

Ochrana kovových artefaktů pomocí tenkých vrstev

Jakub Horák
Přemysl Menčík, Michal Procházka

*Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav spotřební a fyzikální chemie
Lýskova 1034/3, 635 00, Brno, Česká republika
jakub.horak@gmail.com*

1 Úvod

Kovové artefakty představují významnou část historie. Běžně používané metody konzervování, ale bohužel nejsou dostatečné, co se korozní ochrany týče¹. Proto se ve své práci zabývám především přípravou a charakterizací bariérových tenkých transparentních ochranných vrstev a jejich testováním pomocí zrychlených korozních testů. Jedná se o organické poly-paraxylylenové vrstvy připravené metodou CVD (Chemical Vapor Deposition) a o anorganické SiO_x vrstvy připravené metodou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Jako bariérová vlastnost je měřena rychlost permeace kyslíku (OTR - Oxygen Transmission Rate). Výsledky permeačních rychlostí jsou pak porovnány s výsledky získanými strukturními a elementárními analýzami a samozřejmě s použitými podmínkami depozice.

2 Experimentální část

Experimentální část je věnována popisu jednotlivých depozic včetně použitých parametrů a interpretaci získaných výsledků^{2,3}.

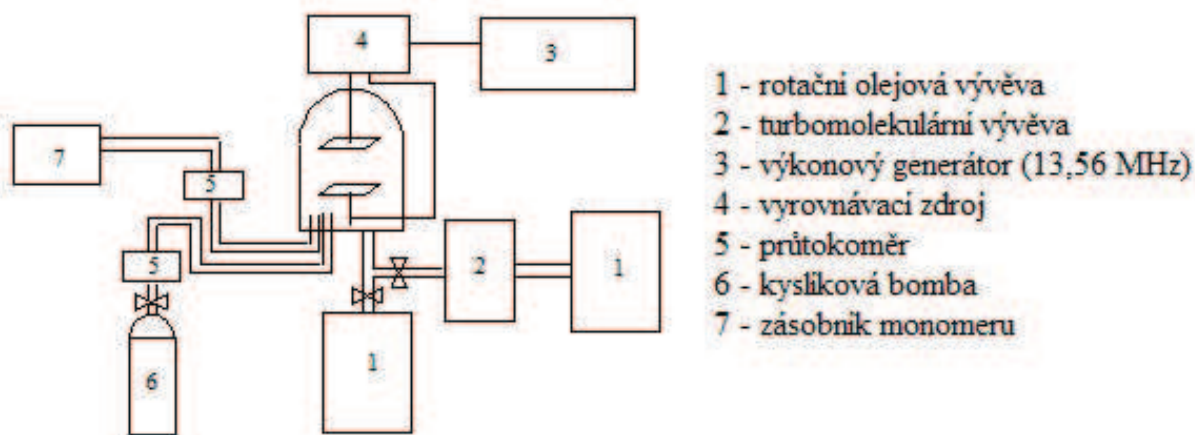
- Aparatury pro PECVD a CVD
- Použité podmínky
- Výsledky strukturních analýz
- Vyhodnocení rychlosti permeace materiálem
- Korozní testy

2.1 Aparatury pro PECVD a CVD

- Pro depozice SiO_x vrstev metodou PECVD⁴ byla použita aparatura pro plazmové polymerace za nízkého tlaku (Obrázek 1). Monomerem byl kapalný

hexamethyldisiloxan (HMDSO), kdy do aparatury jdou pouze páry monomeru. Depozice probíhala na křemíkový a PP substrát zároveň.

- Depozice poly-paraxylylenových vrstev metodou CVD⁵ byla provedena v podniku SKŠ Příbram. V současné době se na chemické fakultě pracuje na kompletaci vlastní aparatury podle technologického návrhu Ing. Přemysla Menčíka, který je také zveřejněn v jeho diplomové práci³. Jednalo se o depozice parylenu C (jedna chlorová skupina na fenylovém kruhu).



Obrázek 1: Aparatura pro depozice SiO_x vrstev²

2.2 Použité podmínky a substráty

Jako substráty pro depozice byly použity polypropylénové fólie (pro měření OTR), křemíkové substráty (pro strukturní analýzu) a kovové plechy (pro zjišťování protikorozní ochrany).

Pro PECVD depozice byly zvoleny tyto podmínky:

- Depozice s předúpravou (v O_2 nebo Ar plazmatu)
- Depozice gradientní (s postupným navyšováním výkonu od 10 W do 50 W)
- Depozice při různých výkonech (5 W, 50 W a 200 W po 6 minutách)
- Depozice při různých časech (3, 6, 9, 12, 15 a 18 minut při 50 W)

Parylenová depozice, proběhla vzhledem k tomu, že byla externí pouze jednou a trvala 4,5 hodiny.

