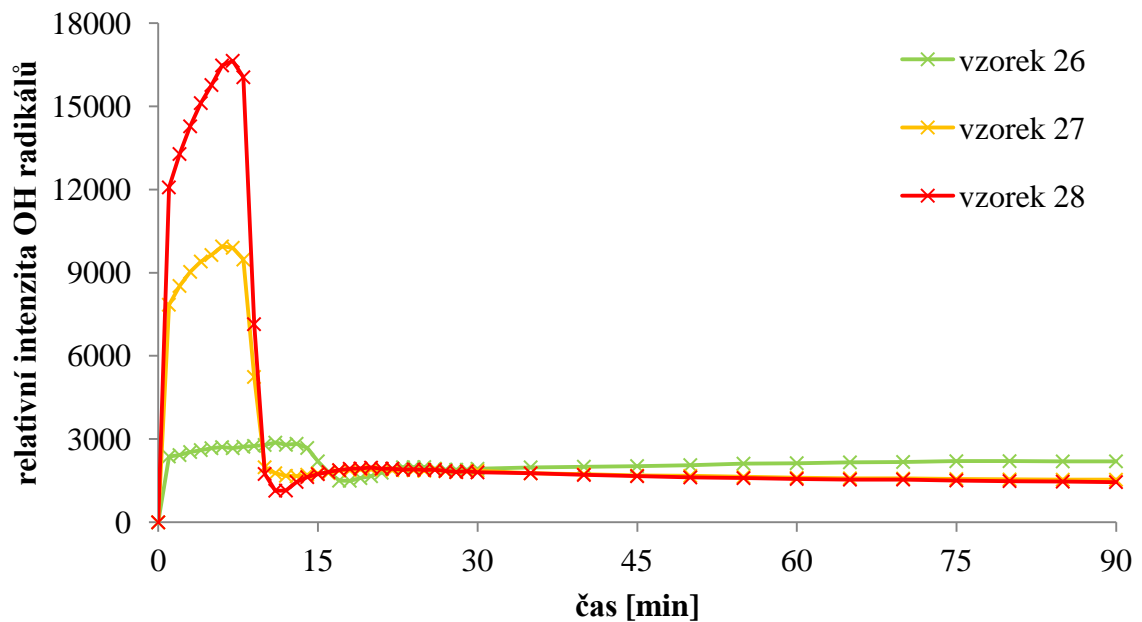
Obrázek 60: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (iniciátorů koroze) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 8 vzorků po plazmochemickém ošetření. Hodnoty pro chlor (hm. % i jejich nejistoty) byly kvůli přehlednosti zvýšeny o 10.



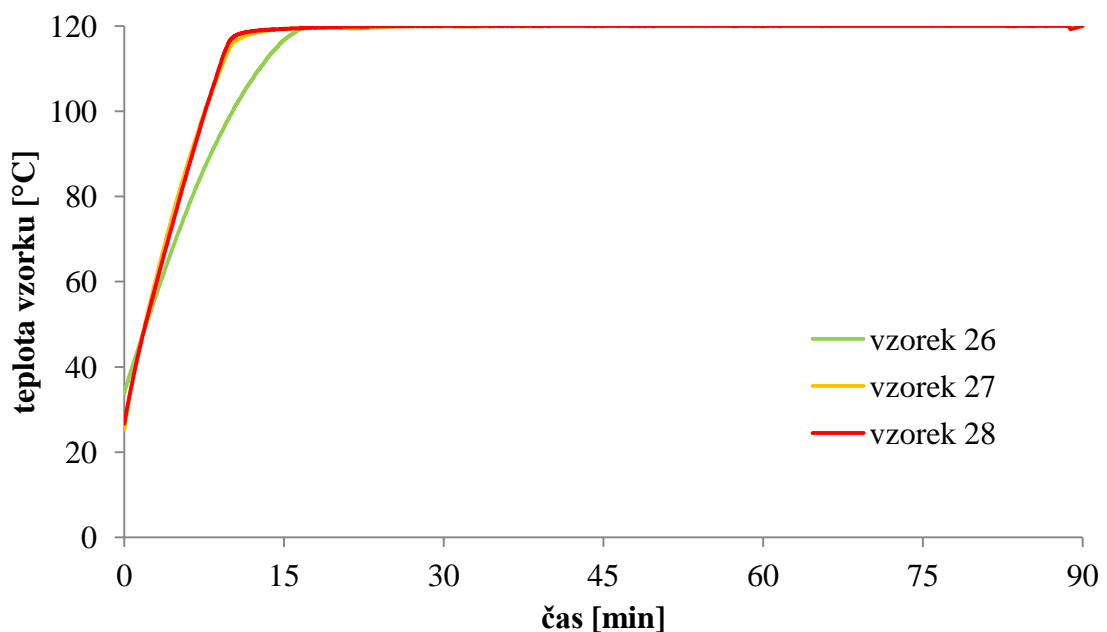
Obrázek 61: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (prvky slitiny, ze které je vzorek) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 8 vzorků po plazmochemickém ošetření.

Z plánovaných 4 dalších měření proběhly 3, vzorek 25 s dodávaným výkonem 100 W nebyl ošetřen. Vzorky 26 – 28 korodující v horizontální poloze byly opracovány v pulzním režimu. Nejvýraznějšího maxima dosáhl vzorek s dodávaným výkonem 400 W (Obrázek 62). Průběhy

teplot vzorků 27 a 28 byly téměř totožné (Obrázek 63), zatímco u vzorku 26 došlo k pozvolnějšímu nárůstu teploty.



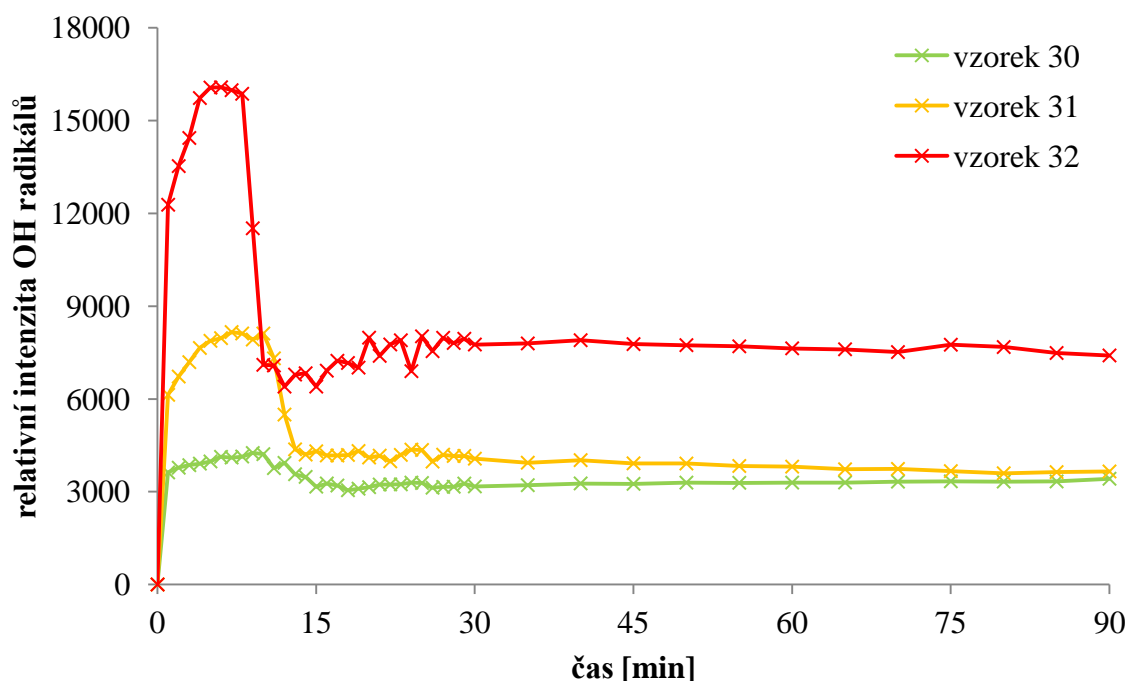
Obrázek 62: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 26 – 28 (vzorky korodovaly v horizontální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).



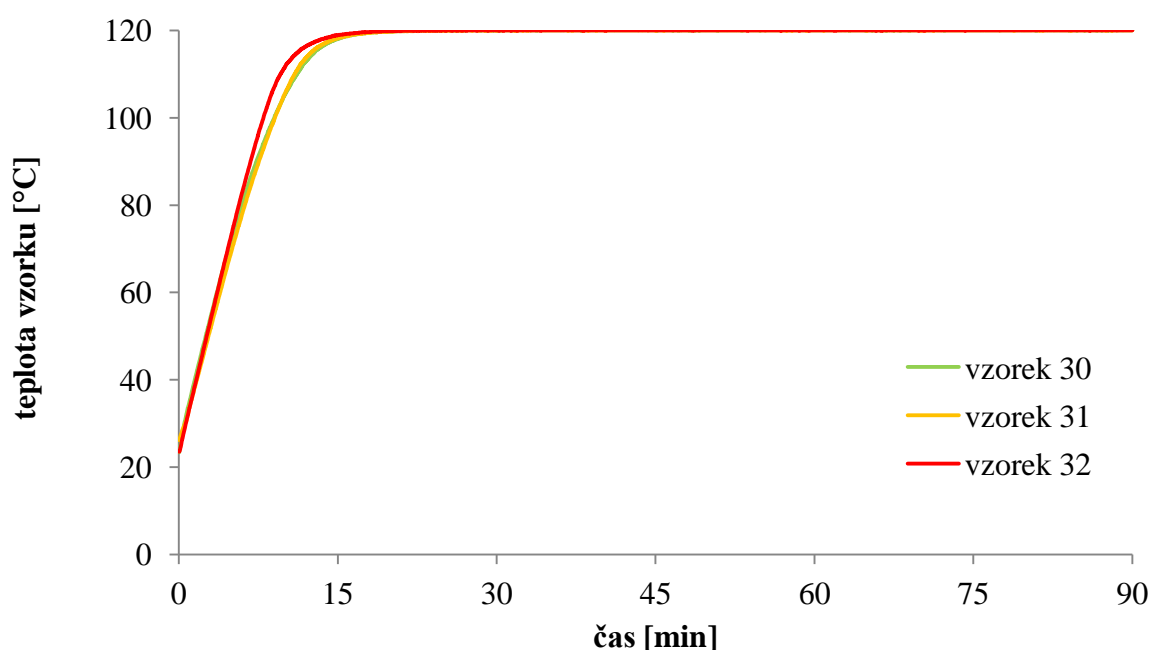
Obrázek 63: Časová závislost teploty vzorků 26 – 28 během plazmochemického ošetření (vzorky korodovaly v horizontální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).

Z poslední plánované čtveřice vzorků byly v plazmatu ošetřeny 3 vzorky – s dodávaným výkonem 200, 300 a 400 W v pulzním režimu. Nejvýraznější maximum relativní intenzity OH

radikálů bylo pozorováno u vzorku 32 (400 W, *Obrázek 64*). Křivky znázorňující teplotní zatížení vzorků na *Obrázku 65* jsou pro všechny vzorky podobné, mírně se odchyľuje u vzorku 30.