2.3 Výsledky strukturních analýz

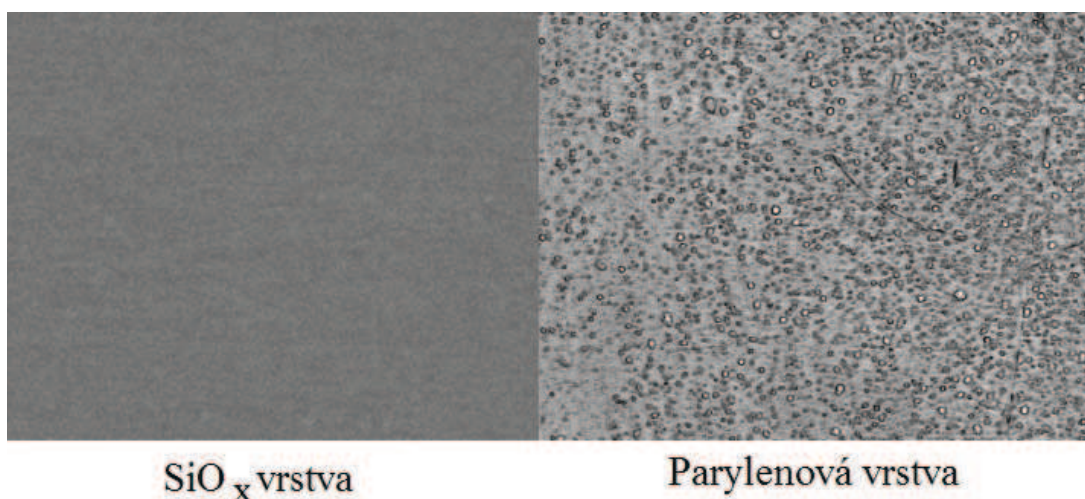
Na SiO_x vrstvách byla provedena:

- Skenovací elektronová mikroskopie (SEM - scanning electron microscopy) pro zjištění homogenity povrchu připravené vrstvy.
- Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR - Fourier transformation infrared spectroscopy) pro identifikaci přítomných chemických vazeb.
- Elipsometrie pro zjištění tloušťky vrstev.

Na parylenových vrstvách byla provedena:

- Optická mikroskopie na kovových vzorcích
- FTIR pro identifikaci přítomných chemických vazeb.
- Konfokální laserová mikroskopie (CLSM - confocal laser scanning microscopy)

Mikroskopickými metodami bylo zjištěno, že vrstvy připravené pomocí PECVD vykazovaly větší homogenitu, než vrstvy připravené pomocí CVD (obrázek 2). Změřené tloušťky vrstev, uvedené v tabulce 1.



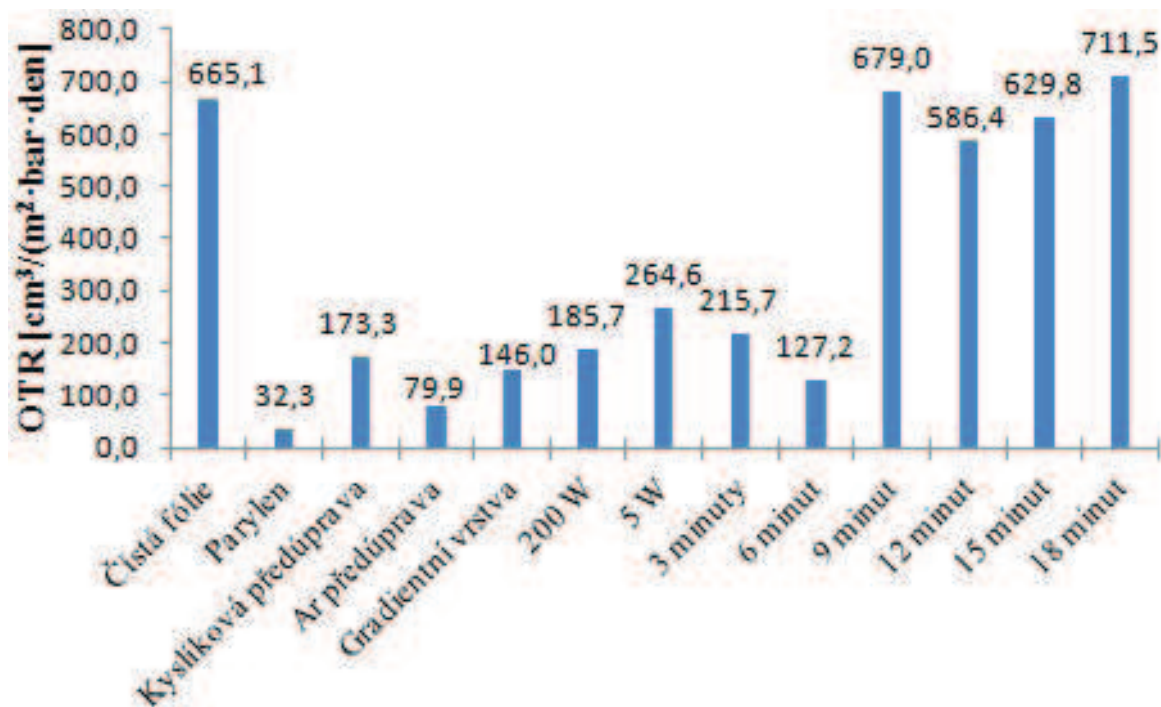
Obrázek 2: Porovnání mikroskopických analýz připravených vrstev^{2,3}