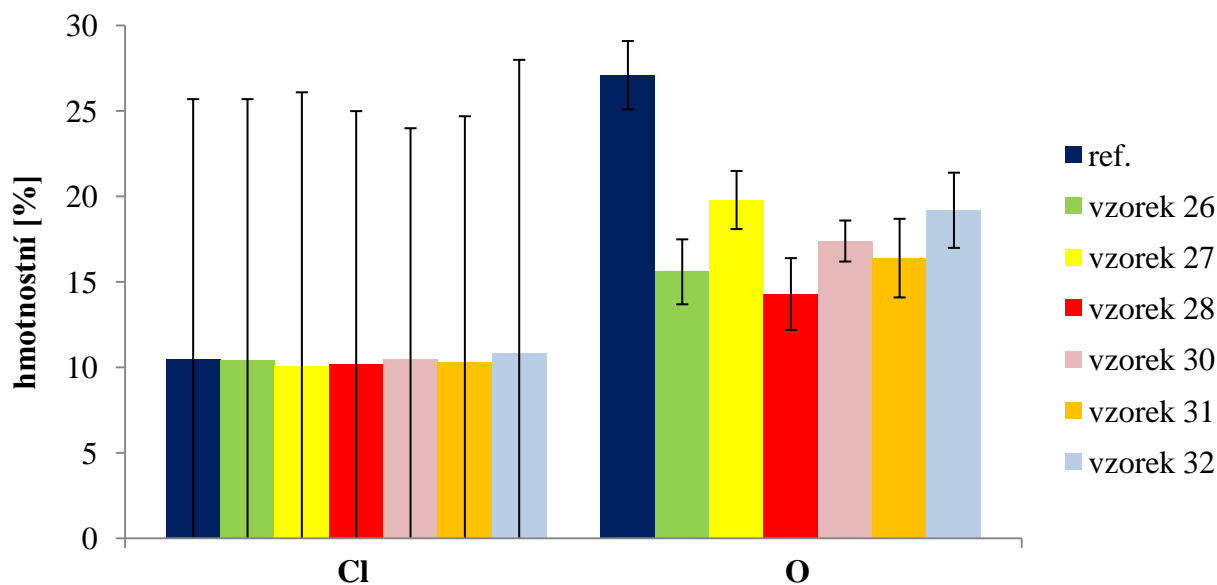
Obrázek 64: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro vzorky 30 – 32 (vzorky korodovaly v horizontální poloze, režim generování plazmatu pulzní).



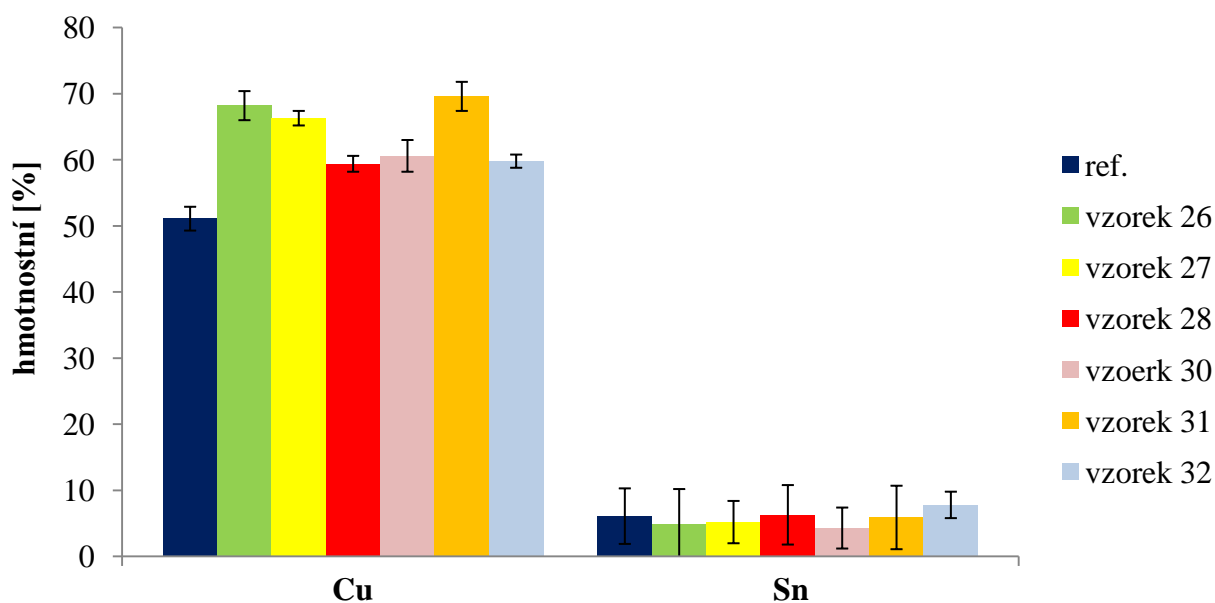
Obrázek 65: Časová závislost teploty vzorků 30 – 32 během plazmochemického ošetření (vzorky korodovaly v horizontální poloze, režim generování plazmatu kontinuální).

Grafy na *Obrázcích 66 a 67* porovnávají obsah prvků ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku (bez aplikace plazmochemického ošetření) s obsahem prvků 6 vzorků po plazmochemickém ošetření. Kvůli přehlednosti bylo k hodnotám v grafu na *Obrázku 66*

u chloru přičtena hodnota 10. U chloru došlo k poklesu obsahu před a po aplikaci plazmatu. Výjimku tvoří vzorek 32, kdy je hodnota po aplikaci vyšší než u referenčního vzorku. U vzorku 26 pak hodnota obsahu chloru zůstala stejná jako u referenčního vzorku. Tyto dvě nepřesnosti můžou být způsobeny tím, že EDX analýza probíhala na dvou různých vzorcích (referenčním a po vzorku ošetření) v nehomogenním prostředí (mohlo být ovlivněno také vegetací). Obsah kyslíku je u všech vzorků nižší než u referenčního.



Obrázek 66: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (iniciátorů koroze) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 6 vzorků po plazmochemickém ošetření. Hodnoty pro chlor (hm. % i jejich nejistoty) byly kvůli přehlednosti zvýšeny o 10.



Obrázek 67: Porovnání obsahu 2 vybraných prvků (prvky slitiny, ze které je vzorek) ve vrstvě korozních produktů referenčního vzorku bez plazmochemického ošetření a 6 vzorků po plazmochemickém ošetření.

Výsledky na *Obrázku 67* by měly ukazovat na větší obsah mědi a cínu po plazmochemické redukci. U mědi je tento předpoklad splněn ve všech případech. U cínu jen u vzorků 28 a 32, ostatní vzorky obsahují po ošetření menší množství cínu než referenční vzorek (*Tabulka v příloze 8*).

4.7 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 68*), 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 TM v Brně.



Obrázek 68: *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.

Tabulka 17: *Prvky identifikované na referenční části nalezeného bronzového dláta pomocí EDX analýzy.*

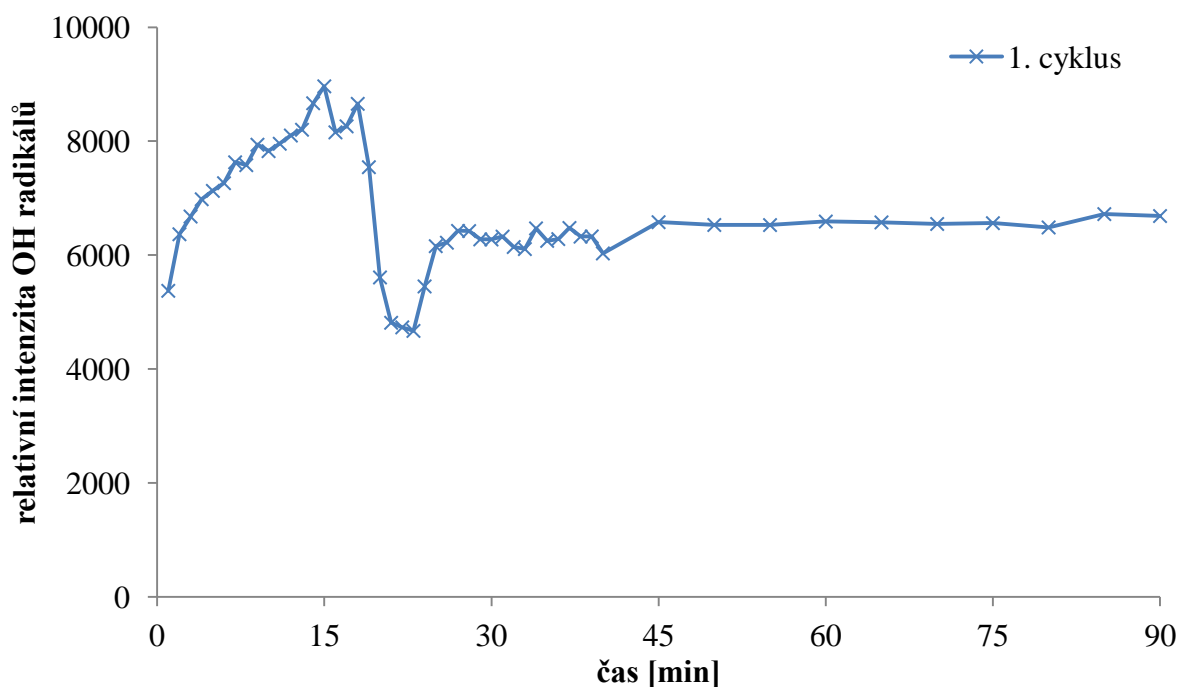
<u>prvek</u>	<u>hmotnostní %</u>
Al	5,6
C	13,4
Ca	4,3
Cu	7,4
Fe	3,1
K	3,0
Mg	0,9
O	41,8
P	1,1
Si	17,9
Sn	1,5

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 17*. 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).

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

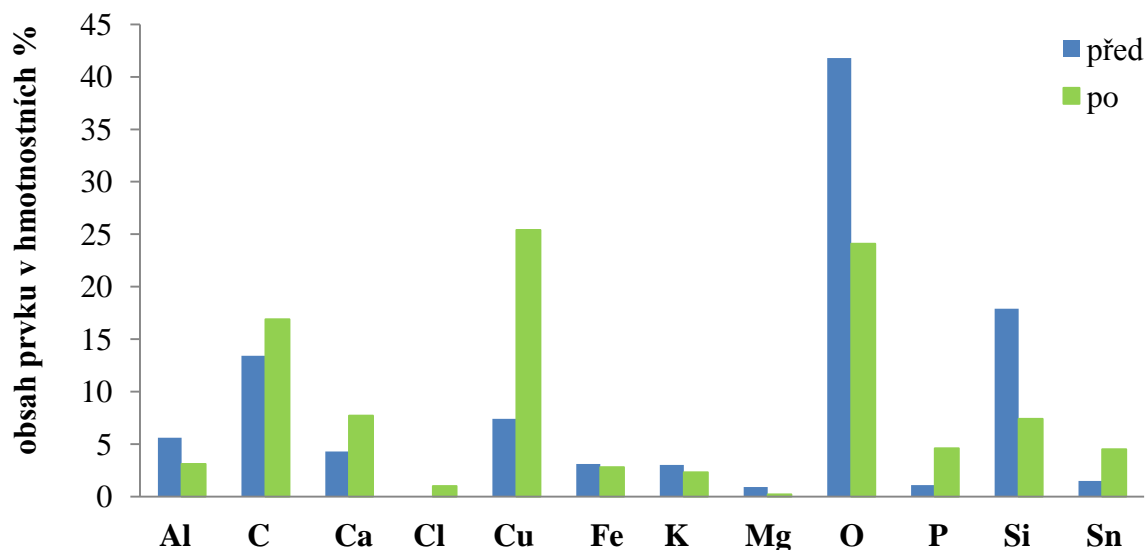
Část 1 byla v plazmatu ošetřena 1 cyklem v plazmatu. Výsledky z OES jsou zobrazeny v grafu na *Obrázku 69*. Měření emisních spekter bylo přizpůsobeno aktuálním výsledkům, proto probíhalo každou minutu (na rozdíl od předchozích měření, kdy vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů probíhalo mnohem 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.



Obrázek 69: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů části 1 nalezeného bronzového dláta.

Po aplikaci plazmatu byla část 1 odeslána na EDX analýzu. Detailní výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 9* v příloze. V grafu na *Obrázku 70* je zobrazeno porovnání výsledků EDX analýzy na referenční části a části 1 po aplikaci 1 cyklu plazmatu. Došlo k nárůstu obsahu chloru, mědi

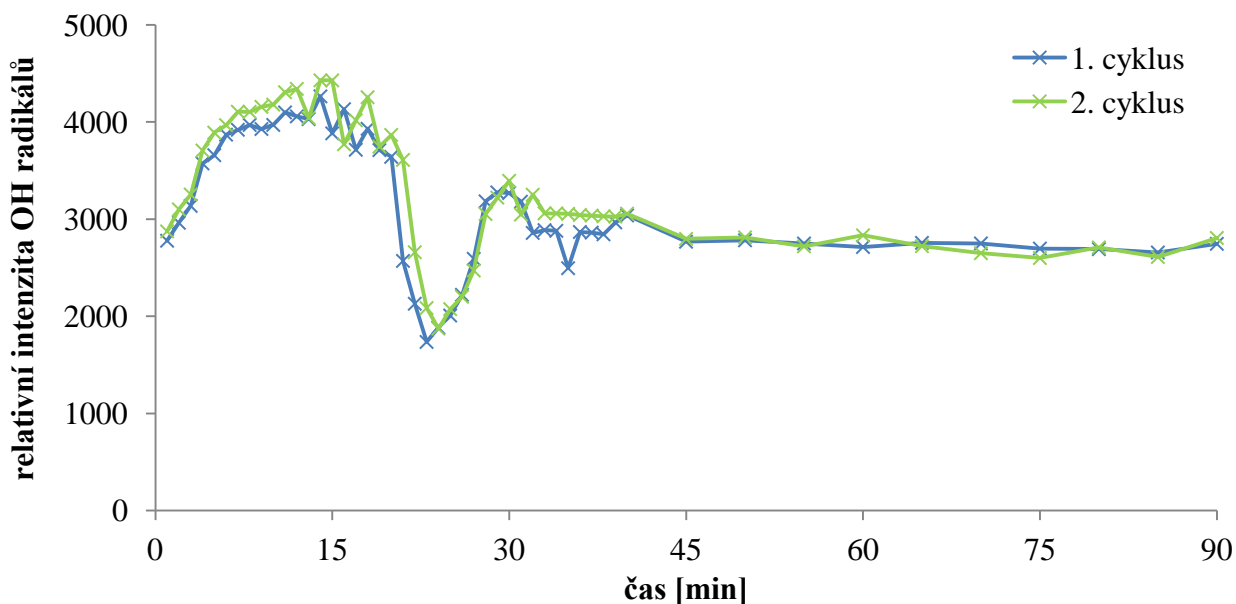
a cínu, naopak k poklesu obsahu kyslíku. Větší obsah chloru po aplikaci plazmatu není žádoucím jevem.



Obrázek 70: Porovnání obsahů prvků (EDX analýza) z referenční části (před) a části 1 po 1 cyklu aplikace plazmatu (po).

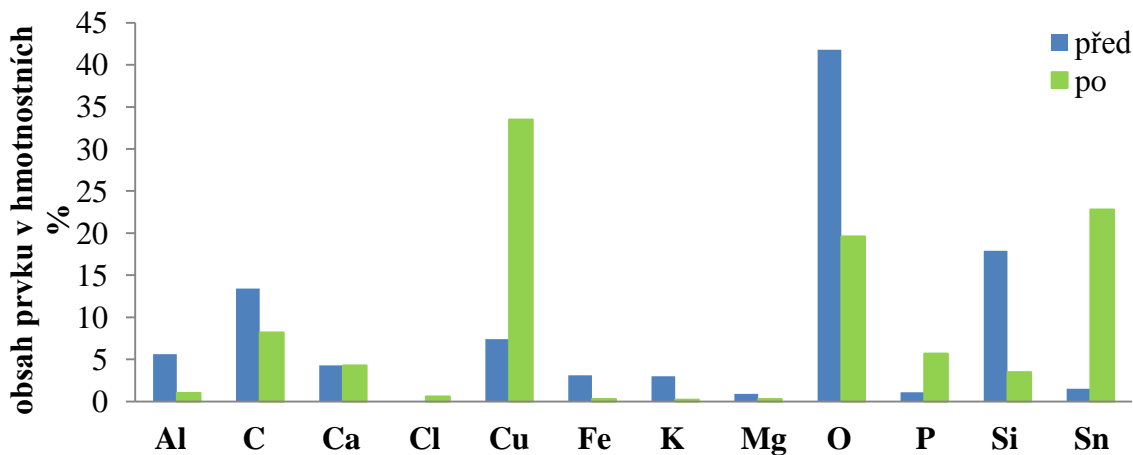
ČÁST 2

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 71*. Průběh je podobný, jako v případě části 1.



Obrázek 71: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů části 2 nalezeného bronzového dláta.

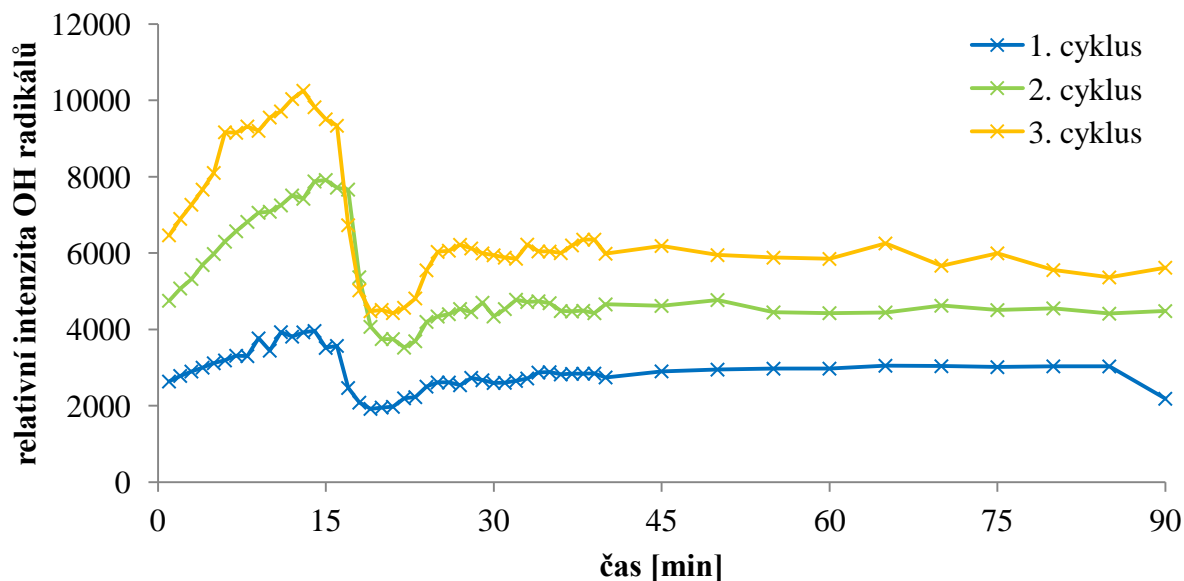
Po 2 cyklech ošetření v plazmatu výsledky EDX analýzy (Obrázek 72, Tabulka v příloze 10) ukazují další nárůst obsahu mědi a cínu. V případě cínu je nárůst opravdu velký. Důvodem může být fakt, že na povrchu části 2 byla místa, která měla kovový lesk a nebyla úplně pokryta vrstvou korozních produktů. Obsah kyslíku poklesl. Obsah chloru je nižší než u části 1 po aplikaci 1 cyklu plazmatu. Oproti referenční části je opět vyšší.



Obrázek 72: Porovnání obsahů prvků (EDX analýza) z referenční části (před) a části 2 po 2 cyklech aplikace plazmatu (po).

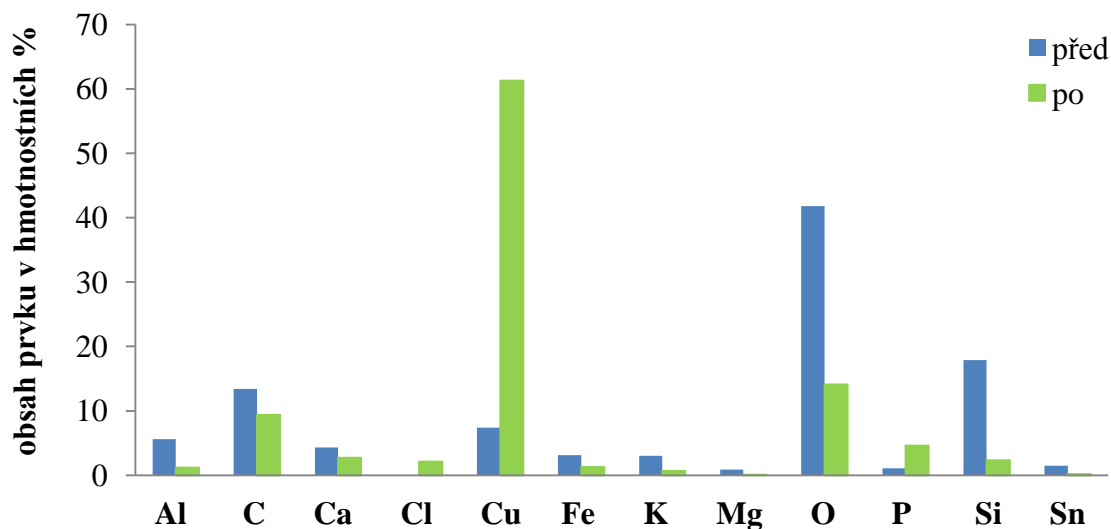
ČÁST 3

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.



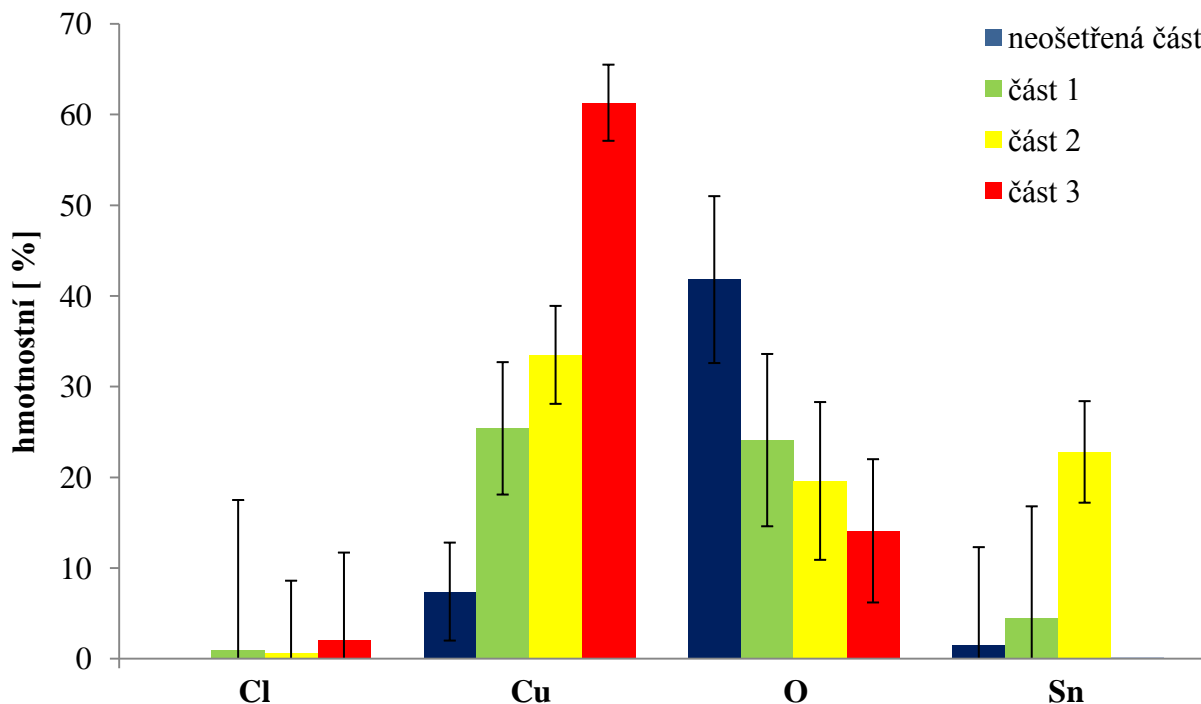
Obrázek 73: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů části 3 nalezeného bronzového dláta.

Výsledky OES jsou uvedeny v grafu na *Obrázku 73* a ukazují stejný průběh relativní intenzity OH radikálů, jako v případě obou předchozích částí



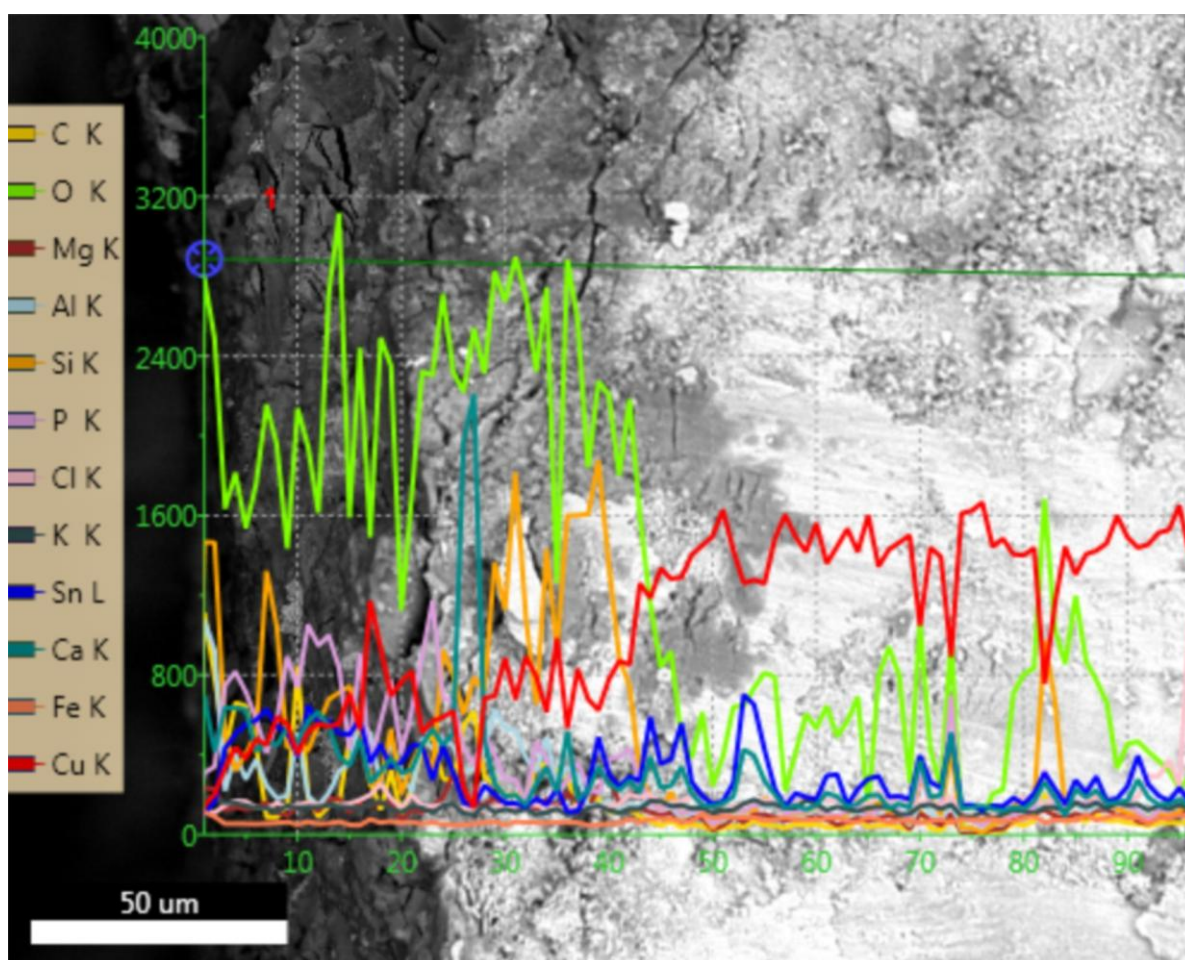
Obrázek 74: Porovnání obsahů prvků (EDX analýza) z referenční části (před) a části 3 po 3 cyklech aplikace plazmatu (po).

Výsledky EDX (*Obrázek 74*) 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 75: 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 75*. 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 vyvářel 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 potvrzoval 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.



Obrázek 76: Prvkové složení korozní vrstvy z referenční části. Modré kolečko označuje místo, ze kterého byla pořizena analýza.

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 76* 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 76* 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).

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.

5 ZÁVĚR

V dizertační práci byla řešena problematika odstraňování korozních vrstev bronzu. 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, 133 z nich bylo použito pro experimentální část této práce. Na všech byly uměle připraveny vrstvy korozních produktů. Příprava těchto vrstev probíhala chemickou cestou (exsikátor, korozní komora, páry kyseliny chlorovodíkové, solanka) nebo přírodní cestou (uložení do hlíny, kompostu nebo substrátu pro výsev a množení). 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 nalezová 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.

Nejprve bylo připraveno 7 vzorků a na nich vrstvy korozních produktů. Tvorba korozních produktů probíhala v parách koncentrované kyselině chlorovodíkové v exsikátoru (14 dní). Plazma bylo aplikováno při různých podmínkách, vždy byl ale efektivní výkon 50 nebo 100 W. Z výsledků OES byla počítána rotační teplota. Ukázalo se, že s rostoucím efektivním výkonem jsou hodnoty rotační teploty v čase ustálenější (jsou pozorovány menší výkyvy). Celkově rotační teplota nijak zásadně nezávisela na podmínkách experimentu (výkon, střída). Tyto výsledky však byly zatíženy velkou nejistotou, proto se od výpočtů v následujících experimentech upustilo. Dalším závěrem plynoucím z výsledků OES bylo do budoucna snížení intervalu snímání emisních spekter z 5 na 1 minutu (v začátcích experimentů), aby bylo dosaženo přesnějších výsledků. XRD analýza u vše vzorků prokázala přítomnost pouze nantokitu, a to na celém povrchu (bronz nebyl v difraktogramech vůbec identifikován).

Dále byly připraveny 2 vzorky pro sledování rozvoje vrstev korozních produktů. Korodování probíhalo chemickou cestou, tentokrát ve zředěné kyselině chlorovodíkové, opět v exsikátoru (30 dní). Průběžně byly měřeny XRD difraktogramy, které ukázaly přítomnost bronzu, 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 teplota vzorku během experimentu. Bylo zkoumáno teplotní zatížení 8 vzorků s různým poměrem povrch:objem bez vrstvy korozních produktů a pak s vrstvou korozních produktů. Plazmochemické opracování obou měření proběhlo

při stejných podmínkách, takže bylo možné porovnat teploty. U 7 vzorků s vrstvou korozních produktů byla nejvyšší dosažená teplota vyšší než u stejných vzorků bez této vrstvy. Dalším sledovaným parametrem byla hmotnost vzorků bez vrstvy korozních produktů, s vrstvou korozních produktů a vzorků s vrstvou korozních produktů po aplikaci plazmatu. Tady se potvrdil předpoklad a vzorky bez vrstvy korozních produktů měly nejnižší hmotnost, poté následovaly vzorky vrstvou korozních produktů po opracování v plazmatu a nevyšší hmotnost měly vzorky s vrstvou korozních produktů bez opracování v plazmatu. K redukci na původní hmotnost po aplikaci plazmatu nedošlo. Nebyly použity žádné předměty pro mechanické odstranění vrstvy korozních produktů (snížení hmotnosti bylo na základě zkřehnutí a samovolného odpadávání této vrstvy).

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 přísádek písku) po dobu 1 měsíce. Výsledky OES ukázaly 2 maxima relativní intenzity OH radikálů, což mohlo souviset s odbourání 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.

V následujících experimentech byl k vodíku přidán ještě argon. Hlavní motivací pro tuto změnu byla bezpečnost (čistý vodík je ve směsi se vzduchem výbušný) a stabilizace výboje (týká se hlavně větších aparatur). Byl stanoven nejvhodnější poměr argon:vodík o celkovém průtoku 50 sccm (20:30 sccm). Zároveň došlo ke stanovení tzv. bezpečné teploty 120 °C (pro bronzové vzorky) po vyhodnocení předchozích měření a po konzultaci s kolegy z TM (MCK) v Brně. Program A3 controller byl upraven tak, aby během měření nedošlo k překročení bezpečné teploty. Buď docházelo (při přiblížení ke 120 °C) ke snižování střídny nebo výkonu. Pro toto měření byla připravena nejrozsáhlejší skupina vzorků. Během přípravy byl kladen důraz na simulaci reálných podmínek, takže vzorky korodovaly v půdě, kompostu a substrátu pro výsev a množení po dobu 2 let. V posledním případě bohužel nedošlo k rozvoji vrstev korozních produktů. Vzorky korodující v půdě a kompostu byly opracovány v plazmatu při různých podmínkách. Nejnižší dodávaný výkon 100 W se ukázal jako nedostačující, takže od jeho použití bylo upuštěno. Na vzorcích byla provedena EDX analýza před a po ošetření. Vrstvy korozních produktů vzorků korodujících v kompostu byly rozmanitější na množství prvků než u vzorků korodujících v půdě. Obsahovaly jen velmi malý obsah sledovaného chloru, v některých případech byly hodnoty po opracování v plazmatu vyšší než u referenčního vzorku. To mohlo být způsobeno faktem, že měření neprobíhalo na stejném vzorku před a po plazmochemickém opracování. Obsah kyslíku po opracování klesal, zatímco obsah mědi a cínu rostl.

XRD analýza ukázala, že vrstvy připravované chemickou cestou obsahovaly nantokit a paratakamit, což jsou sloučeniny obsažené v divoké patině. Oproti tomu, vrstvy korozních produktů vzniklých v reálném prostředí během 2 let obsahovaly dominantně kuprit a malachit. To jsou sloučeniny tvořící ušlechtilou patinu.

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). 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 této 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.

6 POUŽITÁ 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] NOVÁK, P.: *O konzervování a restaurování památek a studijním programu na chemické škole*. Chemické listy, 2007, Praha: Česká společnost chemická, , 687-688, 101(9). ISSN: 0009-2770. Dostupné z: http://www.vscht.cz/chem_listy/docs/full/2007_09_687-688.pdf
- [3] KNOTKOVÁ, D.; KREISLOVÁ, K.: *Koroze mědi a bronzu - vybrané technologie restaurování*. Zprávy památkové péče, 2004, Praha, 64 (4). ISSN: 1210-5538.
- [4] KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; 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*. Minsk, 2012, 561–564. ISBN: 978–985–7055–01–2
- [5] *Česká technická norma: Koroze kovů a slitin - Základní termíny a definice*. Český normalizační institut, ČSN EN ISO 8044 (038001), 2000, Praha.
- [6] *Úmluva o ochraně archeologického dědictví Evropy*. Archeologický ústav AV ČR, Praha, v.v.i. [online], [cit. 2017-03-18]. Dostupné z <http://www.arup.cas.cz/?cat=556>.
- [7] *Chart of signatures and ratifications of Treaty 143*. Council of Europe [online], [cit. 2017-03-18]. Dostupné z <http://www.coe.int/en/web/conventions/fulllist/conventions/treaty/143/signatures>.
- [8] *Zákon o státní památkové péči: č. 20/1987 Sb.* Ministerstvo kultury ČR [online], [cit. 2017-03-18]. Dostupné z <http://www.mkcr.cz/assets/kulturni-dedictvi/pamatkovy-fond/legislativa/28--Uplne-zneni-s-judikaturou.doc>.
- [9] *Program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI) (2011-2017)*. [online], [cit. 2014-01-16]. Dostupné z: <http://www.isvav.cz/programmeDetail.do?rowId=DF>.
- [10] FOJTÍKOVÁ, P.: *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronz*. Bakalářská práce. VUT v Brně, Fakulta chemická. 2009. Vedoucí práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

- [11] 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.
- [12] DANIELS, V. D.; HOLLAND, L.; PASCOE, M.V.: *Gas Plasma Reactions for the Conservation of Antiquities*. *Studies in Conservation*. 1979, 85-92, 24 (2). DOI: 10.2307/1505791.
- [13] DANIELS, V.: *Plasma Reduction of Silver Tarnish on Daguerreotypes*. *Studies in Conservation*. 1981, 45-49, 26 (2).
- [14] 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).
- [15] 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).
- [16] 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).
- [17] DE GRAAF, M., J.; SEVERENS, R.; VAN DE SANDE, M., J., F.; VAN DE SANDEN, M., C., M.; SCHRAM, D., C.; MEIJERS, H., J., M.; KARS, H.: *Hydrogen atom cleaning of archeological artefacts*. *Journal of Nuclear Materials*. 1993, 380-382, 200 (3). DOI: 10.1016/0022-3115(93)90313-n.
- [18] DE GRAAF, M., J.; SEVERENS, R.; VAN IJZENDOORN, L., J.; MUNNIK, F.; MEIJERS, H., J., M.; KARS, H.; VAN DE SANDEN, M., C., M.; SCHRAM, D., C.: *Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment*. *Surface and Coatings Technology*, 1995, 351-354, 74-75. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08323-5.
- [19] DE GRAAF, M., J.; SEVERENS, R.; DAHIYA, R., P.; VAN DE SANDEN, M., C., M.; SCHRAM, D., C.: *Anomalous fast recombination of hydrogen plasmas involving rovibrational excitation*. *Physical Review E*. 1993, 2098-2102, 48 (3). DOI: 10.1103/PhysRevE.48.2098

- [20] SCHMIDT-OTT, K.: *Application of low pressure plasma treatment at the Swiss National Muzeum and assessment of the results*. Journal of Swiss archeology and art history, 1997, 45-50, 54. Dostupné z <http://www.e-periodica.ch/digbib/view?pid=zak-003:1997:54#69>.
- [21] VOÛTE, A.: *The plasma equipment at the Swiss National Museum: observations and improvements*. Journal of Swiss archeology and art history, 1997, 41-44, 54.
- [22] SCHMIDT-OTT, K.; BOISSONNAS, V.: *Low-pressure hydrogen plasma: An assessment of its applications on archaeological iron*. Studies in Conservations. 2002, 81-87, 22 (47).
- [23] TYLECOTE, R., F.; BLACK, J., W., B.: *The effect of hydrogen reduction on the properties of ferrous materials*. Studies in Conservation, 1980, 87–96, 25. DOI: 10.2307/1505864.
- [24] EHRENREICH, R., M.; STRAHAN, K.: *The effects of boiling on the quenched steel structures of martensite*. Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts, Summer Schools Press, London, 1987, 125–130. ISBN: 0-9512429-0-3.
- [25] ARCHER, P., J.; BARKER, B., D.: *Phase changes associated with the hydrogen reduction conservation process for ferrous artifacts*. Journal of the Historical Metallurgy Society 1987, 86–91, 21. ISSN: 0142-3304. ISBN: 0142-3304.
- [26] PERLÍK, D.: *The influence of low-pressure hydrogen plasma on changes in the metallographic structure of iron objects*. Metal, 2001. ISBN: 9781920843175.
- [27] SCHMIDT-OTT, K.: *Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals*. Proceedings of Metal. 2004, 235-246.
- [28] SCHMIDT-OTT, K.: *Iron and silver objects-longevity through plasma? Application of plasma reduction on iron and silver artefacts*. Ligas metálicas: investigação e conservação. Porto: Universidade do Porto. Faculdade de Letras. Departamento de Ciências e Técnicas do Património, 2008, 63-73. ISBN 978-972-8932-22-0.
- [29] KOTZAMANIDI, I.; ANASTASSIADIS, A.; FILIPPAKI, L.; FILIPPAKIS, S., E.; VASSILIOU, P.; SARRIS, E.: *Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel – XRD evaluation*. Anti-Corrosion Methods and Materials. 2002, 256-263, 49 (4). DOI: 10.1108/00035590210431755.

- [30] NOVAKOVIC, J.; PAPADOPOULOU, O.; VASSILIOU, P.; FILIPPAKI, E.; BASSIAKOS, Y.: *Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2009, 2235-2244, 395 (7). DOI: 10.1007/s00216-009-3015-2.
- [31] HAVLÍNOVÁ, A.; PERLÍK, D.: *Využití plazmatické redukce ve Středočeském muzeu: podmínky ošetření železných nálezů a následná konzervace*. Zajímavosti a novinky z konzervátorské, restaurátorské a preparátorské praxe. Brno: Technické muzeum v Brně, 1997, 60-62.
- [32] PERLÍK, D.; HAVLÍNOVÁ, A.: *Využití plazmochemického ošetření sbírkových předmětů ve Středočeském muzeu v Roztokách u Prahy*. Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře konaného ve dnech 1. - 3. října 1997 v Regionálním muzeu v Teplicích, Brno: Technické muzeum v Brně, 1998, 65-69. ISSN 1212-2742.
- [33] PERLÍK, D.: *Vliv plazmy na metalografii a deionizaci železných archeologických nálezů*. Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře konaného ve dnech 2. - 4. října 2001 v Českých Budějovicích, Brno: Technické muzeum v Brně, 2001, 89-95. ISSN 1212-2742.
- [34] KLÍMA, M.; JANČA, J.; ZAJÍČKOVÁ, L.; SLAVÍČEK, P.; KAPIČKA, V.; ŠÍCHA, M.; NOVÁK, M.; KAPOUN, K.; SULOVSÝ, P.: *Perspektivy plazmochemie při aplikaci na historické předměty z různých druhů materiálů*. Zajímavosti a novinky z konzervátorské, restaurátorské a preparátorské praxe, Brno: Technické muzeum v Brně, 1997, 144-179.
- [35] KLÍMA, M.: *Nová metoda konzervace archeologických a historických předmětů pomocí plazmové tužky a jiné plazmochemické konzervační postupy*. Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře konaného ve dnech 1. - 3. října 1997 v Regionálním muzeu v Teplicích, Brno: Technické muzeum v Brně, 1998, 58-63. ISSN 1212-2742.
- [36] KLÍMA, M.: *Vysokofrekvenční plazmová tužka: její konstrukční řešení a vlastnosti z hlediska různých aplikací*. Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře konaného ve dnech 28. - 30. září 1999 v Seči u Chrudimě, Brno: Technické muzeum v Brně, 1999, 61-73. ISSN 1212-2742.
- [37] KLÍMA, M.; SLAVÍČEK, P.; ŠÍRA, M.: *Praktická ukázka nového konstrukčního řešení plazmové tužky*. Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře konaného ve dnech 16.-18. září 2003 v Brně, Brno: Technické muzeum v Brně, 2003, 87-88. ISSN: 1212-2742.

- [38] GROSSMANNOVÁ, H.; ČERNÝ, M.: *Plazmová pec*. Brno, Technické muzeum, 2014. Technický popis zařízení.
- [39] GROSSMANNOVÁ, H.; MAZÍK, M.; KRČMA, F.: *Plazmochemické ošetření kovových archeologických artefaktů: specifikace parametrů technologického procesu*. Fórum pro konzervátory-restaurátory, 2015, 61-65. ISSN 1805-0050.
- [40] MARTIŠOVITŠ, V.: *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s, 1. vydání. ISBN 80-223-1983.
- [41] JANČA, J.; KUDRLE, V.; ELIÁŠ, M.: *Fyzika plazmatu I*. Přf, MU Brno, 2003.
- [42] KOZÁKOVÁ, Z.: *Přednášky z předmětu Plazmochemie*, 2013, FCH, VUT v Brně.
- [43] ZEMÁNEK, N.: *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzi*. Diplomová práce, 2008, FCH, VUT v Brně.
- [44] KRČMA, František. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. In: *Sborník Letní školy vakuové techniky*. Zpravodaj České vakuové společnosti. Velké Losiny, 2006, s. 2-6.
- [45] RAŠKOVÁ, Z.: *Optická emisní spektroskopie plazmochemické konzervace archeologických nálezů*. Dizertační práce, 2001, FCH, VUT v Brně.
- [46] SELUCKÁ, A.: *Konzervování kovových artefaktů*. Technické muzeum v Brně, 2011.
- [47] KRČMA, F.: *Diagnostika plazmatu pro PACVD*. Sborník Letní školy vakuové fyziky. Bystrianská dolina, 1999.
- [48] KRČMA, F.; SLAVÍČEK, P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*. Sborník Letní školy vakuové techniky, Zpravodaj České vakuové společnosti, Malá Morávka, 2005.
- [49] REIMER, L.: *Scanning Electron Microscopy: Physics of image formation and Microanalysis*. Springer, 1998. ISBN 3-504-63976-4.
- [50] 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>.

- [51] KRATOCHVÍL, B.; HUŠÁK, M.; BRYNDA, J.; SEDLÁČEK, J.: *Co nabízí současná strukturní RTG analýza?*. Chemické listy, Praha: Česká společnost chemická, 2008, 889-901, 102.
- [52] *Difrakční metody: Strukturní analýza přírodních látek*. Přednáškové materiály předmětu Speciální analýza přírodních látek [online], Praha: FPBT, VŠCHT [cit. 2014-01-16]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/lam/new/SpAnalPL-12.pdf>.
- [53] VOJTĚCH, D.: *Kovové materiály*. Praha, VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0600-1.
- [54] LUNGA, R.: *Nápisy na zvonech v Čechách*. Biskupství českobudějovické, oddělení péče o církevní památky [online], [cit. 2014-01-16]. Dostupné z: <http://pamatky.bcb.cz/Zvony/Napisy-na-zvonech-v-Cechach>.
- [55] 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).
- [56] ŠEBESTOVÁ, H.; SCHOVÁNEK, P.: *Fáze ve slitinách: Binární rovnovážné diagramy*. [online], [cit. 2014-01-16]. Dostupné z: <http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/znm1-p-1.pdf>
- [57] *Binární diagram bronzové slitiny*. [online], [cit. 2014-01-16]. Dostupné z: <http://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/cusn-w.jpg>.
- [58] 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.
- [59] ROBERGE, P., R.: *Handbook of corrosion engineering*. McGraw-Hill: New York, 2012, 1078, 2. vydání. ISBN: 978-007-1750-370.
- [60] KOTLÍK, P.: *Stavební materiály historických objektů - materiály, koroze, sanace*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999, 1. vydání. ISBN 80-708-0347-9.

- [61] NĚMCOVÁ, A.; PACAL, B.: *Korozní zkoušení kovových materiálů*. [online], [cit. 2013-05-1] 2010. Dostupné z:
http://ime.fme.vutbr.cz/_les/Studijni%20opory/oporakoroze4/k2.html2.
- [62] *Návody k laboratorním cvičením: korozní inženýrství*. [online], [cit. 2014-01-16], Praha, VŠCHT. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/>.
- [63] MICHNA, Š.: *Koroze a ochrana materiálů*. [online], [cit. 2013-05-1]. Dostupné z:
http://www.stefanmichna.com/download/opory/koroze_a_ochrana_materialu.pdf.
- [64] BARTONÍČEK, R. a kol.: *Koroze a protikorozní ochrana kovů*. Praha: ČSAV, 1966, 719 s, 1. vydání.
- [65] 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).
- [66] *Nantokite*. Mindat, [online], [cit. 2018-04-13]. Dostupné z <http://www.mindat.org/min-2840.html>.
- [67] SELUCKÁ, A.: *Konzervování kovových artefaktů*. Technické muzeum v Brně, 2011.
- [68] 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).
- [69] *Paratacamite*. Mindat, [online], [cit. 2018-04-13]. Dostupné z <https://www.mindat.org/min-3115.html>.
- [70] *Vodík*. Česká asociace technických plynů, [online], [cit. 2018-04-13]. Dostupné z <http://www.catp.cz/publikace/vodik.pdf>
- [71] ŘADKOVÁ, L.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; JANOVÁ, D.: *Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/Argon Plasma*. Studentská odborná konference Chemie je život, Sbornik příspěvků, 2014, Brno: FCH, VUT v Brně, 402-407. ISBN: 978-80-214-5078-3.

- [72] KARPENKO, V: Minulost kyseliny dusičné: voda, vzduch nebo duch? *Chemické Listy*, 2009, 103, 696–703. Dostupné z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_09_696-703.pdf.
- [73] TIŇO, R.; VIZÁROVÁ, K.; KRČMA, F.: *Plasma Surface Cleaning of Cultural Heritage Objects*. *Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation and Restoration of Cultural Heritage*, 2018, Elsevier, s. 261.
- [74] Cyklická korozní komora Ascott CC450iP [online], [cit. 2018-08-21]. Dostupné z <https://global-smt.ru/catalog/tsiklicheskie-korrozionnye-ispitatelnye-kamery/cyclic-corrosion-test-cell-ascott-cc450ip/>.

7 PŘÍLOHY

7.1 Obrázky doplňující dizertační práci

Všechny fotografie na obrázcích bez uvedené citace byly pořízeny fotoaparátem Nikon D3100 s objektivem AF-S NIKKOR 18-55 mm,1:3.5-5.6G nebo makro objektivem s fixní ohniskovou délkou AF-S Micro NIKKOR 85 mm 1:3.5G ED.



Obrázek v příloze 1: Kapitola 5.1, strana 36. Pět bronzových vzorků uložených v zakoupeném substrátu pro výsev a množení. Jedná se o simulaci podmínek tropického prostředí.



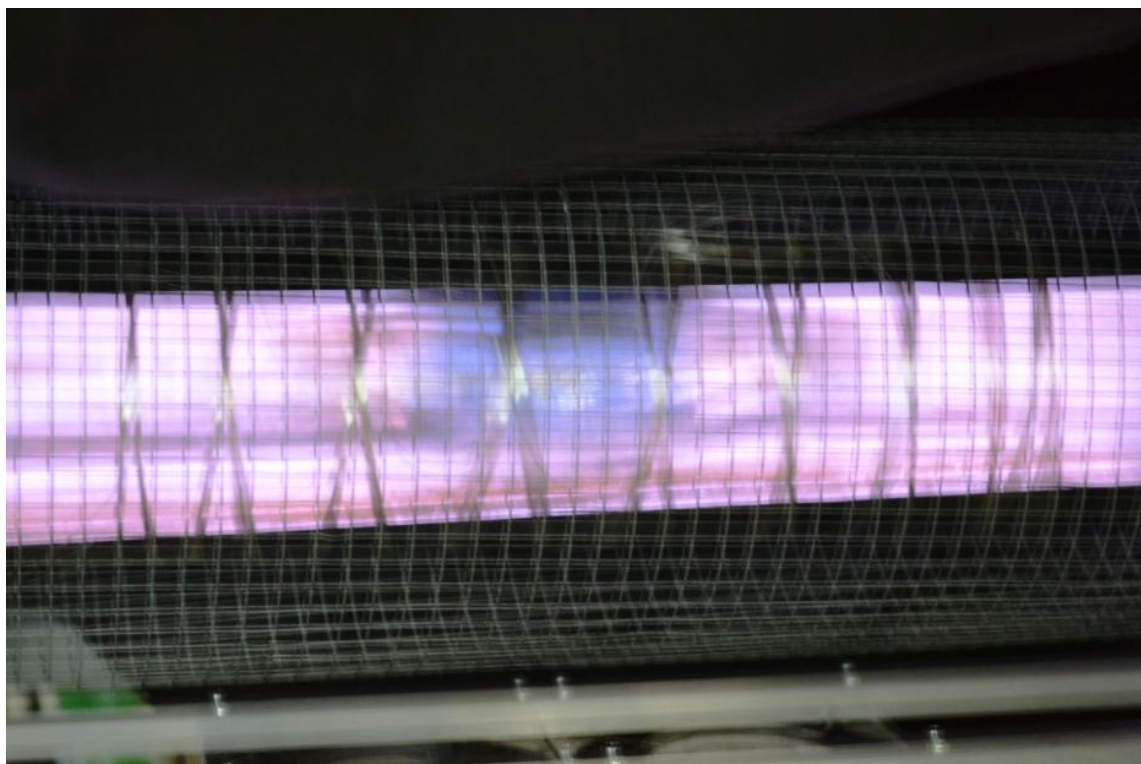
Obrázek v příloze 2: Kapitola 5.1, strana 36 a 37. Uložení Fe vzorků v korozní komoře před aplikací solanky. Stejným způsobem byly uloženy bronzové vzorky.



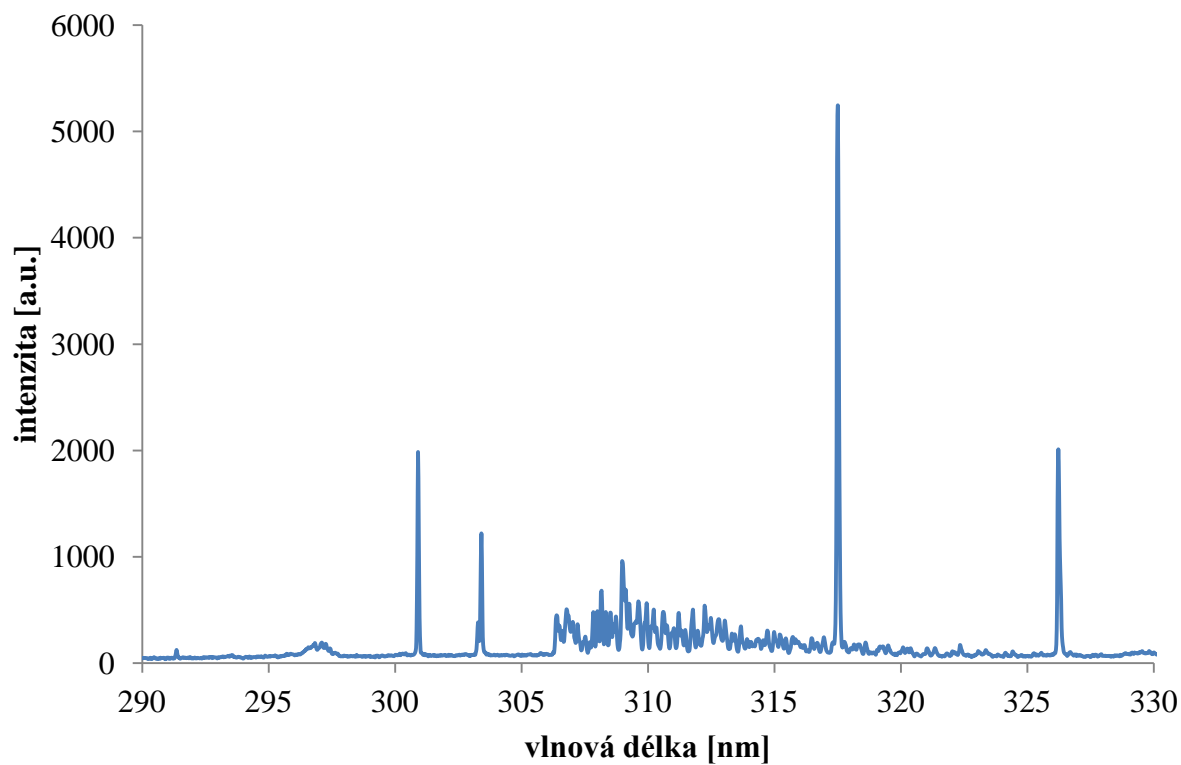
Obrázek v příloze 3: Kapitola 5.1, strana 37. Cyklická korozní komora Ascott CC450iP [74].



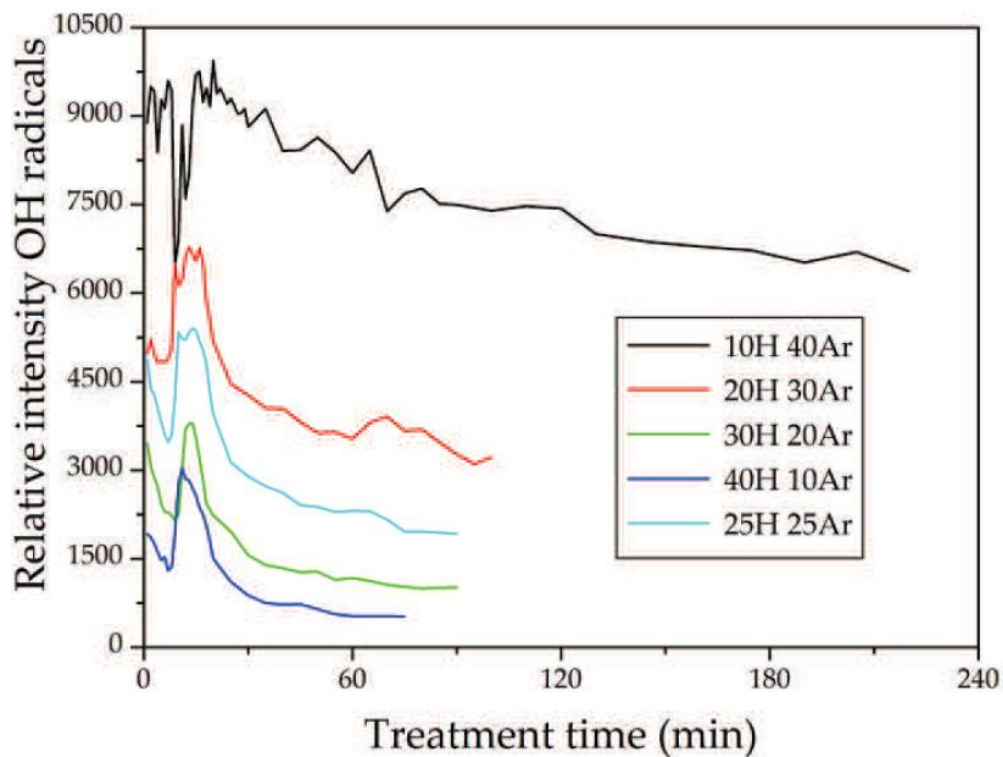
Obrázek v příloze 4: Kapitola 5.4, strana 43. Metalografická bruska MTH Kompakt 1031.



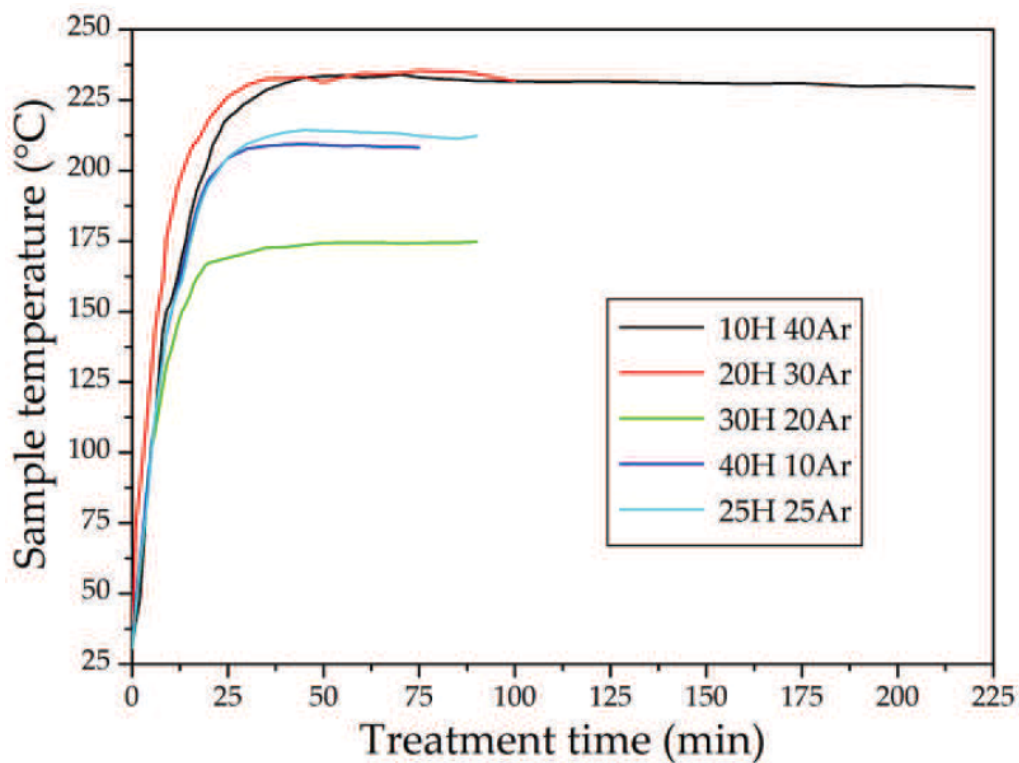
Obrázek v příloze 5: Modré zabarvení plazmatu v okolí bronzového vzorku během plazmochemické redukce (300 W, kontinuální režim, čistý H₂).



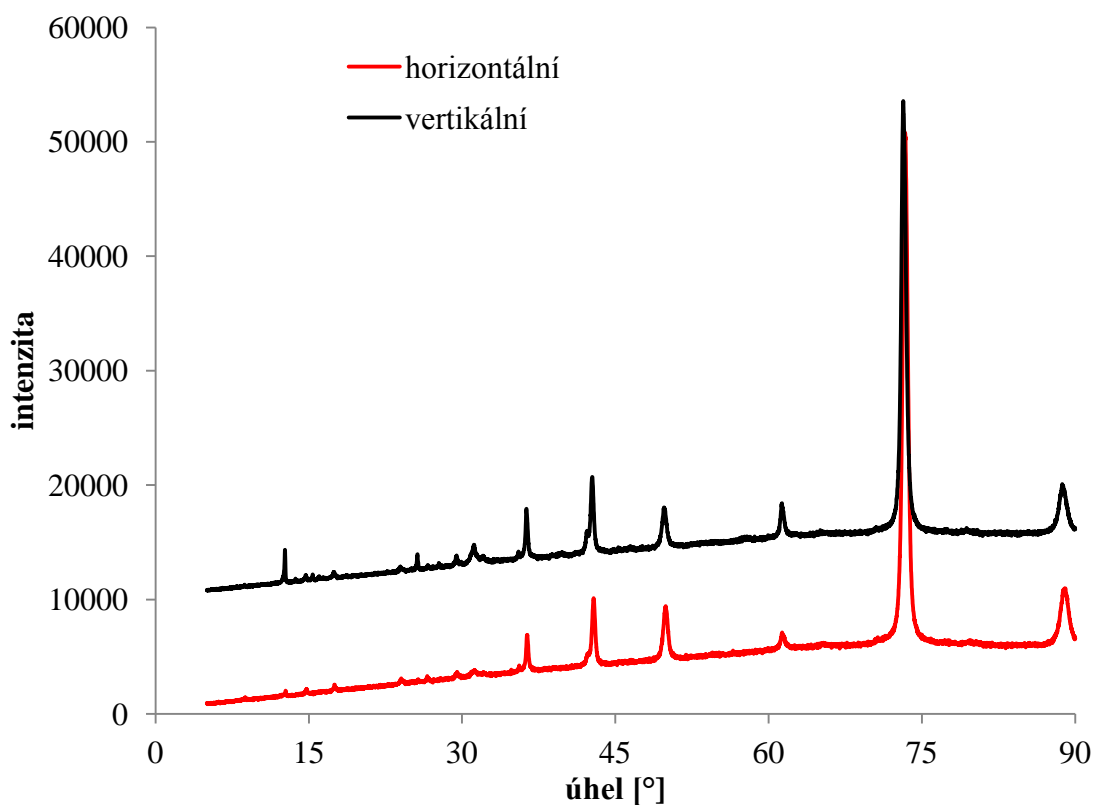
Obrázek v příloze 6: Spektrum pořízené během experimentu (300 W, kontinuální režim, čistý H₂) s cínovými čarami (300,9; 303,4; 317,5 a 326,2 nm).



Obrázek v příloze 7: Časová závislost relativní intenzity OH radikálů pro 5 vzorků, opracovávaných při 200 W v kontinuálním režimu s různou směsí pracovních plynů. Převzato z [71].



Obrázek v příloze 8: Časová závislost teplotního zatížení pro 5 vzorků, opracovávaných při 200 W v kontinuálním režimu s různou směsí pracovních plynů. Převzato z [71].



Obrázek v příloze 9: Difraktogram vrstvy korozních produktů pro 2 referenční vzorky korodující v kompostu. Hodnoty intenzity pro vzorek korodující ve vertikální poloze jsou zvětšeny o 10 000, aby byl graf přehlednější.

7.2 Tabulky doplňující dizertační práci

Tabulka v příloze 1: Hodnoty rotačních teplot a jejich nejistot pro vzorky s efektivním výkonem 50 W.

čas [min]	vzorek 1		vzorek 2		vzorek 3	
	rotační teplota [°C]	nejistota [°C]	rotační teplota [°C]	nejistota [°C]	rotační teplota [°C]	nejistota [°C]
1	567	144	578	128	547	184
5	731	121	964	301	546	155
10	615	126	756	293	1016	286
15	744	189	632	89	581	90
20	746	209	525	186	641	226
25	658	367	594	187	481	57
30	653	161	663	89	762	1154
35	777	284	450	60	521	162
40	642	205	622	127	979	363
45	456	85	636	240	507	76
50	600	165	553	198	576	277
55	930	558	1064	541	986	434
60	600	200	437	35	1204	174
65	722	262	521	118	789	201
70	720	176	551	144	549	72

75	352	50	1633	1108	727	188
80	757	188	482	114	803	466
85	839	211	849	362	431	209
90	418	152	537	231	440	34

Tabulka v příloze 2: Hodnoty rotačních teplot a jejich nejistot pro vzorky s efektivním výkonem 100 W.

čas [min]	vzorek 4		vzorek 5		vzorek 6		vzorek 7	
	rotační teplota [°C]	nejistota [°C]	rotační teplota [°C]	nejistota [°C]	rotační teplota [°C]	nejistota [°C]	rotační teplota [°C]	nejistota [°C]
1	561	80	566	65	608	93	592	145
5	619	105	672	146	630	59	660	197
10	572	63	622	144	614	105	634	120
15	690	172	746	135	516	59	562	114
20	661	163	629	98	516	63	607	128
25	481	79	707	163	541	23	779	256
30	578	91	682	145	552	57	595	141
35	670	81	715	85	483	85	565	179
40	576	93	763	125	679	211	643	176
45	619	124	635	173	712	157	604	240
50	607	60	574	54	631	191	761	218
55	542	72	773	272	628	156	446	110
60	525	124	473	47	660	204	585	202
65	729	136	849	124	716	182	613	113
70	615	139	688	199	609	159	722	228
75	516	101	619	84	656	111	516	120
80	581	109	492	52	610	140	671	165
85	675	235	759	273	677	201	601	95
90	639	119	650	120	631	124	718	130

Tabulka v příloze 3: Přehled maximálních dosažených teplot pro jednotlivé vzorky.

vzorek	t_{\max} [°C]	
	bez vrstvy korozních produktů	s vrstvou korozních produktů
1	141,7	146,1
2	134,8	132,6
3	139,9	147,6
4	142,5	145,2
5	139	140
6	150,8	152,2
7	152,2	155,2
8	152,4	160,8

Tabulka v příloze 4: Výsledky EDX analýzy (hm. %) pro 5 vzorků, opracovávaných při 200 W v kontinuálním režimu s různou směsí pracovních plynů. Převzato z [71].

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

Tabulka v příloze 5: Obsah (hm. %) 21 identifikovaných 1 referenčního vzorku a 8 vzorků po ošetření v plazmatu. Vzorky korodovaly v kompost ve vertikální poloze.

vzorek	ref.	1	2	3	4	5	6	7	8
Al	1,9	1,3	0,1	1,5	0,8	2	1,7	0,1	0,7
C	0,8	0	0	0	0,6	0	5	0	0
Ca	0,5	1,6	1,3	1,4	1,2	2,1	3	3,3	3,1
Cl	2,2	1,2	0,4	0,9	1,4	0,9	1,4	0,5	1
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	57,4	67,5	74,7	66,1	73,2	64,4	59,8	69,9	66,2
F	0	0	0	0,4	0	0	0	0	0
Fe	0,6	0,5	0	0,7	0,2	0,7	1	0,4	0,8
K	0,7	0,4	0,1	0,5	0,2	0,8	0,5	0,2	0,3
Mg	0,4	0,1	0	0,4	0,2	0,5	0,6	0	0,2
Mn	5,7	0	0	0	0	0	0	0	0,1
Mo	0	0	0	0,3	0	0	0	0	0
Ni	0,6	0	0	0	0	0	0,4	0	0,3
O	24,2	20,4	19,2	20,9	15,2	19,9	19,8	21,3	21,8
Os	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P	0,7	1,1	0,5	0,1	0,7	0,8	0,6	0,3	0,8
S	0,1	0,9	0,5	1,2	0	1,6	0,8	1,8	0,3
Si	2,8	2,6	0,6	3,5	1,6	3,9	3,1	0,8	1,9
Sn	0,0	2,4	2,6	2,2	4,7	2,4	2,2	1,3	2,5
Ti	0,1	0	0	0	0	0,1	0	0,1	0
Zn	1,5	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabulka v příloze 6: Obsah (hm. %) 21 identifikovaných 1 referenčního vzorku a 8 vzorků po ošetření v plazmatu. Vzorky korodovaly v kompost v horizontální poloze.

vzorek	ref.	9	10	11	12	13	14	15	16
Al	1,5	1,7	0,7	1,1	1,8	0,8	1,6	1,1	0,8
C	0	0	1,6	0	0	2	0	0	0
Ca	1,9	1,6	0,5	2,1	1,5	0,8	1,6	1,3	1
Cl	2	1,3	1,9	2	1,8	1,3	1	0,9	1,8
Cr	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0,1
Cu	57,6	62,5	75,1	67,8	58,4	71,8	65,1	60,7	71
F	0	0	0	0	0	0	0	0,6	0
Fe	0,5	0,6	1,9	0,4	0,9	0,1	0,6	0,5	1,2
K	0,5	0,6	0,4	0,6	0,9	0,3	0,3	0,2	0,4
Mg	0,5	0,8	0	0,5	0,4	0,2	0,6	0,3	0,3
Mn	0	0	2,5	0	0	0	0	0	2,3
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9
O	27,5	22,9	12,6	20	25,7	18,4	22,0	27,5	17,8
Os	0	0	0,1	0	0	0	0	0	0
P	0,6	1	0,7	0,6	0,8	0,6	1	0,9	0,7
S	0,4	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,2	0,5	0,2
Si	2,7	3,7	0,6	2	3,5	1,3	2,7	2,1	1,7
Sn	2,6	2,9	0	2,1	3,4	2	3,4	3	0
Ti	0,1	0	0	0	0,2	0	0	0	0
Zn	1,7	0	0	0,3	0,2	0	0	0,4	0

Tabulka v příloze 7: Obsah (hm. %) 21 identifikovaných 1 referenčního vzorku a 8 vzorků po ošetření v plazmatu. Vzorky korodovaly v půdě ve vertikální poloze.

vzorek	ref.	17	18	19	20	21	22	23	24
Al	4,8	4,1	4,5	2,2	4	2,9	3,2	2,8	3,1
Ca	2,1	1,1	0,8	1	1,2	1,1	0	1,2	2,2
Cl	0,3	0,1	0	0	0,1	0,3	0,1	0,2	0
Cu	44	48,2	51,9	63,2	58,7	49,3	60,8	57,6	59,6
Fe	1,5	0,8	2	0	1,2	1,8	1,8	0,6	1,1
K	0,9	0,9	0,3	0,5	1,1	0,7	0,4	0,8	1,2
Mg	0,8	0,7	0,5	0	0,3	0,9	0,2	0,6	1,2
O	34,4	29,8	27,3	23,3	26,9	31,2	19,8	26,5	22
P	0	0,3	1,5	0,2	0,7	0,6	1,1	0	0,1
Si	9	11,2	8,7	7,5	3,2	8,9	9,7	5,6	4,7
Sn	2,2	2,8	2,5	2,1	2,6	2,3	2,9	4,1	4,8

Tabulka v příloze 8: Obsah (hm. %) 21 identifikovaných 1 referenčního vzorku a 8 vzorků po ošetření v plazmatu. Vzorky korodovaly v půdě v horizontální poloze.

vzorek	ref.	25	26	27	28	29	30	31	32
Al	2	0	1,3	0,2	3,4	0	2,9	0	1,4
Ca	7,4	0	4,3	3,9	5	0	4,8	5,6	2,2
Cl	0,5	0	0,4	0,1	0,2	0	0,5	0,3	0,8
Cu	51,1	0	68,2	66,3	59,4	0	60,6	69,6	59,8
Fe	0,6	0	1,1	0,2	2,2	0	0,7	0,1	0,3
K	0,4	0	0,5	0,6	0,3	0	0,3	0	0,7
Mg	0,5	0	0	0,2	1,3	0	1,2	0,1	1,2
O	27,1	0	15,6	19,8	14,3	0	17,4	16,4	19,2
P	0,2	0	0	0	1,7	0	1,1	0	0,8
Si	4,1	0	3,7	3,5	5,9	0	6,2	2	5,8
Sn	6,1	0	4,9	5,2	6,3	0	4,3	5,9	7,8

Tabulka v příloze 9: Prvky identifikované na části 1 nalezeného bronzového dláta pomocí EDX analýzy po 1 cyklu aplikace plazmatu.

prvek	hmotnostní %
Al	3,1
C	16,9
Ca	7,7
Cl	1,0
Cu	25,4
Fe	2,8
K	2,3
Mg	0,2
O	24,1
P	4,6
Si	7,4
Sn	4,5

Tabulka v příloze 10: Prvky identifikované na části 2 nalezeného bronzového dláta pomocí EDX analýzy po 2 cyklech aplikace plazmatu.

prvek	hmotnostní %
Al	1,0
C	8,2
Ca	4,3
Cl	0,6
Cu	33,5
Fe	0,3
K	0,2
Mg	0,3
O	19,6
P	5,7
Si	3,5
Sn	22,8

Tabulka v příloze 11: Prvky identifikované na části 3 nalezeného bronzového dláta pomocí EDX analýzy po 3 cyklech aplikace plazmatu.

prvek	hmotnostní %
Al	1,2
C	9,4
Ca	2,7
Cl	2,1
Cu	61,3
Fe	1,3
K	0,7
Mg	0,1
O	14,1
P	4,6
Si	2,3
Sn	0,2

7.3 Abecedně řazený seznam nejčastěji používaných zkratk, symbolů a prvků

Al	hliník
Ar	argon
C	uhlík
Ca	vápník
Cl	chlor
Cr	chrom
Cu	měď
CuSn4	bronz s obsahem 4 % cínu
CuSn8	bronz s obsahem 8 % cínu
CuSn13Pb	bronz s obsahem 13 % cínu
EDX	energiově-disperzní analýza
EM	elektronová mikroskopie, elektronový mikroskop
F	fluor
Fe	železo
FCH	Fakulta chemická
FSI	Fakulta strojního inženýrství
H ₂ O	voda
HCl	kyselina chlorovodíková
IC	iontová chromatografie
K	draslík
MCK	Metodické centrum konzervace
Mg	hořčík
Mn	mangan
Mo	molybden
NAKI	program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity
Ni	nikl
O	kyslík
OES	optická emisní spektroskopie
OH	hydroxylový radikál
Os	osmium
P	fosfor
Pb	olovo
PIXE	částicemi indukované RTG záření
RF	radio-frekvenční
RTG	rentgenové záření
S	síra
sccm	standart cubic centimetres per minute
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
Si	křemík
Sn	cín
TGA	termogravimetrická analýza
Ti	titan
TM	Technické muzeum v Brně
VUT	Vysoké učení technické v Brně

XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční spektrometrie
Zn	zinek
λ	vlnová délka

8 ODBORNÁ ČINNOST

8.1 Články v impaktovaných časopisech

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.

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.

8.2 Ostatní 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

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

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.; JANOVA, 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.; BALAŠTÍKOVÁ, 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.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, 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.; JANOVA, 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.; JANOVA, 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.; JANOVA, 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.; JANOVA, 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.

8.3 Účast na mezinárodních konferencích

5th *International Workshop & Summer School on Plasma Physics, IWSSPP*
Bulharsko, Kiten, 25. – 30.6.2012, poster

19th *Symposium on Application of Plasma Processes & Workshop on Ion Mobility Spectrometry, SAPP*
Slovenská republika, Vrátna dolina, 26. – 31.1.2013, poster

5th Central European Symposium on Plasma Chemistry, CESPC
Maďarsko, Balatonalmádi, 25. – 29.8.2013, poster

9th International Conference on Plasma Assisted Technologies, ICPAT
Rusko, Petrohrad, 23. – 25.6.2014, poster

7th Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials & 8th International Conference on Plasma Nano Technology and Science
Japonsko, Nagoya, 9. – 14.3.2015, poster

European Corrosion Congress, EUROCORR
Rakouská republika, Graz, 6.- 10.9.2015, poster

8.4 Účast na tuzemských konferencích a seminářích

Potenciál a aplikace povrchových nanoúprav polymerních materiálů a skla
Hustopeče, 15. - 17.10.2012, pasivní účast

Chemie je život
Brno, 7. 12. 2012, přednáška

Potential Application of Plasma and Nanomaterials, PAPN
Brno, 20. – 21. 5. 2014, pasivní účast

Chemistry & Life 2015
Brno, 2. – 4. 9. 2015, poster

Pragovak
Praha, 11.11.2015, pasivní účast

Letní škola vakuové techniky:
Škrdlovice, 13. – 16. 6.2011, pasivní účast
Jizerka, 21. – 24. 5.2012, pasivní účast
Horní Bečva, 27. – 30.5.2013 pasivní účast
Kouty, 26. – 29. 5.2014, pasivní účast
Ústěk, 1. – 4. 6.2015, pasivní účast
Rožnov pod Radhoštěm, 4. – 7.4.2016, pasivní účast

8.5 Stáž

Slovenská republika, Bratislava, Univerzita Komenského, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, 2014/2015