Tabulka 1: Tloušťky připravených vrstev^{1,2}

Vrstva	Tloušťka	Vrstva	Tloušťka [nm]
Parylen	10 - 20 μm	3 minuty	20
O ₂ předúprava	42 nm	6 minut	40
Ar předúprava	35 nm	9 minut	60
Gradientní vrstva	58 nm	12 minut	80
200 W	8 nm	15 minut	97
5 W	-	18 minut	112

2.4 Vyhodnocení rychlosti permeace materiálem

Vypočtené rychlosti propustnosti jsou znázorněny na obrázku 3.



Obrázek 3: Rychlost permeace kyslíku^{2,3}

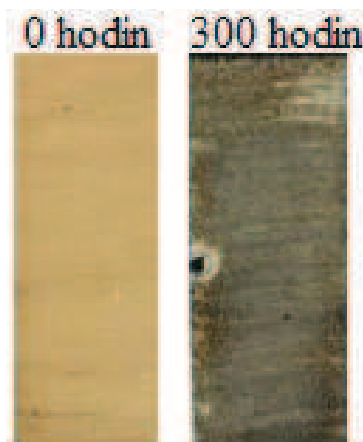
2.5 Korozní testy

Pro přípravu vrstev na substráty určené ke zkoušení korozní odolnosti byly zvoleny podmínky přípravy: výkon 50 W, čas depozice 6 minut. Bohužel v té době nebyla zprovozněna korozní komora, proto byla korozní zkouška provedena pomocí ponorných zkoušek v solném roztoku. Na obrázku 4 je vidět, jak rychle postupovala koroze na ocelovém plechu.



Obrázek 4: Průběh koroze na ocelovém plechu s SiO_x vrstvou²

Parylenová vrstva na ocelovém plechu byla již zkoušena v korozní komoře a to po dobu 300 hodin. Postup koroze na ocelovém plechu opatřeném parylenovou vrstvou je znázorněn na obrázku 5.



Obrázek 5: Průběh koroze na ocelovém plechu s parylenovou vrstvou³

4 Závěry

Cílem této práce je nalezení vrstvy vhodné pro ochranu kovových artefaktů před korozi. Jak SiO_x , tak parylenové vrstvy jsou podle dosavadních výsledků velmi slibné. U SiO_x vrstev byl při korozní zkoušce zjištěn rychlejší a agresivnější počátek koroze, což je zřejmě způsobeno nedostatečnou tloušťkou deponované vrstvy a nízkou adhezí. Při zkouškách parylenové vrstvy v solné mlze byl nástup pomalejší, koroze se začala výrazněji projevovat až po 100 hodinách v komoře a v jistých místech plochy vzorku výrazněji. To je zřejmě způsobeno lokálními poruchami vrstvy.

Další experimenty budou pro parylenové vrstvy směřovat k optimalizaci délky depozice (vhodné tloušťky).

U SiO_x vrstev se výzkum zaměří na depozice s předúpravou v Ar plazmatu a také na zvýšení adheze vrstvy k substrátu.

5 Literatura

1. SELUCKÁ, Alena. TECHNICKÉ MUZEUM V BRNĚ. *Konzervování kovových artefaktů*. Brno, 2011.
2. HORÁK, J. *Diagnostika bariérových vlastností tenkých vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 68 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..
3. MENČÍK, P. *Příprava poly-para-xylylenových vrstev a charakterizace jejich vlastností*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 68 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

4. Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and *technology*. 3rd ed. Norwich, N.Y: William Andrew, 2009. ISBN 978-081-5520-313.
5. FORTIN, J B.; LU, T. M. Chemical vapor deposition polymerization : The Growth and Properties of Parylene Thin Films. Nortwell (Massachusetts) : Kluwer Academic Publishers, 2004. 102 s. ISBN 1402076886.

Tato práce je prováděna díky finanční záštitě projektu DF11P01OVV004 (Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů).