

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

# REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV NA MOSAZI POMOCÍ VODÍKOVÉHO PLAZMATU

REDUCTION OF BRASS CORROSION LAYERS USING HYDROGEN PLASMA

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LUCIE ŘÁDKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0528/2010</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Bc. Lucie Řádková</b>	
Studijní program:	Spotřební chemie (N2806)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806T002)	
Vedoucí práce	<b>doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu

### Zadání diplomové práce:

Mosaz a její korozní produkty

Příprava modelových korodovaných vzorků mosazi

Redukce korozních vrstev v plazmatu v kontinuálním a pulzním režimu

Charakterizace složení povrchu vzorků před a po plazmochemickém opracování

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Lucie Řádková  
Student(ka)

-----  
doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá působením nízkotlakého nízkoteplotního vodíkového plazmatu na uměle vytvořené korozní vrstvy mosazi. Plazmochemické ošetření kovových artefaktů je poměrně nový způsob, kterým je možné odstranit korozi historických artefaktů. Teplota během ošetření by neměla přesáhnout 150 °C.

Mosaz korodovala 2 týdny v atmosféře amoniaku. Analýzou EDS bylo zjištěno povrchové složení zkorodované vrstvy. Korozní vrstva, která byla tvořena uhlíkem, kyslíkem, mědí a olovem, měla modrou barvu, na povrchu byly bílé krystalky. Místy byla na povrchu pozorována hnědá barva.

Válcový reaktor, ve kterém bylo buzené vysokofrekvenční plazma o frekvenci 13,54 MHz, byl z křemenného skla s vnějšími měděnými elektrodami. Ve výboji o středním výkonu do 400 W vznikal reaktivní atomární vodík, který reagoval s korozní vrstvou obsahující kyslík, došlo tak ke vzniku nestabilního radikálu OH, který vyzařuje svou energii v oblasti 305–320 nm. Toto záření bylo detekováno optickou emisní spektroskopií a sloužilo k monitorování celého procesu. Na základě získaných dat se vypočítala intenzita OH radikálů a rotační teplota plazmatu. Termočidlem umístěným uvnitř opracovávaných vzorků byla sledována teplota vzorku během měření.

Zkorodované vzorky byly ošetřeny v nízkotlakém nízkoteplotním vodíkovém plazmatu. V různých podmínkách bylo ošetřeno 16 vzorků. Výkon generátoru byl 100 W, 200 W, 300 W a 400 W, režim kontinuální i pulzní se střídou 25 %, 50 %, 75 %. Tlak se pohyboval mezi 140 až 160 Pa, průtok vodíku byl 50 sccm.

Vzorky po plazmochemické ošetření měly šedou barvu, na povrchu zůstaly bílé krystalky. Korozní vrstvy byly odstraňovány špachtlí. V některých případech byla koroze snadno odstranitelná, u některých vzorků bylo složitější odstranit korozi.

Analýza EDS, která byla provedena u 2 vzorků po ošetření (400 W, 50% pulzní režim a 400 W, 75% pulzní režim), ukázala, že kromě prvků, které se vyskytovaly v korozní vrstvě, se u vzorků po ošetření vyskytl i křemík, síra, chlór a fluór. Ty prvky, které byly už v korozní vrstvě, se u vzorků po ošetření vyskytovaly v jiném množství, zejména došlo k výraznému úbytku kyslíku.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Plazmochemické ošetření, koroze, mosaz, optická emisní spektroskopie, elektronová mikroskopie

## **ABSTRACT**

The main topic of this Diploma thesis is the application of low-pressure low-temperature hydrogen plasma for the treatment model samples of rusted brass. Plasmachemical treatment of metallic artifacts is a relatively new way how to remove corrosion of artifacts. The temperature of an object should not exceed 150 °C during the treatment.

Corrosion layers were prepared in an ammoniac corrosion atmosphere. The corrosion formation took two weeks. Energy Dispersive X-ray Microanalysis has shown that the corrosion layer was formed by carbon, oxygen, copper, zinc, and lead. The corrosion layers were blue-colored with white crystals on the surface. Except those two colors, brown color was observed on corrosion layers, too.

The plasma reactor was a quartz tube with outer copper electrodes and supplied by the RF source of 13.54 MHz. The reactive atomic hydrogen was formed in plasma discharge. This atomic hydrogen reacted with the corrosive layer containing oxygen. This reaction created an unstable OH radical, which emitted light in the region of 305–320 nm. This radiation was detected by the optical emission spectroscopy and it was applied as process monitoring quantity. Rotational temperature and intensity of OH radicals were determined from obtained data. The sample temperature was measured by thermocouple installed inside the sample volume.

Rusted samples were treated by low-pressure low-temperature hydrogen plasma. 16 samples were treated at different conditions – plasma power was 100 W, 200 W, 300 W, and 400 W at continuous mode and pulse mode with duty cycle of 25 %, 50 %, and 75 %. The pressure was between 140–160 Pa at hydrogen flow rate of 50 sccm.

Samples after plasmachemical treatment were grey colored with white crystals on their surface. Corrosion layers were removed by spatula. The corrosion layers of some samples were easy removable, some others were difficult.

Energy Dispersive X-ray Microanalysis, which was carried out after the treatment of 2 selected samples (400 W, 50% pulse mode and 400 W, 75% pulse mode), showed different amounts of carbon, oxygen, copper, zinc, and lead compared to the rusted sample. Other elements in the treated layer were silicon, sulfur, chlorine, and fluorine.

## **KEYWORDS**

Plasmachemical treatment, corrosion, brass, optical emission spectroscopy, electron microscopy

ŘÁDKOVÁ, L. *Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 72 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D..

## PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucímu své diplomové práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D za vedení a ochotnou spolupráci při řešení problémů, Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D za analýzu nezkorodovaného vzorku a poskytnutí cenných rad během přípravy vzorků na korodování v půdě. Velký dík patří i Ing. Věře Sázavské za pomoc při přípravě vzorků a při měření a RNDr. Miroslavu Zahoranovi, CSc. za pomoc při povrchové analýze vzorků.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>10</b>
2.1	<i>Plazma a jeho vybrané vlastnosti</i> .....	10
2.2	<i>Mosaz</i> .....	14
2.3	<i>Koroze</i> .....	16
2.3.1	Rozdělení koroze.....	17
2.3.2	Koroze mosazi.....	18
2.3.3	Korozní praskání mosazi.....	20
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>21</b>
3.1	<i>Složení vzorků – analýza</i> .....	21
3.2	<i>Příprava vzorků</i> .....	21
3.2.1	Korodování za laboratorních podmínek.....	21
3.2.2	Korodování přibližující vlastnosti historických artefaktů.....	22
3.3	<i>Plazmochemické ošetření</i> .....	23
3.4	<i>Diagnostika plazmatu</i> .....	24
3.4.1	Spektrometr HR4000.....	26
3.4.2	Stanovení rotační teploty.....	27
3.4.3	Příklad výpočtu rotační teploty.....	28
3.5	<i>Rastrovací elektronová mikroskopie</i> .....	29
3.5.1	Součásti SEM.....	30
3.6	<i>Energy Dispersive X-ray Microanalysis</i> .....	30
3.6.1	EDS detektor.....	30
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b>	<b>32</b>
4.1	<i>Prvková analýza zkorodovaného vzorku</i> .....	32
4.2	<i>Plazmochemické ošetření zkorodovaných vzorků</i> .....	42
4.2.1	100 W.....	42
4.2.2	200 W.....	46
4.2.3	300 W.....	50
4.2.4	400 W.....	54
4.3	<i>Prvková analýza</i> .....	58
4.3.1	Vzorek ošetřený při výkonu 400 W a 50% pulzním režimu.....	58
4.3.2	Vzorek ošetřený při výkonu 400 W a 75% pulzním režimu.....	62
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ</b>	<b>68</b>
<b>7</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ</b>	<b>72</b>

# 1 ÚVOD

Nedílnou součástí kulturního dědictví jsou různé předměty nalezené během vykopávek. Nejedná se pouze o samotné movité archeologické nálezy, ale hlavně o nálezové situace, způsob uložení v zemi a vzájemné souvislosti. Poškození archeologické lokality, ať již záměrné či z neznalosti nebo špatně vedeným archeologickým výzkumem, je nenahraditelnou škodou, při které zanikne část historie a kolektivní paměti, aniž by někdy mohla být odhalena. Do kulturního 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 [1].

Archeologickým nálezem je věc nebo soubor věcí, který je dokladem nebo pozůstatkem života člověka a jeho činnosti od počátku jeho vývoje do novověku a zachovala se zpravidla pod zemí. Archeologické nálezy jsou movité či nemovité. Nemovité archeologické nálezy jsou vlastnictvím vlastníka pozemku, na kterém jsou situovány. Movité archeologické nálezy jsou vlastnictvím kraje, nejsou-li vlastnictvím státu nebo obce. Archeologický nález může být na návrh Akademie věd ČR prohlášen ministerstvem kultury za kulturní památku [1].

Ochrana archeologického dědictví je zakotvena v Úmluvě o ochraně archeologického dědictví Evropy, tzv. "Maltská konvence", ke které Česká republika přistoupila a je součástí právního řádu České republiky. Ochranu a právní úpravu archeologických výzkumů a nálezů podrobněji rozpracovává ustanovení § 21 až § 24 zákona č. 20/1987 Sb., o státní památkové péči, ve znění pozdějších předpisů [1].

Archeologické předměty jsou v drtivé většině poškozeny korozí, k níž dochází působením okolního prostředí objektu. Vznik koroze, průběh korozních procesů a následné vytváření korozních vrstev je velmi složitou problematikou. Nicméně mechanismus vzniku koroze a její stabilizace je u kovů v archeologických nálezech, zejména pak u železných předmětů, poměrně dobře prostudován [2].

Korozní produkty kovových artefaktů se skládají z chloridů, oxidů, hydroxidů, oxidohydroxidů a oxidochloridů kovu. Korozní vrstvy navíc obsahují velké množství křemičitanů a organických sloučenin a proto mají komplexní charakter. Zejména chloridy jsou po vyjmutí předmětu z půdy zodpovědné za iniciaci další aktivní koroze, a to v důsledku současného působení atmosférického kyslíku a vodní páry. Iniciovaná koroze může poměrně rychle procházet vnitřními relativně stabilními korozními vrstvami a napadat dosud neporušený kov [2].

Značná část soudobého archeologického materiálu pochází ze záchranných výzkumů, kdy je hlavním cílem uchovat co nejvíce informací z archeologických kontextů (převážně movitých objektů) pro budoucí generace. Každoročně jsou v ČR nalezeny tisíce nejrůznějších předmětů a jejich fragmentů, z nichž značná část je zhotovena z různých kovových materiálů [3].

Nalézané artefakty jsou v našich podmínkách zhotoveny zejména ze železa, mědi a jejich slitin, olova, případně i stříbra, ostatní kovy jsou zastoupeny jen okrajově. Stav nalezených předmětů, tedy jejich korozní poškození, je důsledkem působení celé řady vlivů, jako např. technologie výroby původního artefaktu, chemického složení jeho materiálu, agresivity okolního prostředí a délky jeho působení, atd. [3].

Uchování a studium archeologického dědictví (veškeré pozůstatky a objekty a jakékoli stopy po lidstvu z minulých období) umožňuje studovat vývoj historie lidstva a jeho vztah k přirozenému prostředí. Hlavními zdroji informací jsou vykopávky nebo objevy a další metody výzkumu lidstva. Archeologické dědictví je jediným historickým pramenem poznání pravěku, starověku a středověku. I pro období novověku je jedním z důležitých pramenů v situacích, kde jsou sice k dispozici písemné

prameny, ale nevypovídají o všem. Pro desítky vsí i šlechtických sídel bez písemné zmínky po celou jejich existenci je archeologické dědictví opět jediným pramenem a zdrojem informací [4].

Existují konvenční metody odstranění koroze mechanickým a chemickým způsobem, např. pomocí roztoku kyseliny fosforečné či chelatonu. Po odstranění koroze se musí celý povrch překrýt, tak aby bylo zabráněno přístupu vzdušné vlhkosti. Mezi hlavní metody patří tanátování (předmět získá lesklou černou barvu), nebo fosfátování (předmět má pak matnou stříbrošedou barvu), a následná vhodná povrchová úprava [5].

V poslední době se hledají nové metody konzervace, které by byly šetrnější ke konzervovaným předmětům. Za jednu takovou metodu je možné považovat plazmochemické ošetření archeologických nálezů.

V průběhu posledních 25 let se aplikace plazmatu v oblasti konzervátorství studuje v několika málo laboratořích na světě [3]. Na přelomu 70. a 80. let 20. století použil Daniels nízkotlaké vodíkové plazma na restaurování Daguerreotypie a na znečištěné stříbrné předměty [6, 7]. Další slibné výsledky získal Daniels *et al.* [7] i Ashdown [8]; ti později tuto metodu neúspěšně použili při ošetření zkorodovaných železných artefaktů [7, 8]. Úspěšně se jí podařilo aplikovat o několik let později skupině kolem Vepřeka v Zürichu ve Švýcarsku, který při ošetřování vzorků použil radiofrekvenční plazma (RF). Tato metoda ošetření při teplotě nižší než 400 °C byla relativně rychlá a docházelo při ní k efektivnímu odstranění chloridů, které mohou způsobit následnou korozi vykopaných předmětů [9].

Při plazmochemickém ošetření je nutné udržet co nejnižší teplotu, aby nedocházelo ke změnám ve struktuře materiálu. Teplota předmětu během opracování by neměla překročit 150 °C [3]. Z novějších prací stojí za zmínku zejména práce Kotzamanidi a kol. [10], Schimdt-Ott [11–13] a Perlíka [14, 15]. Kromě RF výboje bylo popsáno i využití stejnosměrného (DC) vodíkového plazmatu [16] a dohánajícího plazmatu kaskádového obloukového výboje [17, 18]. Všechny tyto práce vycházely z předpokladu, že hlavním principem je reakce aktivních částic s korozními vrstvami. Ve skutečnosti je povrch vystaven i interakci s ionty, které zapříčiňují jeho odprašování na molekulární úrovni. Ve vztahu k archeologickým objektům bylo dosud popsáno pouze využití odprašování argonovými ionty [19].

V porovnání s konvenčními technikami má plazmochemické ošetření nesporné výhody. Pomocí této metody je možné odkrýt drobné detaily reliéfů a zdobení, protože během ošetření dochází ke křehnutí korozních vrstev a je možné korozi snadněji odstranit. Zamezuje se možnosti poškození, ke kterému dochází při hrubém mechanickém čištění. Protože je archeologický objekt vždy originál, nesmí dojít během ošetření k jeho znehodnocení, proto se zatím používají při ošetření plazmatem modelové kovové vzorky definovaně zkorodované. Nyní se plazma používá v podstatě bez znalosti optimálních podmínek. Proto se pro studium vlastních procesů používají uměle připravené vzorky, jejichž korozní vrstvy jsou podobné korozi archeologických objektů. U těchto vzorků je možné studovat vlivy různých parametrů plazmochemické úpravy. Ve výboji dochází ke vzniku reaktivního atomárního vodíku, který reaguje s korozní vrstvou obsahující kyslík. Vzniká nestabilní OH radikál, který vyzáří svou energii v oblasti 305–320 nm. Toto záření se detekuje pomocí optické emisní spektroskopie a lze je tedy použít k monitorování plazmochemických procesů [20].

Do roku 2002 se plazmochemická technologie používala ve Středočeském muzeu v Roztokách u Prahy při restaurování a konzervaci především kovových archeologických nálezů. Ošetření archeologických a historických kovových předmětů se provádělo v homogenním vodíkovém plazmatu, které bylo indukované v nízkotlaké vodíkové atmosféře vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem. Redukce oxidů ve vodíkovém plazmatu, na rozdíl od mechanického ošetření, nevede pouze ke zlepšení kvality povrchu, ale také umožňuje zpracovávat celé soubory kovových předmětů za časově příja-



telných podmínek. V zahraničí byly už ošetřeny tisíce předmětů ze železa, stříbra a dalších kovů. Zavedení plazmochemické technologie ve Středočeském muzeu se uskutečnilo díky Švýcarské konfederaci, která toto zařízení darovala České republice. Mezi výhody tohoto ošetření patří snazší následné mechanické očištění předmětů s menším rizikem poškození originálního povrchu nálezů, kvalitnější a rychlejší následné odsolení nálezů, u stříbrných nálezů při uvedené teplotě dochází k odstranění chloridových iontů (aktivátorů následné koroze) [21].

Naprostá většina dosavadních výzkumů byla realizována na železných předmětech, ačkoli v archeologických nálezech je velké množství předmětů z mědi a jejích slitin. Proto je nanejvýš potřebné řešit problematiku konzervace těchto předmětů. Tato diplomová práce se zabývá studiem plazmochemické redukce korozních vrstev mosazi. Samotná redukce je sledována pomocí optické emisní spektroskopie. Cílem práce je nalezení optimálních podmínek plazmochemického ošetření. Protože se jedná o relativně novou metodu, je třeba rovněž zahájit výzkum procesů, ke kterým dochází v průběhu ošetřování. Tato práce je součástí projektu DF11P01OVV004 *Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů* Programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI) Ministerstva kultury ČR.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Plazma a jeho vybrané vlastnosti

Termín plazma poprvé vyslovil Irving Langmuir v roce 1928, protože mu vícesložkový silně interagující plyn připomínal krevní plazmu [22].

Plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Kvazineutrální znamená, že se jedná o soubor neutrálních částic, volných elektronů a iontů (kladných i záporných), přičemž v dostatečně velkém objemu definovaném pomocí tzv. Debyeho koule je počet kladných a záporných nábojů stejný. Plazma se tedy navenek jeví jako neutrální. Kolektivním chováním je obvykle myšlen vztah vůči vnějším elektromagnetickým polím. Záporné částice se pohybují jedním směrem, kladné pak směrem opačným [23].

Na teplotu plazmatu se nahlíží trochu jinak, než jak je běžné. Vysoká teplota není dána vysokou tepelnou energií systému, ale souvisí se střední kinetickou energií jednotlivých částic v plazmatu. Protože jsou elektrony lehké a snadno získávají energii od elektrického pole (mají velkou rychlost), je jejich energie (teplota) velmi vysoká, zatímco těžké částice (atomy, molekuly) jsou pomalé, a jejich teplota je tedy obvykle poměrně nízká. Teplota se určuje ze statistického rozdělení energií jednotlivých částic a energii  $E = 1 \text{ eV}$  odpovídá teplota  $T = 11\,600 \text{ K}$  podle vztahu

$$E = kT, \quad (1)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta [24].

Podle střední kinetické energie částic v plazmatu se rozlišuje vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Nejsou přesně stanovené hranice, kdy je plazma považováno za vysokoteplotní a kdy za nízkoteplotní. Z praktického hlediska považujeme plazma za vysokoteplotní, pokud je střední energie částic větší než  $100 \text{ eV}$ , čemuž přísluší teplota větší než  $1 \text{ MK}$ . Vysokoteplotní plazma je i silně ionizované. V případě nízkoteplotního plazmatu je situace složitější. Rozhodujícím faktorem je teplota a ionizační energie molekul plynu. Při teplotách vyšších než  $10^5 \text{ K}$  je plazma obvykle silně ionizované. U plynů s malou ionizační energií může být plazma silně ionizované i při nižších teplotách [25].

Kromě vysokoteplotního a nízkoteplotního plazmatu se ještě rozlišuje plazma *izotermické*, pro které platí, že všechny typy částic mají stejnou teplotu, a *neizotermické*, ve kterém teplota elektronů převládá nad teplotou ostatních typů částic. Vznik jednoho nebo druhého druhu závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie. Izotermičita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, proto se musí udržovat uměle [26].

Debye a Hückel formulovali teorii stínění náboje pro silné elektrolyty (roztoky solí, kyselin nebo zásad ve vodě, kdy nastává úplná disociace molekul na anionty a kationty). Teorie silných elektrolytů předpokládá, že se studovaný systém nachází v termodynamické rovnováze, což u plazmatu vždy neplatí.

Pokud se do plazmatu vloží nepohyblivý náboj velikosti  $q$ , elektrické pole začne působit na nabitě částice plazmatu. Částice se souhlasným nábojem jsou odpuzovány, částice s opačným nábojem se přitahují. Plazma se polarizuje a nastává odstínění elektrického pole vloženého náboje z vnějšku.

Nabitě částice se pohybují jenom tepelným pohybem, který je charakterizovaný teplotami  $T$  a  $T_+$ , jejich koncentrace jsou popsány Boltzmannovým zákonem

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{U_p}{kT}\right], \quad (2)$$

kde  $U_p$  je potenciální energie částice ve vnějším poli [25].

Debyeova délka  $\lambda_D$  je důležitý fyzikální parametr popisující plazma. Je to míra vzdálenosti, na kterou nabitá částice „pocítí“ vliv jiné částice nebo plochy s nenulovým potenciálem. Odstínění je důsledkem tzv. kolektivního chování částic.

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 kT}{ne^2}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

kde  $\epsilon_0$  je permitivita vakua,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $T_+$  a  $T_-$  jsou teploty kladných iontů a elektronů,  $n = n_+ + n_-$  jsou koncentrace nabitých částic,  $e$  je elementární náboj.

Elektrostatické pole mimo tzv. Debeyovu kouli o poloměru  $\lambda_D$  je odstíněno, což znamená, že každý náboj v plazmatu interaguje kolektivně pouze s nabitými částicemi v Debeyově kouli [27].

Počet elektronů  $N_D$  v Debeyově kouli je roven

$$N_D = \frac{4}{3}\pi\lambda_D^3 n_e = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\epsilon_0 kT}{n_e^{1/3} e^2}\right)^{3/2}. \quad (4)$$

Důležitou vlastností plazmatu je stabilita jeho kvazineutrality. Pokud je plazma vychylováno z rovnovážných podmínek, dochází ke kolektivním pohybům částic za účelem obnovení nábojové neutrality. Tyto pohyby se navenek projevují v podobě tzv. elektronové plazmové frekvence  $\omega_{pe}$

$$\omega_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}\right)^{1/2}, \quad (5)$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $n_0$  je koncentrace nosičů náboje,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $m_e$  je hmotnost elektronu [27].

Plazma obsahuje volné elektrické náboje, proto je elektricky vodivé. Charakter elektrické vodivosti plazmatu závisí na tom, zda je slabě nebo silně ionizované. V případě slabé ionizace narůstá elektrická vodivost plazmatu s koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic klesá elektrická vodivost s rostoucí teplotou elektronů. U silně ionizovaného plazmatu nezávisí elektrická vodivost na koncentraci nabitých částic, ale narůstá s teplotou elektronů.

Díky elektrické vodivosti plazmatu působí na plazma i silné magnetické pole. Silové účinky pochází od Lorentzovy síly, která působí na pohybující se volné elektrické náboje v plazmatu. Účinky magnetických polí hrají významnou úlohu ve vesmírném plazmatu, např. v koróně Slunce a hvězd, v meziplanetárním a mezihvězdném plazmatu [25].

Z hlediska relativní koncentrace nabitých částic dělíme plazma na slabě a silně ionizované. Slabě ionizované plazma je plazma, ve kterém je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních částic. Nabité částice se převážně srážejí s částicemi plynu. Jako silně ionizované plazma označujeme plazma, ve kterém koncentrace nabitých částic převládá, neutrální částice plynu mají zanedbatelnou koncentraci, a proto převládají vzájemné srážky nabitých částic [25].

Stupeň ionizace vyjadřuje Sahova rovnice

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 2,4 \times 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_i} e^{-\frac{U_i}{kT}}, \quad (6)$$

kde  $n_i$  a  $n_n$  jsou hustoty (počet částic v  $\text{m}^3$ ) ionizovaných a neutrálních atomů,  $T$  je teplota částic v Kelvinech,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $U_i$  je ionizační energie částic – tj. počet Joulů potřebných na odtržení vnějšího elektronu od atomu [28].

Existují dva způsoby generace plazmatu. První spočívá v ohřátí plynu na vysokou teplotu (několik tisíc K), když nastává termická ionizace. Takto vytvořené plazma se nachází ve stavu termodynamické rovnováhy a jeho vlastnosti se dají popsat metodami statistické fyziky. Druhý způsob, založený na využití elektrických výbojů, je v praxi častější. Plazma, které takto vzniká, je v nerovnovážném stavu a jeho vlastnosti se nedají popsat pomocí termodynamiky. Nerovnovážné plazma se dá popsat pouze metodami fyzikální kinetiky, tj. pomocí rozdělovací funkce pro rychlost nabitých částic v elektrickém poli [25].

Výboj v ustáleném stavu může existovat jenom díky toku elektrického proudu přes prostředí výboje. Elektrickým proudem se do výboje neustále doplňuje energie, která se z něj odvádí do okolí ve formě tepla a záření. Po přerušení proudu výboj rychle zaniká, přičemž dochází k rekombinaci nabitých částic při vzájemných srážkách. Z hlediska podmínek ve výboji rozlišujeme tři základní skupiny výbojů – korónový, doutnavý a obloukový.

Korónový výboj (koróna) může existovat pouze v nehomogenním elektrickém poli a při tlacích vyšších než 1 kPa. V homogenním poli není stabilní, protože ihned přechází do jiné formy výboje (doutnavý nebo obloukový výboj). Nehomogenní pole se vytváří tak, že jedna z elektrod má malý poloměr křivosti. U takovéto elektrody může vzniknout elektrické pole dostatečné na lokální průraz navzdory tomu, že napětí mezi elektrodami ještě nedosahuje potřebnou hodnotu potřebnou na průraz prostoru mezi elektrodami. Taková elektroda se nazývá korónující.

Podle polarity korónující elektrody se koróna rozlišuje na kladnou (na korónující elektrodu je připojený kladný pól zdroje) nebo zápornou (na korónující elektrodu je připojený záporný pól zdroje). Ve všech plynech je však stabilní pouze kladný korónový výboj. Záporný korónový výboj je stabilní pouze v elektronegativních plynech, tj. v plynech, jejichž molekuly jsou schopné zachytit elektron, a tak vytvoří záporný iont (např. kyslík nebo halogeny) [25].

Doutnavý výboj hoří při nízkém tlaku, 1–1000 Pa, a proudu 0,1–100 mA. Při atmosférickém tlaku je ho možné udržet pouze při dostatečně malých proudech, aby se elektrody příliš nezahřívaly. V opačném případě by přešel do obloukového výboje. Typické doutnavé výboje hoří ve skleněných výbojkách, v reklamních trubcích – barva závisí na plynu, kterým je trubice plněna. Ke stabilizaci napětí se používají někdy doutnavky – krátké trubice, ve kterých probíhá doutnavý výboj [25, 29].

Obloukový výboj hoří jak ve vakuu, tak i při tlacích řádově v MPa a při proudech vyšších než 1 A. Vzniká mezi uhlíkovými nebo kovovými elektrodami, které jsou připojeny ke zdroji napětí (vyšší než 50 V). Vzájemným dotykem elektrod dojde k jejich rozžhavení, po následujícím oddálení (mm) se mezi elektrodami ionizuje plyn a vytvoří se výboj, který je charakteristický vysokou teplotou a intenzivním vyzářováním světla. Katoda se zahrocuje vlivem dopadu kladných iontů plynu, v anodě se vytváří kráter díky dopadajícím elektronům. Obloukový výboj může dosáhnout teploty neutrálního plynu až 6000 K, proto se používá např. ke svařování [25, 30].

V plazmatu probíhá celá řada reakcí. Jako primární jsou srážky těžkých částic (atomy, molekuly, radikály, ionty) s elektrony, které snadno získají energii od elektrického pole. Mimo to pak probíhá i celá řada reakcí mezi těžkými částicemi navzájem. Za sníženého tlaku má smysl uvažovat převážně binární, případně třítělesové srážky [23].

a) Srážky elektronů s těžkými částicemi

$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$	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
$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$	disociativní rekombinace
$e^- + A^+ + M \rightarrow A + M$	třítělesová rekombinace

b) Srážky mezi těžkými částicemi

$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	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 excitované energie
$A^* + B^* \rightarrow A + B^{**}$	"pooling"
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje

\* značí excitovaný stav, m označuje metastabilní částici, M je libovolné těleso včetně stěny plazmového reaktoru [23].

Zvláštní kapitolu pak představuje chování plazmatu po odstranění vnějšího zdroje energie. Plazma postupně zaniká – dohasíná a plyn se vrací do termodynamické rovnováhy s okolím. Během prvních

mikrosekund dochází k rekombinaci elektronů a iontů a dohasínající plazma se stává neutrálním. V průběhu dalšího dohasínání dochází k rekombinaci radikálů a atomů, postupně relaxují excitované stavy. Řada excitovaných stavů je navíc i metastabilní (mají dlouhou dobu života), dohasínání plazmatu probíhá poměrně dlouhou dobu běžně dosahující řadu sekund [23].

## 2.2 Mosaz

Pro ošetření v plazmatu byly použity mosazné vzorky, protože mosaz je v této oblasti ještě málo prozkoumaným kovem.

Za nejstarší známé mosazné předměty se dosud považují dva prsteny z lokality Nuri v severním Iráku, které jsou datované do let kolem 1350 př. n. l. Jeden obsahoval 12,2 hm. % zinku, druhý 14,4 hm. % zinku. Předpokládá se, že výchozím materiálem k jejich zhotovení byly měděné rudy obsahující zinek, ze kterých se opatrnou redukcí dřevěným uhlím získala mosaz.

První důkazy o výrobě mosazi ve velkém měřítku pocházejí z 1. století př. n. l. z Malé Asie. Jedná se o mosazné mince s obsahem téměř 22 hm. % zinku. Mosaz s takto vysokým obsahem zinku byla připravena žháním kousků mědi ve směsi zinkové rudy a dřevěného uhlí. Tento způsob umožnil v 1. stol. př. n. l. rozšíření výroby mosazí a jejich použití a poté se udržel až do počátku 19. století.

Při přípravě mosazi tímto postupem se drobné kousky mědi smíchaly s oxidem zinku nebo uhličitanem zinečnatým, který je dnes známý jako *kalamín*, spolu s dřevěným uhlím. Směs se žihala v dobře uzavřených kelímcích. Redukující se zinek z práškové rudy se jako kovová pára rozpouštěl u povrchu tuhých kousků mědi a vytvářel s ní mosaz. Teplota se zřejmě musela pečlivě regulovat, protože zinek do teploty 907 °C netvoří páry. Vyšší teplota naopak znamená nebezpečí, že se měď v zásypu předčasně roztaví (teplota tání mědi je 1083 °C). Pokud by došlo k roztavení, probíhalo by rozpouštění zinku v tekuté mědi pomalu, protože by se kontaktní plocha mezi mědí a zinkovými parami prudce zmenšila.

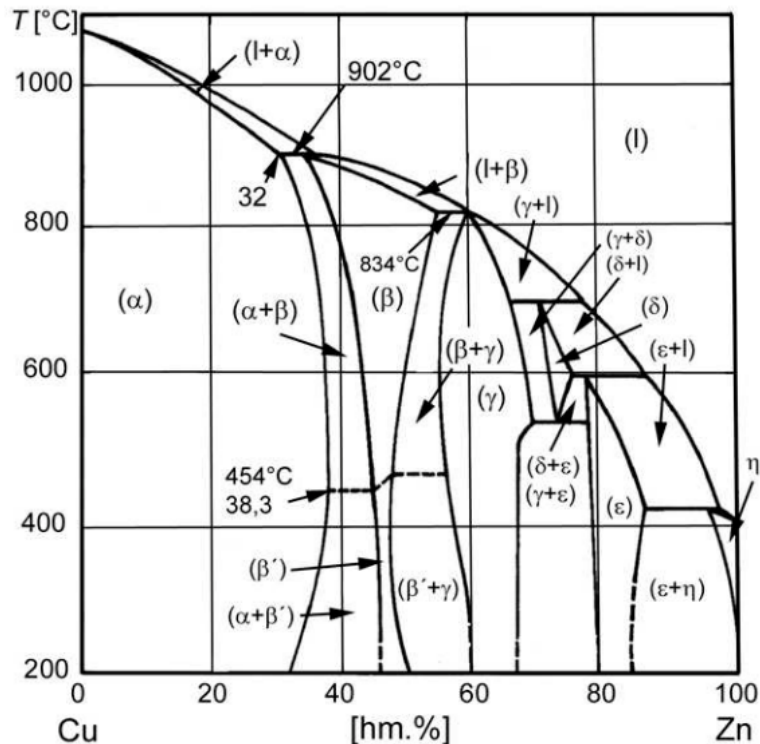
Podmínkou úspěšnosti procesu bylo udržení mědi v tuhém stavu až do co největšího nasycení zinkem. Zinek, rozpouštějící se v mědi, s ní tvořil tuhý roztok alfa, jehož teplota tání se s jeho rostoucím obsahem snižovala. Při obsahu asi 30 hm.% zinku byla však stále nižší než 1000 °C. Příprava mosazi byla ukončena zvýšením teploty, kdy se dosud tuhé kousky mosazi roztavily, tavenina se při výdrži homogenizovala, a poté odlila do formy.

Největšími uživateli slitin mědi a zejména mosazí v Evropě byli Římané. Z mosazí vyráběli mince, lité nebo tvářené spínací brože a součásti vojenské výstroje. Jejich termín „aes“ bývá obvykle překládán jako „bronz“, ale může také obecně znamenat „měděnou slitinu“. Výrazem „aes“ (as) se také označuje stará římská mince. Slitinu dnes známou jako mosaz nazývali Římané „aurichalcum“, název odvozený z řeckého názvu „oreichalkos“. Její výrobu kalamínovým způsobem zavedli v 1. století n. l. ve všech částech svého evropského impéria včetně území dnešní Británie. V dalších staletích se výroba mosazí kalamínovou metodou šířila po celé Evropě. Kdy a kde se mosaz vyráběla, není dodnes známo, protože na rozdíl od množství mosazných předmětů se našlo jen velmi málo archeologických důkazů, které by svědčily o konkrétní výrobní lokalitě. V západní Evropě to zřejmě byla oblast kolem dnešního německého města Aachen. Z Německa také pochází nejstarší úplný popis přípravy mosazi kalamínovým postupem, který je součástí spisu *De diversis artibus* datovaného asi do 12. století, jehož autorem byl mnich Theophilus [31].

Ve 12. stol. patřily k nejpřednějším výrobcům mosazi Belgie a Francie. Ve 14. stol. byla výroba přenesena do města Aachen v Porýní – Westfálsku, které zůstalo centrem až do r. 1875, kdy se výroba přenesla do města Stolberg. V r. 1562 byla výroba mosazi zavedena ve Slezsku, ale Třicetiletá válka tuto výrobu zlikvidovala a výroba už nikdy nebyla obnovena. V Anglii se mosaz začala vyrábět v po-

lovině 17. stol. V r. 1781 začal Emmerson vyrábět mosaz tavením mědi a zinku, tato technologie se však neujala, protože původní technologie byla považována za lepší [32].

Mosazi patří mezi měděné slitiny, jejichž hlavním legujícím prvkem je zinek. Obsahují přibližně do 45 % zinku a kromě něj se mohou objevit i další legující prvky, např. křemík, olovo, hliník, mangan, nikl, atd. Mosazi bývají někdy označeny písmeny Ms a číslem, které udává obsah mědi, nicméně o obsahu dalších kovů se nedozvíme nic. Např. slitina Ms 63 obsahuje 63 % mědi. Binární diagram slitin mědi se zinkem (Obr.1) je poměrně komplikovaný. Obsahuje pět peritektických reakcí, při nichž vznikají intermetalické fáze  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  a  $\eta$  [33].



**Obr.1** Rovnovážný stavový diagram Cu-Zn [33]

Pokud je mosaz tvořená pouze mědí a zinkem, nazývá se binární mosaz. Pokud je část podílu zinku nahrazena jiným kovem, jedná se o ternární mosaz [34].

Fáze  $\alpha$  je substitučním tuhým roztokem zinku v mědi. Rozpustnost zinku v tuhém stavu je omezena – při teplotě 900 °C je to přibližně 32 % Zn. S klesající teplotou se rozpustnost zvyšuje až na 38 % při 454 °C a poté opět klesá. Klesající rozpustnost nemá praktický význam, protože difúzní rozpustnost zinku je velmi malá a k rozpadu přesyceného tuhého roztoku nedojde. Proto jsou slitiny s obsahem zinku do cca 38 % homogenní a nazývají se  $\alpha$ -mosazi.

Intermetalická fáze  $\beta$  je neuspořádanou elektronovou sloučeninou s kubickou prostorově centrovanou mřížkou (atomy Cu a Zn obsazují v mřížce náhodné pozice). V rozmezí teplot 454–468 °C se tato fáze mění na upořádanou fázi  $\beta'$  (atomy mědi a zinku obsazují pravidelně opakující se pozice). Fáze  $\beta$  je poměrně tvárná, fáze  $\beta'$  je křehká. Mosazi s obsahem zinku od 38 % do 45 % jsou heterogenní a nazývají se  $\alpha+\beta$  mosazi.

Vedle základního rozdělení mosazí na  $\alpha$ -mosazi a  $\alpha+\beta$  mosazi mají i další skupiny mosazí své specifické názvy: např. tzv. tombaky, což jsou mosazi s obsahem zinku max. 20 %, mají žluté zbarvení a využívají se např. pro výrobu bižuterie a uměleckých předmětů. Kromě tombaků jsou známé

tzv. automatové mosazi, jejichž obrobiteľnosť je zlepšena prísadou olova (až 3 %). Tyto mosazi se zpracovávají na obráběcích automatech a používají se na výrobu šroubů, tlakových ventilů, atd. Mosazi s obsahem zinku kolem 30 % mají nejvyšší tažnosť, a proto se někdy nazývají hlubokotažné. Využívají se k výrobě nábojnic, hudebních nástrojů, tvarovaných trubek a jiných součástí v chemickém a potravinářském průmyslu.

Někdy se do mosazí přidávají další prvky (Al, Mn, Sn, Si, Ni, ...) za účelem zlepšení mechanických vlastností, korozní odolnosti apod. Obsah legujících prvků je zpravidla do 10 %. Obvykle se podle třetí legury označují – např. hliníková mosaz, niklová mosaz aj. Mosazi niklové se mohou používat jako náhrada stříbra na přístroje nebo podnosy. Jsou známy pod různými názvy, např. alpaka. Dobře se galvanicky pokovují – stříbrem, niklem, chromem. Některé mosazi cínové mají zajímavé zvukové vlastnosti, a proto jsou používány na výrobu hudebních nástrojů [32, 33].

Mechanické vlastnosti mosazí závisí na obsahu zinku. Pokud je slitina jednofázová (tuhý roztok  $\alpha$ ), tažnosť je vysoká a maxima dosahují slitiny s cca 30 % Zn. U slitin s vyšším obsahem zinku (nad 38 %) se ve struktuře již objevuje fáze  $\beta'$ , která způsobuje snížení tažnosti. Mosazi  $\alpha+\beta$  se proto mohou tvářet pouze za tepla v oblasti stability neuspořádané fáze  $\beta$ . Výskyt fáze  $\gamma$  ve struktuře vede ke ztrátě houževnatosti slitiny, proto jsou mosazi tvořené fázemi  $\beta'+\gamma$  v praxi nepoužitelné. Pevnosť mosazí s rostoucím obsahem zinku vzrůstá a dosahuje maxima (ve vyžíhaném stavu cca 450 MPa) v heterogenní oblasti  $\alpha+\beta'$  při obsahu zinku cca 45 %. Slitiny s vyšším obsahem zinku již neobsahují tvárný tuhý roztok  $\alpha$  a jejich pevnost klesá. Tvrdost mosazí roste s rostoucím obsahem zinku [33].

Hustota mosazi je přibližně 8400 až 8700 kg.m<sup>-3</sup> [35], teplota tání je asi 900 °C. Je nemagnetická. Mezi další vlastnosti patří dobrá svářitelnost, pájitelnost a tvárnost za studena. Elektrická a tepelná vodivost klesá s přítomností zinku [36].

Mosazi se zpracovávají odléváním i tvářením, které u nich převažuje. Jednofázové  $\alpha$ -mosazi jsou dobře tvářitelné za studena i za tepla, dvofázové pouze za tepla. Odlévají se obvykle mosazi s vyššími obsahy zinku [33].

## 2.3 Koroze

Koroze je odvozená od latinského slova *corrodere*, což znamená okusovat, ohlodávat [37].

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. Kromě kovů podléhají korozi také polymerní materiály a anorganické nekovové. Většinou je ale pod pojmem koroze myšlena jen fyzikálně-chemická interakce kovu a prostředí [38]. Podle vnitřního mechanismu se koroze dělí na elektrochemickou a chemickou.

Elektrochemická koroze kovů patří mezi nejčastější [39]. Probíhá v korozních prostředích jako je voda, roztoky kyselin, zásad, solí, atd. [40]. Příčinou koroze kovů je termodynamická nestabilita kovu v korozním prostředí při daných podmínkách. Pokud se kov ponoří do vodného prostředí, tak se stane elektrodou. Potenciál  $E$  [V] této elektrody má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie  $\Delta G$  [J.mol<sup>-1</sup>] při průběhu elektrodové reakce:

$$\Delta G = z \cdot F \cdot E \quad (7)$$

kde  $z$  je oxidační číslo vznikajícího kovového iontu (počet nábojů vyměněných v reakci),  $F$  je Faradayova konstanta,  $F = 96\,494$  C.mol<sup>-1</sup> [40].

V případě chemické koroze kovů se jedná o samovolnou vzájemnou interakci kovu s korozním prostředím, při níž oxidace kovu a redukce oxidující složky prostředí probíhají současně. Vyskytuje se



především při působení suchých plynů (vzduchu, produktů hoření, ...) na kovové materiály [40]. Velmi rozšířená je chemická koroze vyskytující se v plynném prostředí za vyšších teplot, např. účinkem kyslíku, oxidu siřičitého, vodíku a jiných plynů [39].

Během reakce kovu s prostředím vzniká na povrchu kovu pasivační vrstva – slabá přilnavá ochranná vrstva. Pasivace je snížení korozní rychlosti pasivační vrstvou. Neúplná pasivace může způsobit lokální korozi. Chemická látka způsobující pasivaci se nazývá pasivátor. Stav kovu vzniklý pasivací se označuje jako pasivní stav (pasivita) [41].

### 2.3.1 Rozdělení koroze

Druhy koroze

Rovnoměrné formy koroze

Lokální formy koroze

*Koroze působením makročlánků*

*Bodová koroze*

*Důlková koroze*

*Koroze ve štěrbinách*

*Selektivní koroze*

*Interkrystalová (mezikrystalová) koroze*

*Transkrystalová koroze (koroze při namáhání)*

*Erozní koroze*

[38, 40, 42]

Koroze podle prostředí

*Atmosférická koroze*

*Koroze ve vodách*

*Půdní koroze*

*Mikrobiální koroze*

*Koroze v betonu*

*Koroze v lidském organizmu*

*Koroze ve vodných roztocích průmyslových elektrolytů*

*Koroze v plynech*

[38]

*Půdní koroze*

Pro tuto práci je nejdůležitější půdní koroze, protože artefakty bývají nejčastěji nacházeny zakopané v zemi. Ve své podstatě je to koroze ve vodách různého složení. Půda se skládá z plynné, kapalné a tuhé fáze. Vlastním korozním prostředím je kapalná fáze půdy, která jí dává elektrickou vodivost. Z plynné fáze se uplatňuje kyslík jako depolarizátor [43].

Pro průběh korozního děje v půdě je nezbytná přítomnost půdního elektrolytu, jehož složení závisí na řadě faktorů. Pro korozi je velmi důležitá schopnost půdy zadržovat nebo propouštět vodu.

Obsah plynů v půdním elektrolytu značně závisí na druhu půdy, hloubce, ročním období, množství atmosférických srážek, složení povrchových vod, činnosti mikroorganismů a na teplotě. Se zvětšující se hloubkou klesá koncentrace kyslíku. Kyslík může vedle katodického působení napomáhat při roz-

kladu organických látek, oxiduje sulfidy až na kyselinu sírovou. Oxid uhličitý má nepříznivý vliv na porušování samovolně vznikajících ochranných vrstev.

Přítomnost rozpustných solí je z korozního hlediska vždy nežádoucí. Soli zvyšují vodivost, a tak umožňují funkci makročlánků na povrchu kovu, zadržují vlhkost, mívají i aktivační účinky. V půdách se vyskytují zejména ionty  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ .

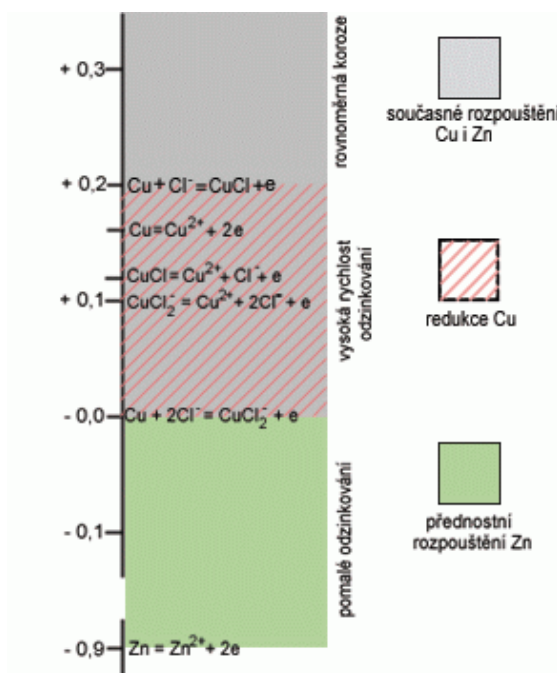
Archeologické kovové nálezy jsou příkladem kombinované expozice v půdních podmínkách a expozice v atmosférických podmínkách [44].

### 2.3.2 Koroze mosazi

Mosaz je značně odolná proti působení atmosférických vlivů. V surovém stavu podléhá oxidaci povrchu a tím jeho tmavnutí, což je způsobeno podílem mědi ve slitině. Proces oxidace urychluje zejména kontakt mosazi s kyselinami nebo jiným agresivními látkami obsaženými např. v potu. Předměty neopatřené povrchovou vrstvou laku proti oxidaci časem ztmavnou úplně a získají tzv. patinu, zoxidovanou povrchovou vrstvou, která u mosazi získává tmavě hnědý odstín a která mosaz účinně chrání proti další korozi vzdušným kyslíkem i vlhkostí [45].

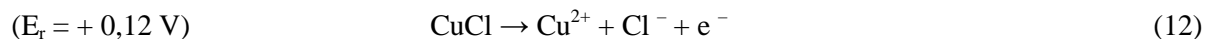
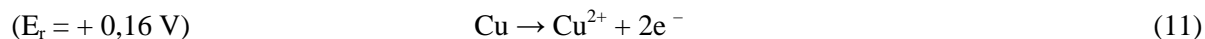
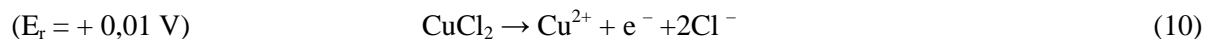
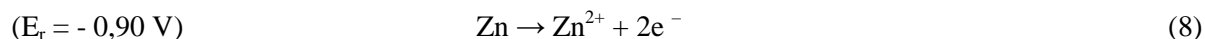
#### 2.3.2.1 Odzinkování mosazi

U mosazi posouvá zinek, který je elektronegativnější kov než měď, počátek anodického rozpouštění k zápornějším hodnotám. Příčinou selektivního rozpouštění mosazi – *odzinkování* je rozdíl elektrochemické ušlechtilosti [40]. Dochází k tomu buď v celé vrstvě u povrchu nebo lokálně. Část původního materiálu slitiny mědi a zinku se přemění na houbovitou měď, která nemá žádnou pevnost a postupně dojde k perforaci materiálu [38]. Mosazi s obsahem mědi vyšším než 85 % jsou odolné (obsah zinku je menší než 15 %) [40]. Mechanismus odzinkování spočívá v tom, že se Cu a Zn rozpustí a následně se Cu opět vyloučí. Umožňuje to chloridový mechanismus (v korozním prostředí musí tedy být přítomny chloridy) [38].



**Obr.2** Potenciálové oblasti pro rozpouštění mědi a zinku z mosazi a pro zpětnou cementaci mědi v chloridovém roztoku (0,1 mol/l) [38]

Princip odzinkování lze odvodit z rozdílů rovnovážných potenciálů pro některé reakce, které mohou probíhat při odzinkování.



V oblasti do -0,03 V může docházet pouze k pomalému odzinkování na povrchu, Cu se nerozpouští. V oblasti od -0,03 do 0,2 V se může měď chloridovým mechanismem oxidovat podle reakcí (9), (10), (12), (13) spolu se zinkem (8) a zároveň na povrchu (kde je lokálně nižší koncentrace chloridů) redukovat podle reakce (11) resp. (13). Reakce (9) a (10) převedou měď do iontové formy při nižším potenciálu, než by bylo možno očekávat podle rovnovážného potenciálu mědi z rovnice (11). V silněji oxidačních prostředích, při potenciálech nad 0,2 V, dochází již k anodické oxidaci jak mědi, tak zinku a k odzinkování nedochází. Za těchto podmínek je ale rovnoměrná koroze již vysoká.

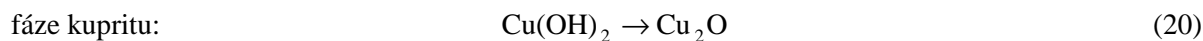
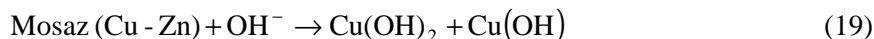
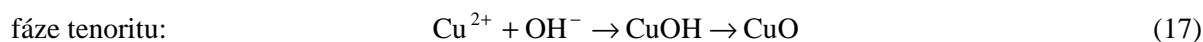
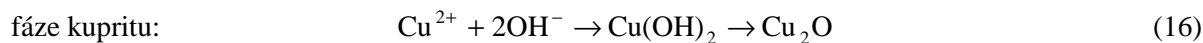
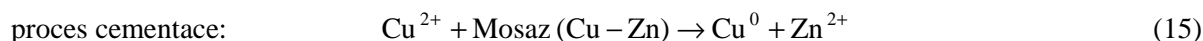
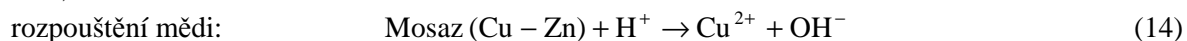
K odzinkování dochází především ve vodách. Často dochází k selhání mosazných armatur ve vodních okruzích. Významné je odzinkování ve vodách s vysokým obsahem kyslíku a CO<sub>2</sub> při malém nebo žádném proudění. Slabě kyselé vody s malou solností vedou při běžné teplotě obvykle k rovnoměrnému odzinkování, neutrální a slabě alkalické s vysokou solností, zvláště při zvýšené teplotě, k lokálnímu odzinkování. Odzinkování probíhá s kyslíkovou depolarizací [38].

#### *Mechanismus koroze v prostředí kyseliny chlorovodíkové*

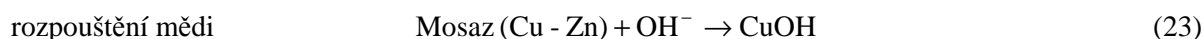
Korozní vrstvu mosazi je možné připravit použitím kyseliny chlorovodíkové. Proto je tu uveden mechanismus koroze mosazi v prostředí kyseliny chlorovodíkové.

Korozní vrstva je tvořená kupritem Cu<sub>2</sub>O, tenoritem CuO a mědí Cu<sup>0</sup> [46].

##### *a) Celková koroze*



### b) Mezikrystalová koroze



### 2.3.3 Korozní praskání mosazi

Díky tahovému napětí a elektrochemickému působení v korozním prostředí dochází u slitin mědi často ke koroznímu praskání (stress corrosion cracking SCC). U mosazi dochází ke koroznímu praskání nejčastěji v neutrálním prostředí, které obsahují amonné ionty. Navíc musí být na povrchu mosazi vrstva oxidu měďnatého. Na citlivost korozního praskání má velký vliv složení slitiny. Málo odolné jsou mosazi obsahující méně než 20 % zinku, středně odolné jsou obsahující více než 20 % zinku.

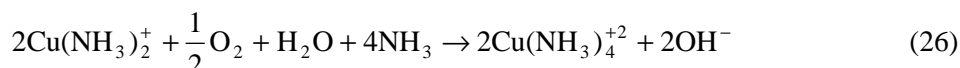
Korozní praskání mosazi, které probíhá v atmosférách s obsahem amonných iontů nebo amoniaku v jarních a podzimních měsících, se označuje jako *sezónní praskání*. Je to velmi nebezpečná forma znehodnocování mosazi [40].

#### *Mechanismus koroze v prostředí amoniaku*

Primární oxidační reakce je oxidace mědi, při které vznikají ionty mědného komplexu:



Tyto ionty reagují s kyslíkem za vzniku iontů měďnatého komplexu:



V oxidovaném roztoku, se měď primárně vyskytuje ve formě iontů měďnatého komplexu. Výměna náboje při redukci na měďnatý iont je silnější než redukce kyslíku, a proto je dominantní redukce měďnatého iontu v roztocích obsahujících měď. Celkový proces je autokatalytický [47].

#### 2.3.3.1 Vliv příměsí na korozi mosazi

Korozní odolnost mosazi je možné zlepšit přidáním dalšího prvku, např. cínu, hliníku, atd.

V cínové mosazi přítomnost cínu výrazně zvyšuje odolnost proti korozi, zejména odolnost proti odzinkování.

Důležitou součástí korozního filmu mosazi, která obsahuje kromě mědi a zinku několik procent hliníku, je oxid hlinitý, který výrazně zvyšuje odolnost vůči působení turbulentní vysokorychlostní slané vody.

Prvky jako je olovo, telur, berylium, chrom, fosfor a mangan mají na korozní odolnost mědi a binární slitiny mědi a zinku minimální nebo žádný vliv. Tyto prvky se přidávají kvůli zlepšení mechanických vlastností, jako je obrobiteľnosť, pevnost a tvrdost [48].

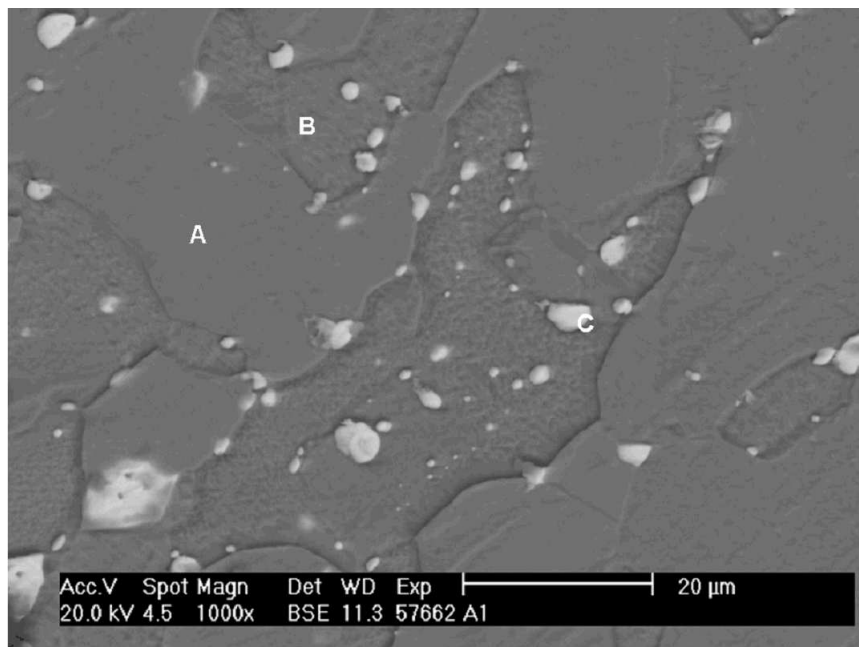
## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Složení vzorků – analýza

Jeden z mosazných vzorků byl pozorován optickým mikroskopem Neophot 21. Výsledky ukázaly, že se jedná o žlutou mosaz se základní dvoufázovou strukturou. Fáze  $\alpha$  je tvořena FCC<sup>1</sup> tuhým roztokem zinku v mědi a v zrnech jsou patrné jak skluzové stupně plastické deformace, tak výrazné dvojčatění<sup>2</sup>.

Fáze  $\beta$  je tvořena elektronovou sloučeninou o středním složením CuZn. Při zvětšení na Obr.3 jsou vidět i cca 5–10  $\mu\text{m}$  šedá zrna tvořená zřejmě olovem a cínem, což znamená, že struktura je ve skutečnosti minimálně třífázová.

Na základě EDS analýzy, která byla provedena Ing. Martinem Zmrzlým, Ph.D., lze určit složení materiálu. Vzorek tvoří z 38,1 % zinek, 56,8 % měď a 5,2 % olovo. Detail struktury mosazi, který byl pořízen elektronovým mikroskopem, je na Obr.3. Strukturu tvoří tuhý roztok zinku v mědi (místo A), intermetalická sloučenina CuZn (místo B) a olovo (místo C), které bylo nejspíš přidáno pro potřeby lepší odlévatelnosti.



Obr.3 Metalografický výbrus mosazi

### 3.2 Příprava vzorků

#### 3.2.1 Korodování za laboratorních podmínek

##### 3.2.1.1 Broušení vzorků

Vzorky mosazi, jejichž rozměry byly přibližně  $5 \times 1,5 \times 0,5$  cm, byly broušeny pod vodou, která sloužila jako chladicí médium, na brusce KOMPAKT 1031, aby získaly požadovanou drsnost povrchu. Broušení probíhalo při 300–350 otáčkách za minutu a výkonu 170 W. Každý vzorek byl nejprve brou-

<sup>1</sup> FCC je plošně centrovaná kubická krystalová mřížka, face centered cubic [49].

<sup>2</sup> Při dvojčatění se část krystalové mřížky posune tak, že vytvoří zrcadlový obraz neposunuté části mřížky [50].

šen brusným papírem s hustotou P60 (60 zrn na mm<sup>2</sup>) a dobrušován P280 (280 zrn na mm<sup>2</sup>). Po očištění etanolem a usušení byl vzorek vložen do exsikátoru, aby se zabránilo nežádoucí atmosférické korozi.

### 3.2.1.2 Korodování vzorků

Poté, co byly všechny vzorky přebroušeny, byla na dno do dalšího exsikátoru umístěna Petriho miska se 100 ml amoniaku, na porcelánovou desku exsikátoru byly položeny vzorky mosazi. Každý vzorek byl pro urychlení koroze namočen na 5 sekund v roztoku amoniaku. Korodování probíhalo v uzavřeném exsikátoru na tmavém místě v laboratoři po dobu 2 týdnů. Tyto vzorky byly poté ošetřeny v plazmatu.

Korozní vrstva byla světle modrá, přecházela k tmavě modré a hnědé. Na povrchu byly bílé krystalky (zinek, který difundoval na povrch vzorku). Materiálová analýza vzorku je uvedena ve výsledcích v části 4.1.



Obr.4 Zkorodovaný vzorek

### 3.2.2 Korodování přibližující vlastnosti historických artefaktů

Do ultrazvukové vany KRAINTEK K17 s mechanickým časovačem byly vloženy 2 kádinky; v první byl vzorek ošetřován po dobu jedné minuty v odmašťovací lázni (odmašťovací prostředek STAR 75 PN „nepěnívý“ ředěný vodou v poměru 1:1), v druhé byl opět 1 minutu ošetřován v destilované vodě. Poté byl na několik sekund (dokud se nezačaly u povrchu tvořit bublinky) vložen do kádinky s lučavkou královskou (připravenou z HNO<sub>3</sub> a HCl v poměru 1:3). Vzorek se opláchnul v destilované vodě, etanolu a byl osušen. Takto připravené vzorky byly ponechány korodovat v různých prostředích.

#### a) Korodování v zemině v laboratorních podmínkách

Do každé ze zavařovacích sklenic o objemu 750 ml byl nasypán Substrát pro výsev a množení se speciální strukturou (výrobce AGRO®). Do substrátu z každé ze 4 sklenic bylo vloženo 5 vzorků. V takovýchto podmínkách bylo ponecháno korodovat celkem 20 vzorků mosazi. Korodování probíhá v homogenní zemině za laboratorních podmínek. Toto prostředí s konstantní vysokou vlhkostí a teplotou odpovídá tropickému podnebí.

#### b) Korodování v hlíně (zemi) před školou

50 vzorků mosazi bylo položeno do obdélníkové jámy vertikálně, 50 vzorků horizontálně. Kromě mosazných vzorků byly do země zakopány i vzorky železa, mědi a bronzu. Toto prostředí odpovídá klimatu střední Evropy.

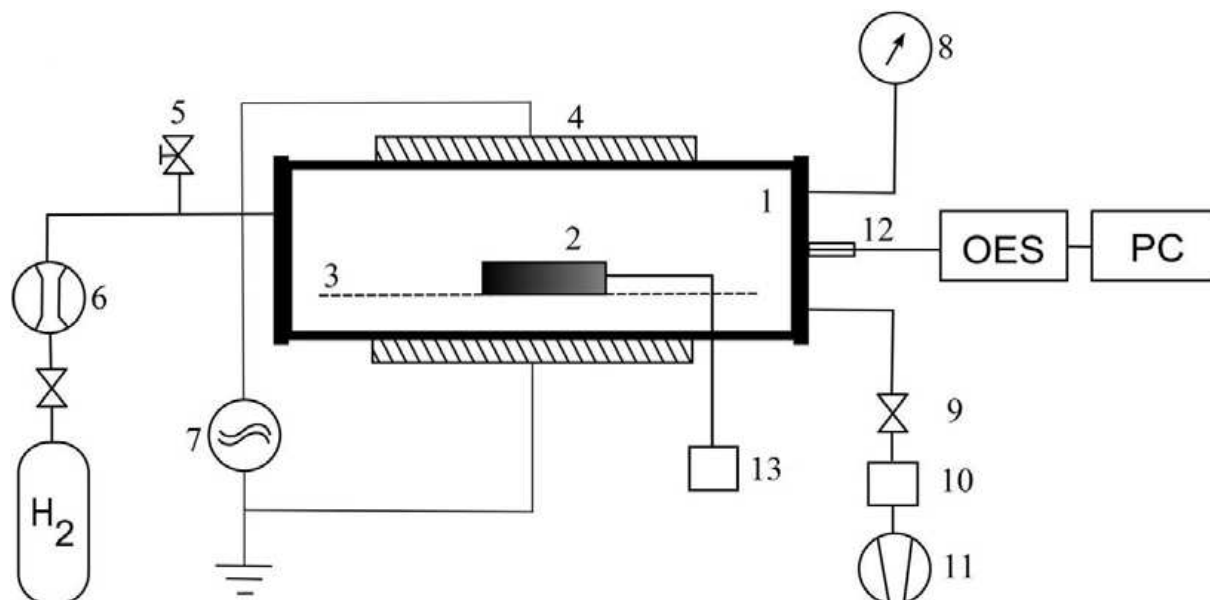
### c) Korodování na kompostě

Do kompostu ve tvaru elipsy (délka hlavní poloosy 50 cm, délka vedlejší poloosy 40 cm) bylo zakopáno do dvou pater 100 vzorků mosazi. Spolu se vzorky mosazi byly zakopány i vzorky železa, mědi a bronz. V každém patře bylo 25 vzorků položeno vertikálně a 25 vzorků horizontálně. Prostředí odpovídá korodování předmětů v odpadních jímkách ve střední Evropě.

### 3.3 Plazmochemické ošetření

Během redukčního procesu, který využívá nízkotlaké nízkoteplotní plazma, dochází k interakci ve výboji vznikajících částic s korozní vrstvou, mění se struktura i chemické vlastnosti korozní vrstvy. Po degradaci korozní vrstvy dochází i k redukcí korozních produktů uvnitř ošetřovaného materiálu a k odstranění stimulatorů koroze (chloridů, síranů, ...).

Plazmochemické zařízení, schematicky znázorněné na Obr.5, se skládá z válcového reaktoru vyrobeného z křemenného skla, jehož délka je 90 cm a vnitřní průměr 9,5 cm. Na válcovém reaktoru jsou vnější měděné elektrody umístěny proti sobě a připevněny pomocí skleněného vlákna. Válcový reaktor je připojen přes elektromagnetický a kulový ventil k rotační olejové vývěvě. Kulový ventil slouží k regulaci tlaku, který je měřen kapacitním manometrem s maximálním tlakem 10 Torr (výrobce LEYBOLD VACUUM G.m.b.H, typ CRT 90). Množství vodíku se reguluje regulátorem hmotnostního průtoku (BRONKHORST EL-FLOW). Elektrody jsou připojeny přes impedanční přizpůsobovací člen k RF generátoru CESAR 136 (výrobce Dressler) o frekvenci 13,54 MHz a maximálním výkonu 600 W. Na horní elektrodu je přivedeno RF napětí a na spodní elektrodu zemněný pól RF generátoru. Teplota se měří pomocí termočlánku (NEWPORT) zasunutého dovnitř obroušeného vzorku. Zkorodovaný vzorek a obroušený vzorek s teplotním čidlem se vkládají dovnitř reaktoru na skleněný rošt tak, aby byly umístěny co nejvíce ve středu reaktoru. Celý reaktor je odstíněn kovovou drátěnou klecí (omezení vyzařování RF pole) a zakryt černou látkou pro omezení vlivu okolního záření na snímaná spektra. Aparatura je provozována v proudícím režimu a je plně řízena počítačem.



**Obr.5** Experimentální uspořádání: 1 – reaktor z křemenného skla (90 cm dlouhý, vnitřní průměr 9,5 cm); 2 – zkorodovaný vzorek; 3 – skleněný rošt; 4 – vnější měděné elektrody; 5 – zavzdušňovací ventil; 6 – regulátor hmotnostního průtoku; 7 – radiofrekvenční generátor a přizpůsobovací jednotka; 8 – tlaková měřka; 9, 10 – ventily; 11 – rotační olejová vývěva; 12 – optický kabel; 13 – termočidlo [51].

Ve vodíkovém plazmatu dochází ke srážkám elektronů, které jsou urychlené vnějším elektrickým polem, s molekulami vodíku. Tím vznikají vodíkové radikály, vodíkové kationty, elektrony, vibračně nebo elektronově excitované neutrální molekuly vodíku:



Molekulární ionty i vodík v atomárním stavu jsou velmi reaktivní částice schopné napadat molekuly korozních produktů v povrchové vrstvě ošetřovaného předmětu. Neutrální excitované molekuly mají nižší reaktivitu než atomární vodík, ale protože jsou přítomné ve vysoké koncentraci, přispívají rovněž k procesu degradace korozní vrstvy. Díky těmto srážkám dochází k zahřívání ošetřovaného předmětu a urychlení redukčního procesu.

Ve výboji dochází k reakci aktivních částic vodíku převážně s kyslíkem obsaženým ve formě oxidovaných vrstev za vzniku OH radikálů. Soli přítomné v korozní vrstvě jsou v průběhu redukce odbourávány, přecházejí na oxidy, ty reagují s vodíkem a opět vznikají OH radikály. Fáze obsahující chloridy jsou destabilizovány a chloridy jsou unášeny do plynné fáze výboje a následně odčerpávány ze systému [52].

Pro ošetření v plazmochemickém zařízení byl nastaven průtok vodíku 50 sccm, tlak 150 Pa (ve skutečnosti se pohyboval mezi 140 a 160 Pa, v průběhu měření byl regulován); na spektrometru byla volena vlnová délka v rozmezí 250 - 350 nm, integrační čas 1 s.

Plazmochemické zařízení bylo řízené přes počítač pomocí programu A3 kontroler, optický emisní spektrometr programem SPECTRA SUITE. Spektra byla snímána v 1. a v 5. minutě a poté každých 5 minut po dobu 90 nebo 120 minut. Vzorky byly zpočátku ošetřovány po dobu 120 minut. Vzhledem k tomu, že po 60 minutách ošetřování docházelo k minimálním změnám teploty, snížila se doba ošetřování na 90 minut.

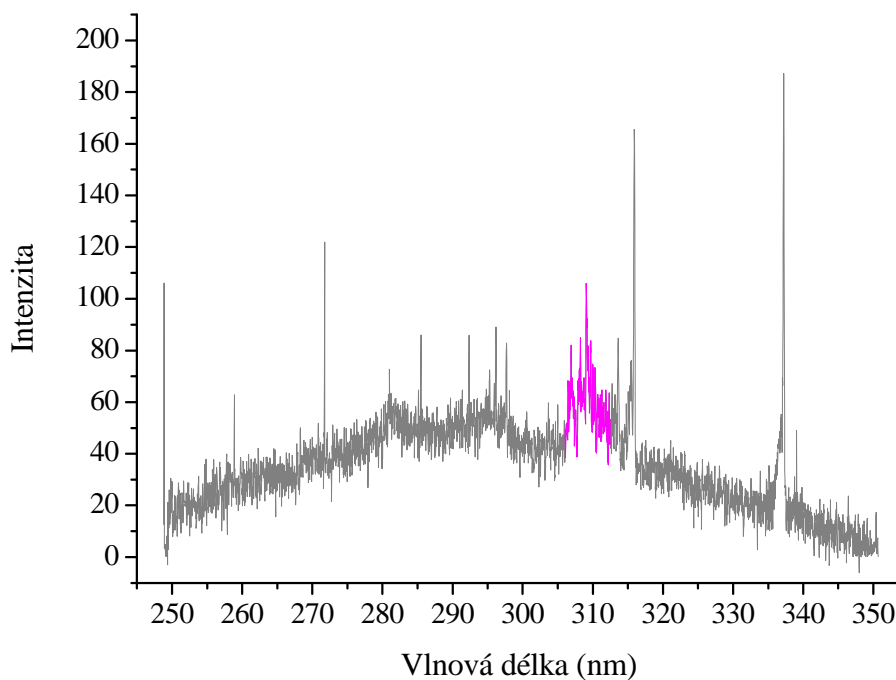
### 3.4 Diagnostika plazmatu

Průběh redukčního děje byl vyhodnocován z časové závislosti integrálu intenzity OH spekter v rozsahu vlnových délek 306–312 nm:

$$\int_{306}^{312} I_{\text{rel}} = I_{\text{rel}} \text{OH} = f(t) \quad (31)$$

Úzký rozsah vlnových délek byl volen kvůli možnému výskytu pásů  $N_2$  ve spektru, které by zkreslovaly integrační intenzitu OH radikálů [52].



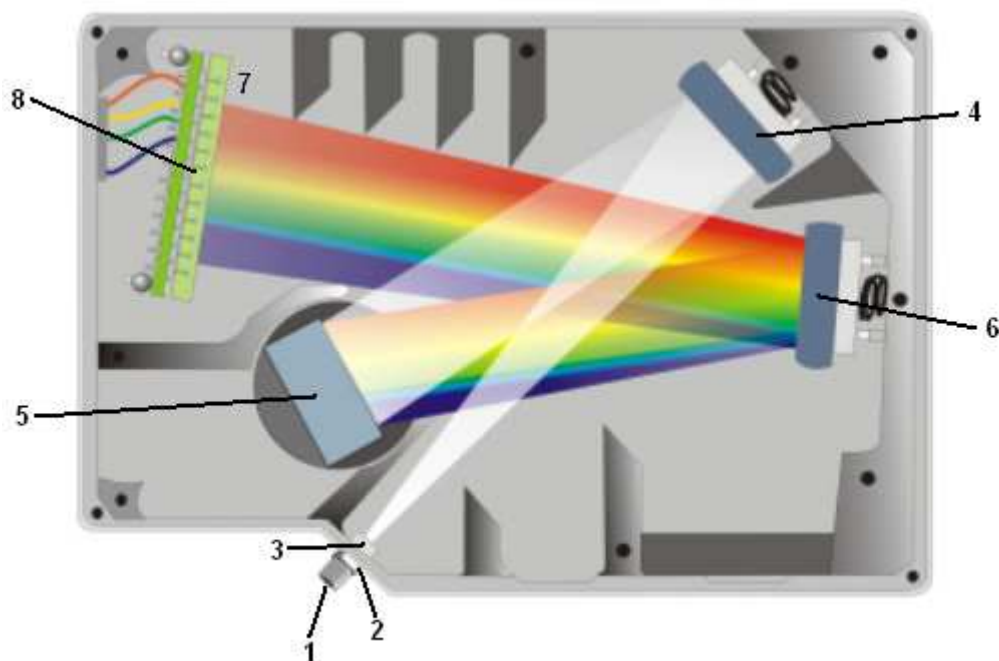


**Obr.6** Ukázka spektra OH radikálů získaného během plazmochemického ošetření; kromě OH radikálů se tu vyskytují i pásy 2. pozitivního systému  $N_2$ ; ze zvýrazněné části byla počítána relativní intenzita OH radikálů

K diagnostice procesu byla využita optická emisní spektrometrie OH radikálů. Byl použit optický emisní spektrometr OCEAN OPTICS HR4000 s mřížkou 2400 čar/mm. Vznikající OH radikály jsou vzhledem ke krátké době života svých excitovaných stavů vhodné jako indikátor redoxních procesů během plazmochemické redukce [52].

### 3.4.1 Spektrometr HR4000

Tento typ optického spektrometru (OCEAN OPTIC) byl použit pro měření intenzity OH radikálů. HR4000 spektrometr se připojuje k notebooku nebo stolnímu počítači přes USB port nebo sériový port.



**Obr.7** Schéma HR4000 Spektrometru: 1 – SMA konektor, 2 – štěrba, 3 – filtr, 4 – kolimační zrcadlo, 5 – mřížka, 6 – zaostřovací zrcadlo, 7 – detektor L2 Detector Collection Lens, 8 – CCD detektor [53].

Součásti spektrometru:

1. *SMA konektor* – zabezpečuje vstup vlákna do spektrometru. Světlo ze vstupního vlákna vstupuje do spektrometru přes tento konektor.
2. *Štěrbina* – tmavý kousek materiálu s obdélníkovým otvorem, který se montuje přímo za SMA konektor. Velikostí otvoru se reguluje množství světla, které vstupuje do spektrometru, a kontroluje se spektrální rozlišení.
3. *Filtr* – omezuje optické záření v oblasti předem nastavené vlnové délky. Světlo prochází přes filtr před vstupem do spektrometru.
4. *Kolimační zrcadlo* – zaměřuje světla vstupující do spektrometru směrem k mřížce spektrometru. Světlo vstupuje do spektrometru, projde přes SMA konektor, štěrbinu a filtr, a pak se odráží z kolimačního zrcadla na mřížku.
5. *Mřížka* – rozkládá světlo od kolimačního zrcadla a směřuje ho k zaostřovacímu zrcadlu. Mřížky mají různé hustoty drážek, což umožňuje nastavit různou vlnovou délku a rozlišení spektrometru.
6. *Zaostřovací zrcadlo* – přijímá světlo, které se odrazilo od mřížky, a směřuje ho k detektoru (CCD detektor nebo L2 Detector Collection Lens – volba detektoru závisí na konfiguraci spektrometru).

7. *Detektor L2 Detector Collection Lens* – volitelná součást, která se váže k CCD detektoru. L2 Detector Collection Lens by měl být používán s velkým průměrem štěrbinou nebo v aplikacích s nízkou úrovní světla.
8. *CCD detektor (UV nebo VIS)* – shromažďuje světlo ze zaostřovacího zrcadla nebo z detektoru L2 Detector Collection Lens a převádí optický signál na digitální signál. Každý pixel na CCD detektoru odpovídá vlnové délce světla, které na něj dopadne a vytvoří digitální odpověď. Spektrometr pak přenáší digitální signál do OOIBase32 aplikace [53].

### 3.4.2 Stanovení rotační teploty

Rotační teplota patří k základním charakteristikám plazmatu, charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustavení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů (obvykle v řádu ps) rotační teplota v podstatě odpovídá teplotě neutrálního plynu.

Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu popisuje Boltzmannovo rozdělení

$$N(J) \approx e^{-\frac{E_R(J)}{k_B T_R}} \quad (32)$$

Jedná se o elektronově-vibračně-rotační přechody, proto výsledná intenzita spektrální čáry zahrnuje překryvy elektronových, vibračních i rotačních funkcí. Vztah pro intenzitu čáry bývá v prvním přiblížení rotační energie obvykle uváděn jako

$$I_{n''',v'',J''}^{n',v',J'} = C \cdot |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{n',n''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{B'J'(J'+1)}{k_B T_R}}, \quad (33)$$

kde  $C$  je konstanta stejná pro všechny rotační čáry v dané větvi při dané teplotě  $T_R$  značí rotační teplotu. Výrazy v absolutních hodnotách odpovídají překryvu stavových funkcí elektronových, resp. vibračních stavů a v rámci jednoho vibračně-rotačního pásu jsou konstantní. Konstanta  $S_{J',J''}$  zahrnuje degeneraci rotačních stavů a současně i zohledňuje vazbu mezi orbitálním a spinovým momentem hybnosti elektronu v dané stavu. Pro R-větev spektra singletového přechodu bez změny orbitálního momentu elektronu platí  $S_{J',J''} = J'+1$ . Zlogaritmováním uvedené závislosti dostaneme rovnici

$$\ln \frac{I_{n''',v'',J''}^{n',v',J'}}{J'+1} = -\frac{B'J'(J'+1)}{k_B T_R} + const. \quad (34)$$

Pokud vyneseme tuto závislost do grafu jako funkci  $J(J+1)$ , dostaneme pyrometrickou přímku, z jejíž směrnice  $K$  lze určit rotační teplotu podle vztahu

$$T_R = -\frac{hcB_v}{Kk_B}. \quad (35)$$

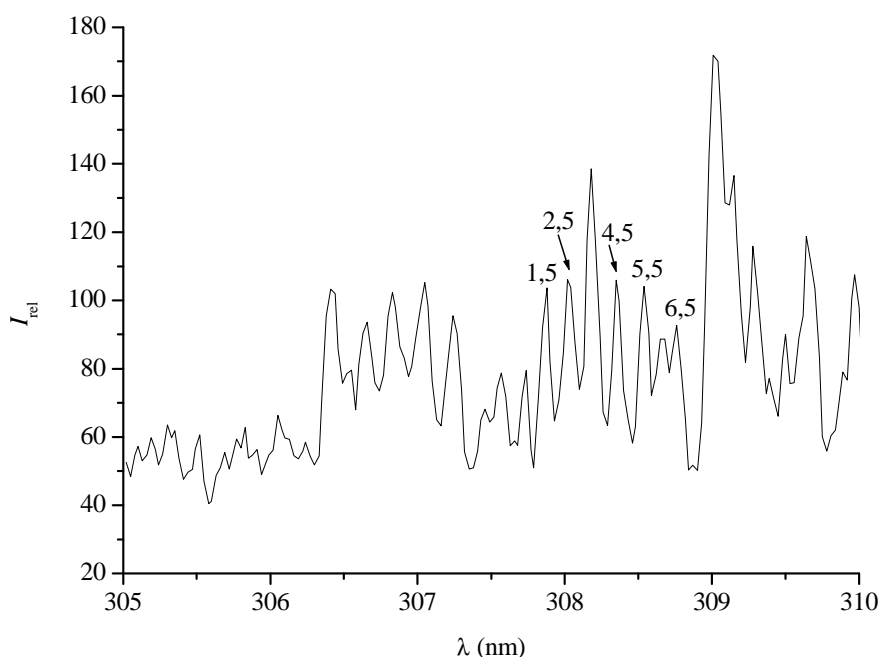
Konstanta  $B$  se dosazuje v jednotkách  $m^{-1}$  [54].

V rovnici (35) je  $h$  Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $c$  rychlost světla ( $299\,792\,458$  m·s<sup>-1</sup>),  $k_B$  Boltzmannova konstanta ( $1,381 \cdot 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>), konstanta  $B$  (OH) je  $1735,8$  m<sup>-1</sup>. K výpočtu byly využity vybrané čáry pásu 0-0 přechodu A→X molekuly OH. Teplota stanovená z nízkých rotačních hladin poměrně dobře odpovídá teplotě neutrálního plynu [55].

### 3.4.3 Příklad výpočtu rotační teploty

Vzorový výpočet je uveden pro vzorek ošetřený při výkonu 200 W, 50% pulzním režimu a spectrum sejmuté v 35. minutě.

Pro výpočet rotační teploty byly použity rotační čáry Q větve, jak je vidět na Obr.8. Každé z těchto čar byla přiřazena hodnota rotačního čísla a Höhnel-Londonův faktor  $S_{J, J''}$ . Tyto hodnoty jsou uvedeny v Tab.1. Intenzita čáry byla nahrazena rozdílem maximální a střední minimální intenzity vybraných rotačních čar. Oprávněnost tohoto postupu pro spektra pořízená použitým spektrometrem byla již dříve potvrzena pomocí porovnání výsledků s teplotami stanovenými pomocí dat vypočtených s použitím dekonvoluce rotačních čar.

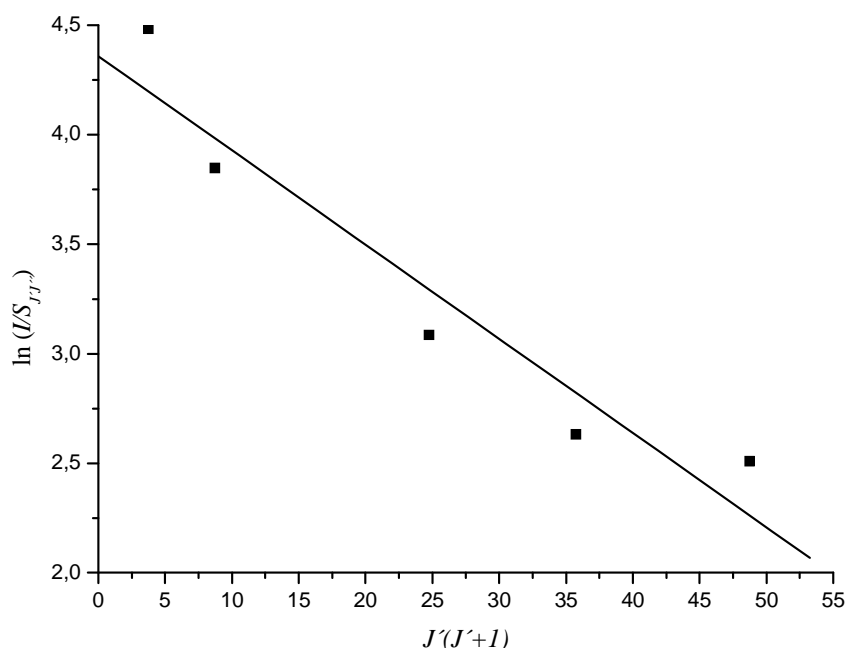


**Obr.8** Spectrum OH radikálů s vyznačenými píky, které byly použity pro výpočet rotační teploty

**Tab.1** Hodnoty použité pro výpočet rotační teploty

$J$ (Q-větev)	$\lambda$ [nm]	$S_{J, J''}$	$I_{rel} (min)$	$I_{rel} (max)$	$I_{rel}$
1,5	307,88	0,56	53,9	103,7	49,8
2,5	308,04	1,07	53,9	103,8	49,9
4,5	308,37	2,10	53,9	103,8	49,9
5,5	308,54	2,64	53,9	101,6	47,7
6,5	308,76	3,16	53,9	92,7	38,8

Ze získaných hodnot byla sestrojena pyrometrická přímka, Obr.9.



**Obr.9** Pyrometrická přímka

Z hodnoty směrnice  $K$  rovnice lineární regrese  $y = -0,0430x + 4,3581$  byla vypočítaná rotační teplota včetně nejistoty podle rovnice (35)

$$T_R = (580 \pm 100) \text{ K} .$$

### 3.5 Rastrovací elektronová mikroskopie

Umožňuje pozorovat kovové, nebo pokovené vzorky s výraznou morfologií povrchu. Zvětšení může být větší než 100 000 $\times$ . Předností rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM – Scanning Electron Microscope) je velká hloubka ostrosti. Vzorek se umísťuje do vakuové komory.

Elektrony emitované z katody jsou urychlené napětím a přecházejí přes soustavu elektromagnetických čoček a dopadají na vzorek. Ze vzorku jsou emitované sekundární elektrony, které jsou snímány detektorem sekundárních elektronů. Při interakci urychlených elektronů se vzorkem vzniká několik druhů elektronů. V SEM se pro tvorbu obrazu využívají sekundární a odražené elektrony.

Sekundární elektrony jsou elektrony uvolněné z elektronových obalů atomů vzorku při ionizaci následkem nepružných srážek s elektrony primárního svazku. Jejich kinetická energie bývá nízká. Elektrony zachycené detektorem mají energii několik jednotek až desítek eV. Vznikají blízko pod povrchem vzorku, řádově do hloubky 3 nm. Výrazně závisí na úhlu dopadu elektronového paprsku. Nesou informaci o charakteru povrchu, elektrickém potenciálu nebo o magnetickém poli vzorku v místě dopadu elektronového paprsku.

Odražené elektrony jsou primární elektrony, které jsou po srážce s jádrem atomu vzorku vrhnuté zpět a opouštějí vzorek s malou ztrátou energie. Většina odražených elektronů vystupuje z povrchové vrstvy, jejíž hloubka je přibližně 30 % hloubky vniku elektronu do vzorku. Odražené elektrony mají praktický význam při pozorování povrchu vzorku, jsou nositelem informace o chemickém složení povrchu a jeho charakteru [56].

### 3.5.1 Součásti SEM

Rastrovací elektronový mikroskop se skládá z tubusu s elektronovou optikou, vakuového systému a elektroniky.

Elektronová tryska v horní části tubusu vysílá svazek elektronů, který je soustředěn na malou plošku preparátu, jejíž průměr je menší než 4 nm. Paprsek přejíždí v pravouhlém rastru (řádkuje) po povrchu preparátu. Jedním z jevů, spojených s dopadem elektronu na povrch vzorku, je emise sekundárních elektronů. Ty jsou registrovány speciálním detektorem. Signál po zesílení řídí jas elektronového paprsku v trubici fotomonitoru. Elektronové paprsky v mikroskopu a fotomonitoru mají synchronní řádkování, tím se tvoří vztah mezi každým bodem na obrazovce a odpovídajícím bodem na preparátu a vzniká obraz. Poměr mezi velikostí obrazu na monitoru k velikosti snímané plochy na vzorku se nazývá zvětšení [57].

## 3.6 Energy Dispersive X-ray Microanalysis

Systém EDS se skládá ze tří základních komponent. X-ray detektor detekuje a převádí rentgenové záření na elektronické signály. Pulzní procesor přiřadí elektronickým signálům energii. Analyzátor zobrazuje a interpretuje data [58].

### 3.6.1 EDS detektor

Detektor EDS převádí energii každého rentgenového fotonového paprsku na napěťový signál poměrné velikosti. Jedná se o třístupňový proces:

- 1) Rentgenový paprsek je přeměněn na náboj ionizací atomů v krystalu polovodiče.
- 2) Tento náboj je převeden na napěťový signál pomocí předzesilovače FET.
- 3) Napěťový signál vstupuje do pulzního procesoru.

EDS detektory jsou určeny k převodu energie rentgenových paprsků na napěťový signál tak přesně, jak je to jenom možné. Současně musí být minimalizován elektronický šum, aby mohla být zaznamenána i ta nejnižší energie rentgenových paprsků.

EDS detektor se skládá z těchto částí:

*Kolimátor* – poskytuje limitní otvor, kterým prochází paprsky rentgenového záření, aby se dostaly k detektoru. Pouze paprsky z vybrané oblasti rentgenového záření jsou excitovány elektronovým svazkem, paprsky z jiných částí komory mikroskopu nejsou zahrnuty do analýzy.

*Elektronové pasti* – jedná se o dvojici permanentních magnetů, které silně vychýlí dráhu všech procházejících elektronů. Do detektoru neprojdou všechny elektrony.

*Okénko* – vytváří bariéru pro zachování vakua uvnitř detektoru. Existují dva hlavní typy okének. Okénko z berylia je velmi robustní, ale silně pohlcuje nízkoenergetické rentgenové záření. Okénka tvořená tenkým polymerem mohou být mnohem tenčí než okénka z berylia, a proto jsou transparentní na mnohem nižší energii rentgenového záření, což umožňuje detekovat paprsky pod 100 eV. Ačkoliv jsou tato okénka méně robustní, mohou díky malým rozměrům odolávat rozdílu tlaku mezi detektorem, kde je vakuum, a komorou mikroskopu, kde je atmosférický tlak.

*Krystal* – polovodičové zařízení, které procesem ionizace přeměňuje energii jednotlivých rentgenových paprsků na elektrickou energii přiměřené velikosti. Nejčastěji se používá krystal křemíku, jehož drobné trhlinky jsou vyplněny lithiem. Křemíkový krystal byl v EDS detektorech použit jako první

a bývá často používán i dnes. Druhým používaným krystalem je krystal germania, protože má vysokou čistotu.

*FET (Field Effect Transistor)* – tranzistor řízený polem, je umístěn těsně za krystalem. Jedná se o první část zesílení procesu, který měří uvolněný náboj z krystalu náhodného rentgenového paprsku a převádí jej na výstupní napětí.

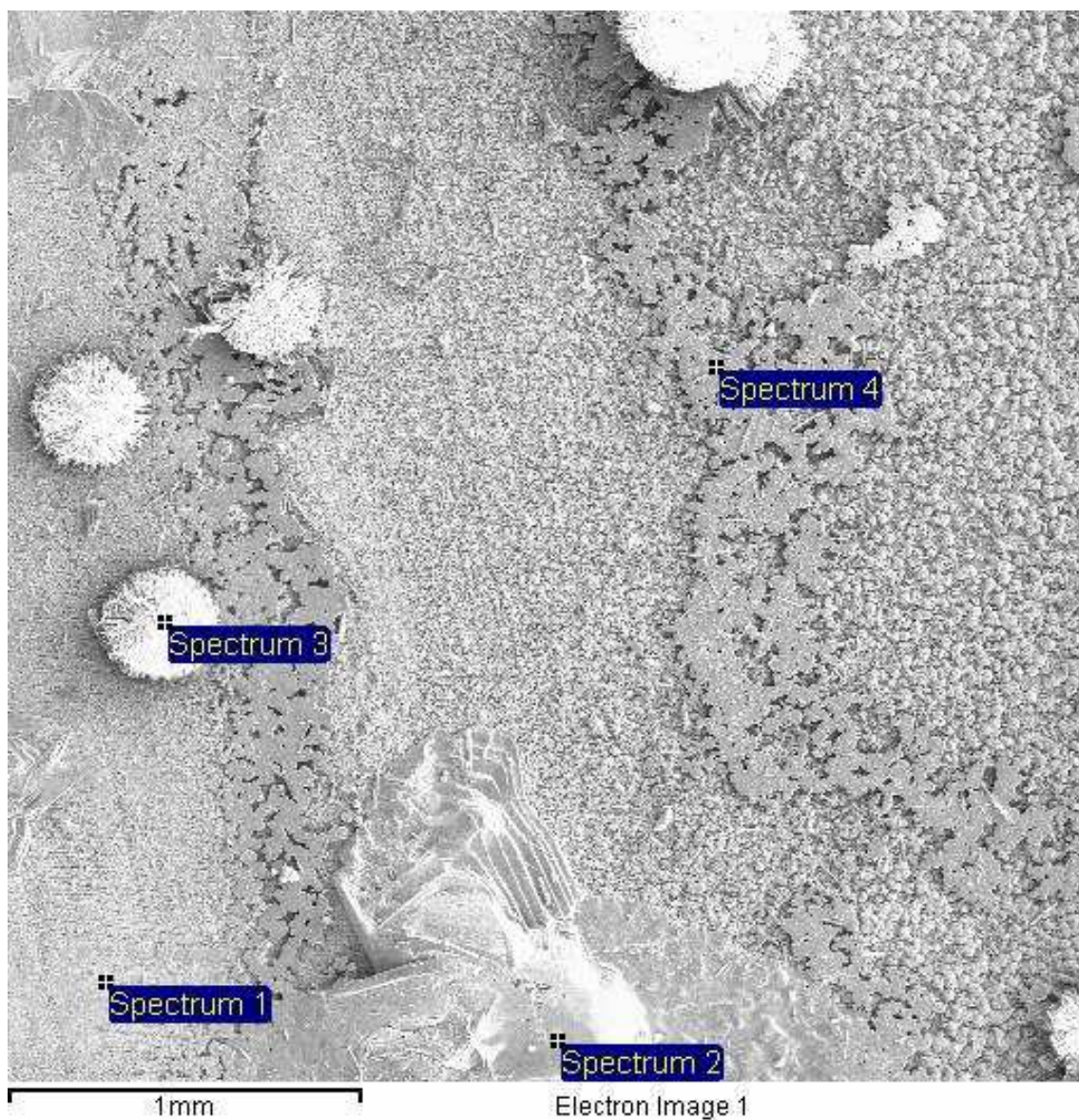
*Kryostat* – signály generované detektorem jsou velmi nízké a mohou být odděleny od elektronického šumu pouze v případě, kdy je šum snížen chlazením krystalu a FET. Většina EDS detektorů je chlazená kapalným dusíkem (reálná teplota detektoru je cca 90 K) [58].

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Prvková analýza zkorodovaného vzorku

Následující stránky podávají základní informace o stavu povrchu laboratorně korodovaného vzorku. Protože již vizuálně bylo patrné, že korozní vrstvy nejsou homogenní, byly provedeny analýzy z různých míst povrchu vzorku.

Analýzy byly provedeny Rastrovacím elektronovým mikroskopem TESCAN, jehož součástí je i EDS, na Fakultě matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislavě.



**Obr.10** Zkorodovaný vzorek zvětšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (bodová analýza)



**Tab.2** Prvkové složení v jednotlivých místech zkorodovaného vzorku (bodová analýza)

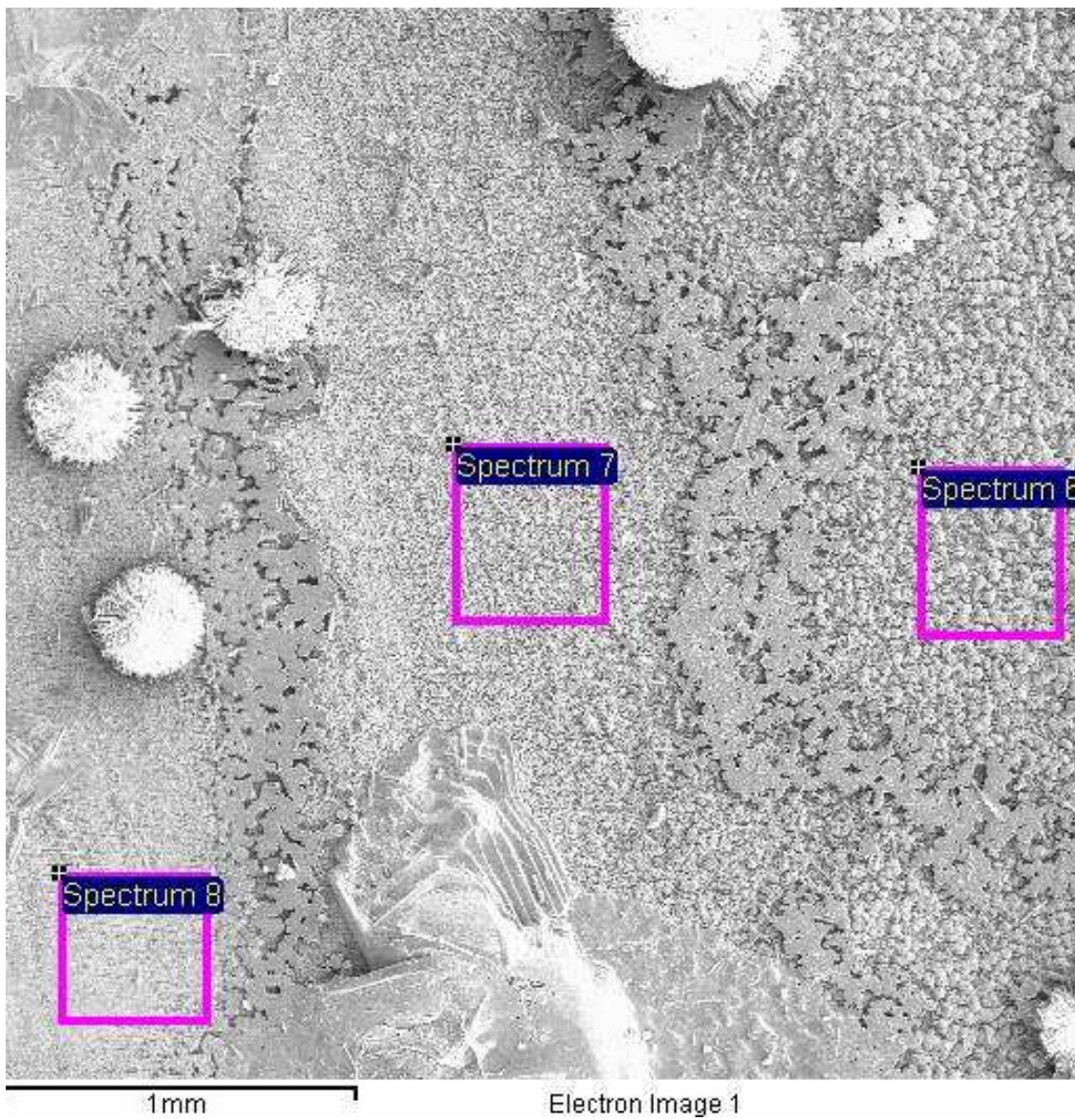
	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3		Spectrum 4	
	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)
<b>C</b>	3,24	19,77	15,05	29,42			6,50	15,88
<b>O</b>	10,90	49,85	29,78	43,70	1,68	24,10	29,10	53,34
<b>Cu</b>	23,44	27,00	9,16	3,39	1,46	5,27	60,01	27,69
<b>Zn</b>	3,03	3,39	60,63	21,78	20,09	70,63	6,88	3,08
<b>Pb</b>			15,09	1,71				

$w_{hm}$ ,  $w_{at}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

V místě Spectrum 1 se nejspíš vyskytoval oxid měďný  $Cu_2O$  (kuprit), který je červený až červenohnědý [59]. Zinek se tu vyskytoval v nepatrném množství.

Místo Spectrum 2 je světlejší než místo Spectrum 1, množství zinku je výrazně vyšší, než množství mědi, proto lze usuzovat, že se v tomto místě vyskytoval bílý oxid zinečnatý  $ZnO$  [60], stejně jako v místě Spectrum 3.

V místě Spectrum 4 se nejspíš opět vyskytoval oxid měďný  $Cu_2O$  (kuprit), který je červený až červenohnědý [59]. Množství zinku je podstatně nižší než množství mědi.



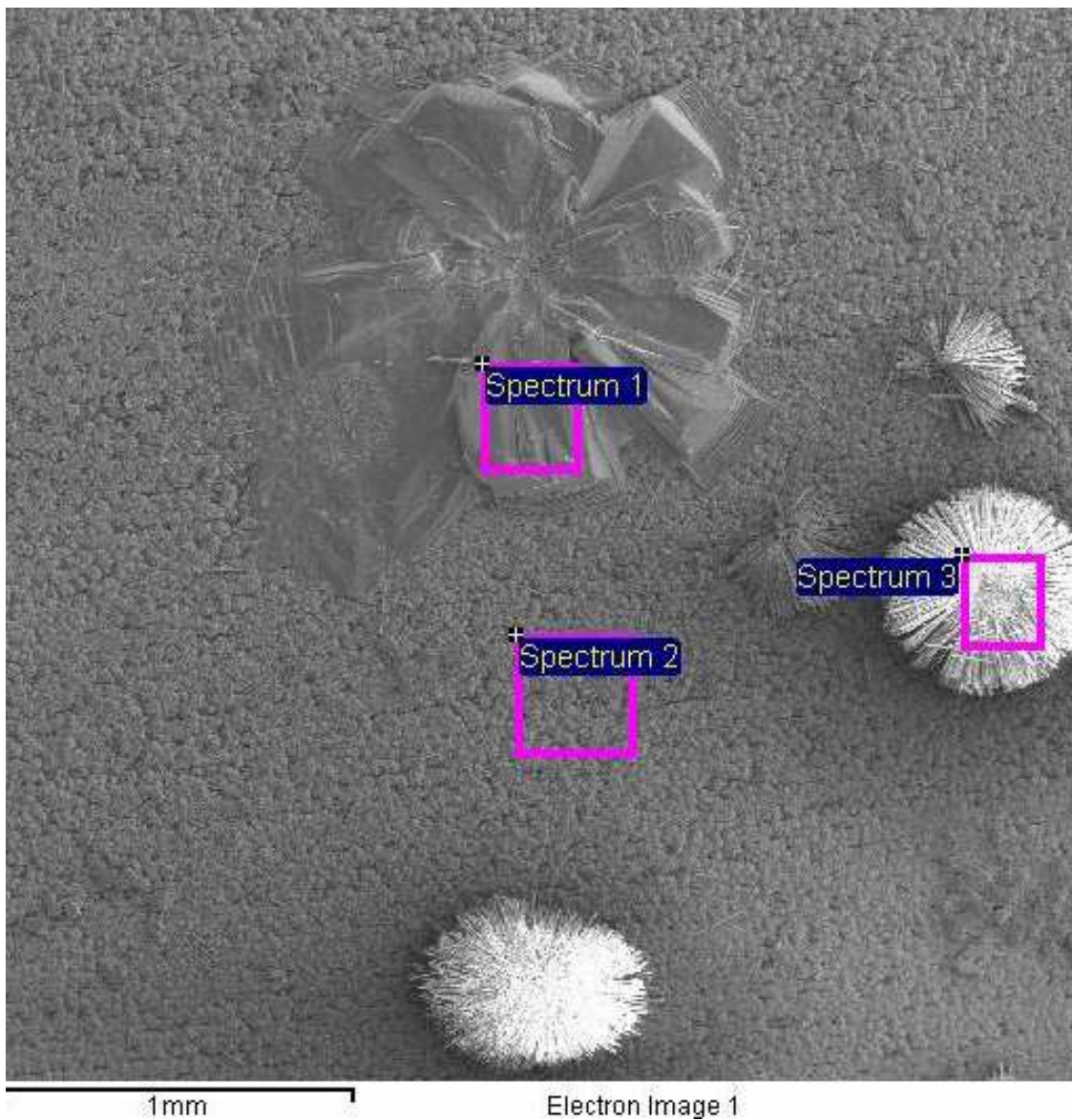
**Obr.11** Zkorodovaný vzorek zväčšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (plošná analýza)

**Tab.3** Prvkové složení v jednotlivých místech zkorodovaného vzorku (plošná analýza)

	Spectrum 6		Spectrum 7		Spectrum 8	
	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)
<b>C</b>	9,46	13,75	9,12	24,52	3,49	20,90
<b>O</b>	49,84	54,37	23,13	46,60	10,56	47,47
<b>Cu</b>	90,56	24,87	47,46	24,13	22,60	25,57
<b>Zn</b>	26,27	7,01	9,42	4,65	5,52	6,07

$w_{hm}$ ,  $w_{at}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

Podle obsahu mědi, zinku a kyslíku v místě Spectrum 6 lze usuzovat, že se tu vyskytuje jak oxid měďný (tmavá místa), tak oxid zinečnatý (světlá místa). Oxidu měďného je podstatně víc než oxidu zinečnatého. O místu Spectrum 7 a Spectrum 8 se dá říct téměř totéž jako o místu Spectrum 6.



**Obr.12** Zkorodovaný vzorek zväčšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (plošná analýza)

**Tab.4** Prvkové složení v jednotlivých místech zkorodovaného vzorku (plošná analýza)

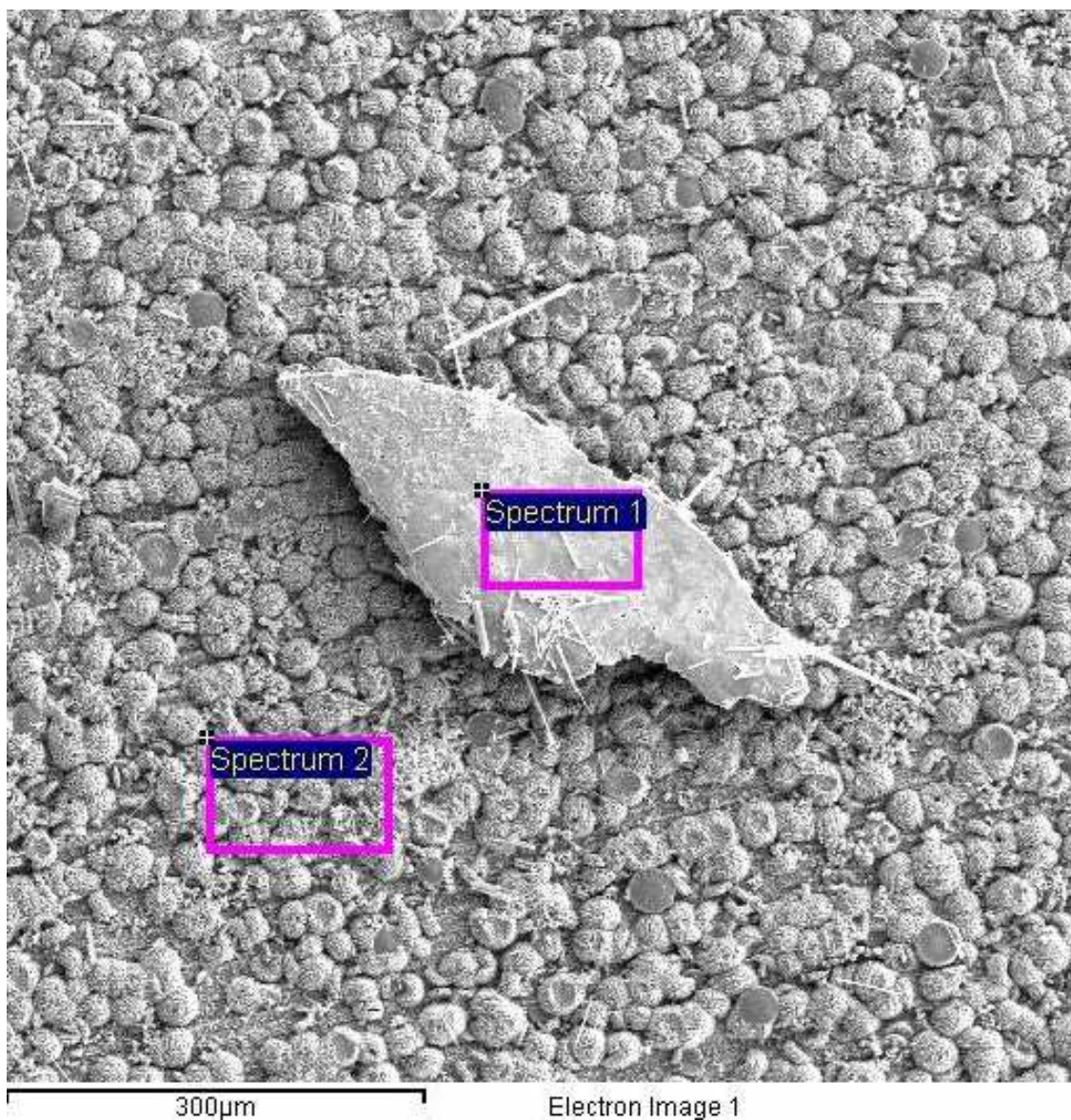
	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	$w_{\text{hm}}$ (%)	$w_{\text{at}}$ (%)	$w_{\text{hm}}$ (%)	$w_{\text{at}}$ (%)	$w_{\text{hm}}$ (%)	$w_{\text{at}}$ (%)
<b>C</b>	5,54	18,89	5,69	12,90	17,28	21,12
<b>O</b>	17,28	44,43	31,96	54,41	52,99	48,61
<b>Cu</b>			67,95	29,13	7,04	1,63
<b>Zn</b>	58,13	36,58	8,57	3,57	127,60	28,65

$w_{\text{hm}}$ ,  $w_{\text{at}}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

Místo Spectrum 1 neobsahuje měď. Vyskytuje se tu nejspíš oxid zinečnatý a samostatný zinek.

V místě Spectrum 2 mnohonásobně převažuje měď nad zinkem, lze usuzovat, že se tu opět nachází oxid měďný (kuprit).

Místo Spectrum 3 je nejspíš tvořeno bílým oxidem zinečnatým. Měď se v tomto místě vyskytuje ve velmi malém množství.



**Obr.13** Zkorodovaný vzorek zvětšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (plošná analýza)

**Tab.5** Prvkové složení v jednotlivých místech zkorodovaného vzorku (plošná analýza)

	Spectrum 1		Spectrum 2	
	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)
<b>C</b>			5,24	15,55
<b>O</b>	17,36	56,12	24,03	53,50
<b>Cu</b>	46,62	37,94	41,07	23,03
<b>Zn</b>	7,05	5,57	14,54	7,93
<b>Pb</b>	1,46	0,36		

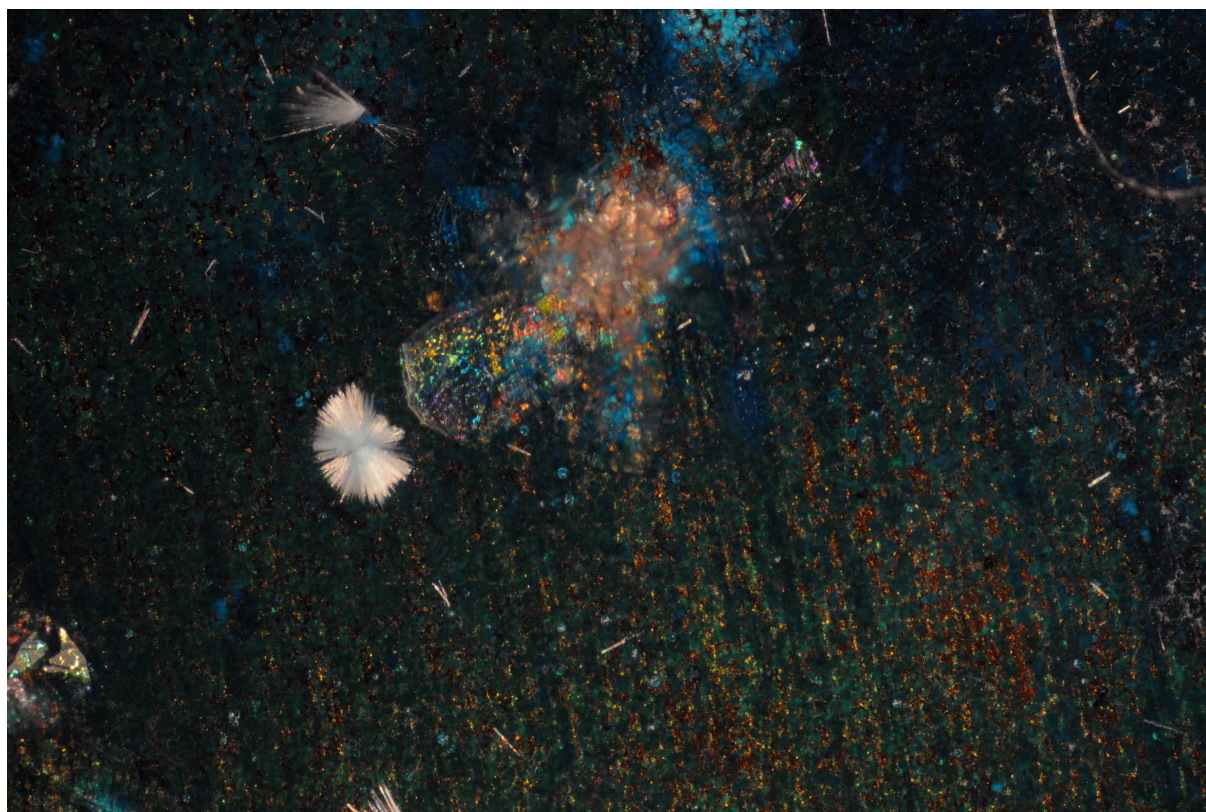
$w_{hm}$ ,  $w_{at}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

Objekt, který je vidět v místě Spectrum 1, je nespíš ulomená část korozní vrstvy opačně otočená. Podle prvkového složení se dá usuzovat, že se skládá z oxidu měďného. Olovo, které se v tomto místě vyskytuje v nepatrném množství, může být z povrchové vrstvy vzorku. Tím se potvrzuje domněnka, že se jedná o část odlomené opačně otočené korozní vrstvy.

Místo Spectrum 2 obsahuje více mědi než zinku. Vzhledem k tomu, že množství zinku není zanedbatelné, dá se usuzovat, že se tu vyskytuje jak oxid zinečnatý, tak oxid měďný, který převažuje.

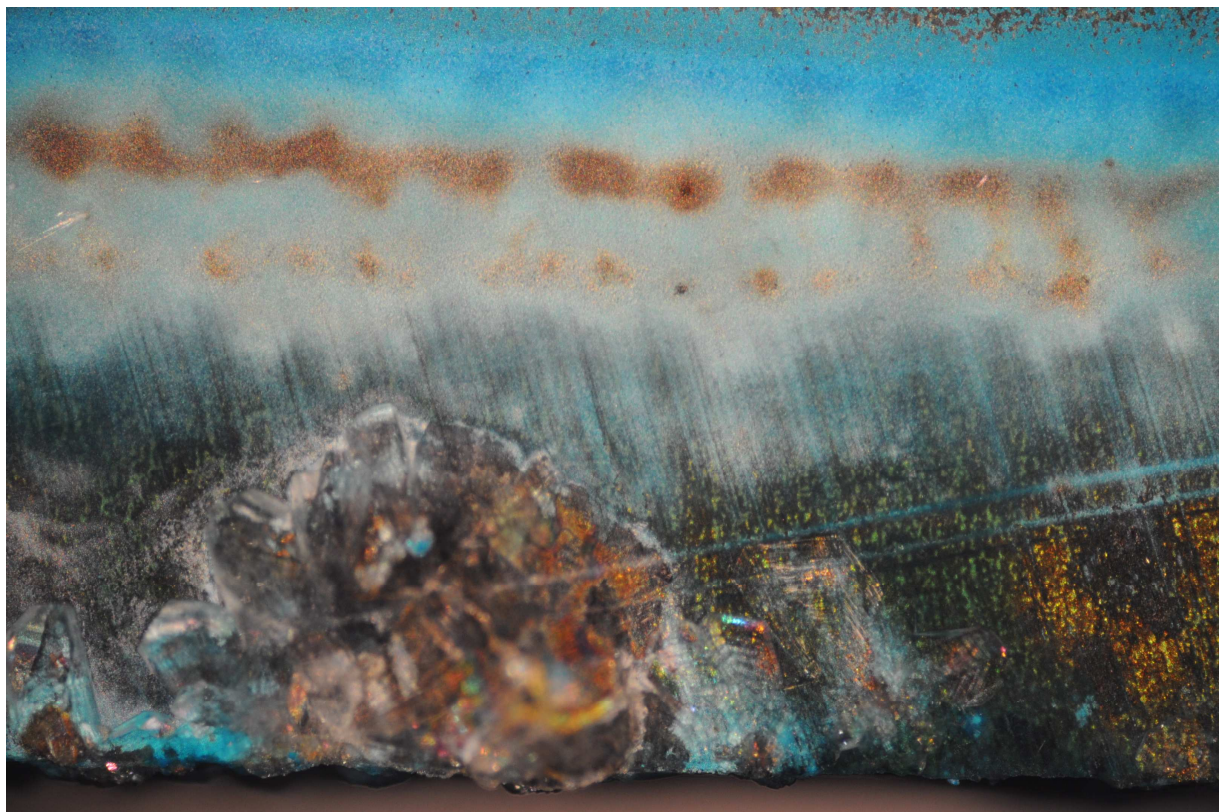
Všude, kde je uvedeno, že se v korozní vrstvě vyskytuje červený až červenohnědý oxid měďný (kuprit)  $Cu_2O$ , se může vyskytovat i oxid měďnatý  $CuO$  (melaconin, tenorit), který tmavohnědý [59]. Jelikož je EDS pouze prvková analýza, nedá se určit přesné složení.

Sloučeniny obsažené v korozní vrstvě se dají částečně určit i podle zbarvení, které je vidět na Obr.14 a Obr.15. Kromě výše zmíněných sloučenin mědi a zinku může být korozní vrstva tvořená octanem měďnatým  $Cu(C_2H_3O_2)_2$ , který je tmavě modrozelený, a šřavelanem měďnatým  $CuC_2O_4$ , který je světle modrý [59].



**Obr.14** *Detailní fotografie povrchu zkorodovaného vzorku pořízená optickým mikroskopem*





1 mm

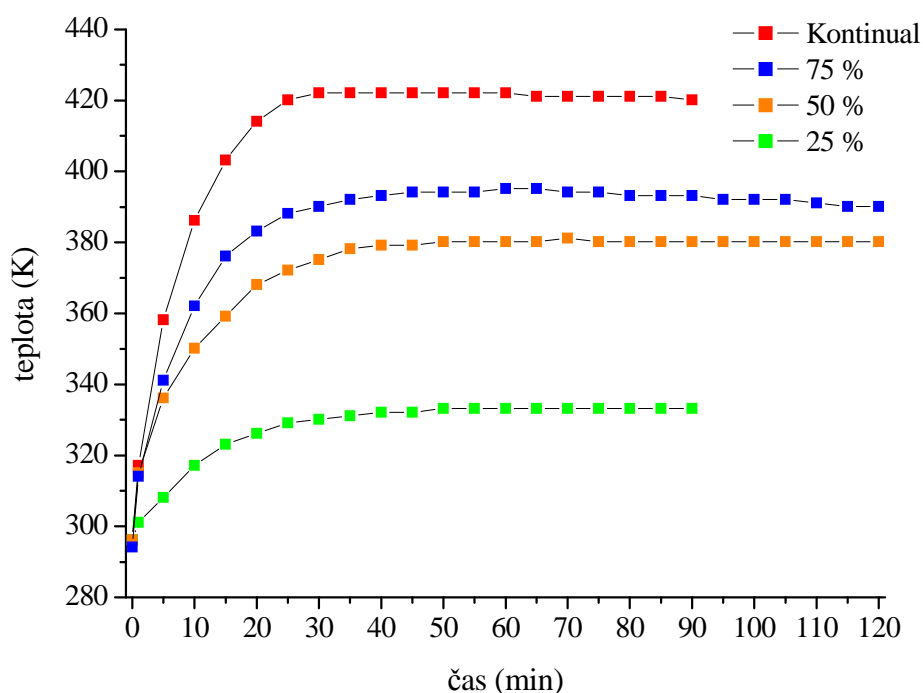
**Obr.15** Detailní fotografie povrchu okraje zkorodovaného vzorku pořízená optickým mikroskopem

## 4.2 Plazmochemické ošetření zkorodovaných vzorků

Hlavní částí celé práce je odstranění koroze pomocí plazmatu. V další části jsou uvedené výsledky z jednotlivých plazmochemických ošetření; teplota vzorku v průběhu ošetření, průběh relativní intenzity OH radikálů během měření a rotační teploty plazmatu. Po ošetření se změnila barva vzorků na šedou, na povrchu zůstaly bílé krystalky. Korozní vrstva byla zpravidla odstranitelná pomocí špachtle. V plazmatu byly ošetřeny pouze vzorky, které korodovaly za laboratorních podmínek.

### 4.2.1 100 W

U všech vzorků, které byly ošetřeny při výkonu 100 W, se dala snadno odstranit koroze.



**Obr.16** Teplota vzorků během ošetření v plazmatu při výkonu 100 W

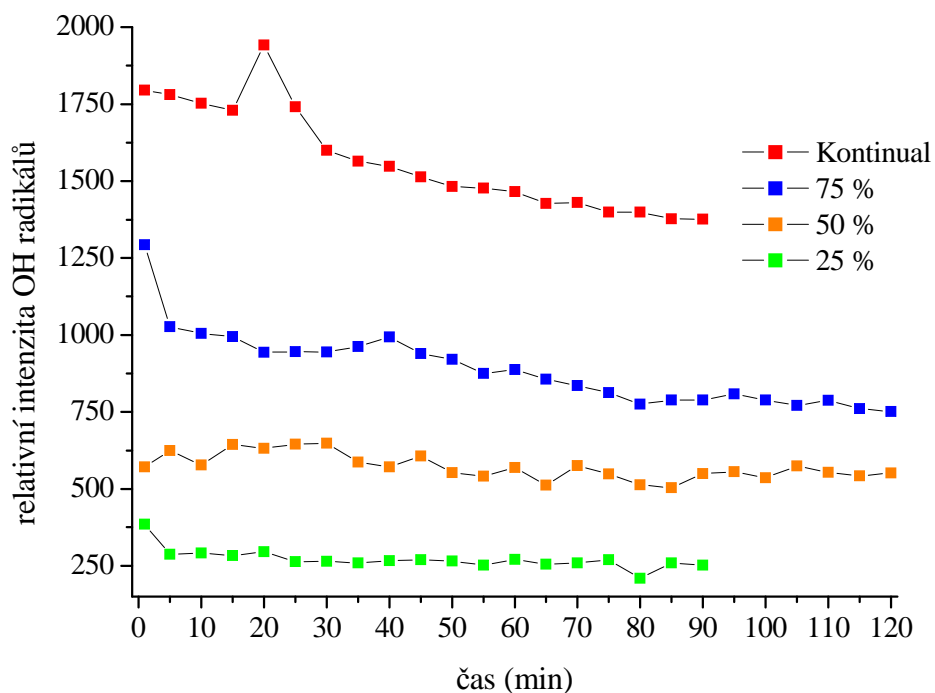
Teplota vzorku ošetřovaného v kontinuálním režimu vystoupala během prvních 30 minut k 422 K (149 °C) a zůstala konstantní.

Teplota vzorku ošetřovaného v 75% pulzním režimu byla v 30. minutě 390 K (117 °C), v 60. minutě 395 K (122 °C), což byla maximální teplota vzorku během tohoto ošetření. Poté teplota mírně klesla a na konci měření byla 390 K (117 °C). Tento vzorek byl ošetřován mezi prvními, proto plazmochemické ošetření trvalo 120 minut.

Teplota vzorku ošetřovaného v 50% pulzním režimu byla v 35. minutě 378 K (105 °C), poté byla konstantní. Protože byl i tento vzorek ošetřován mezi prvními, trvala plazmochemická redukce 120 minut.

Teplota vzorku ošetřovaného v 25% pulzním režimu dosáhla v 25. minutě 329 K (56 °C) a zůstala konstantní.

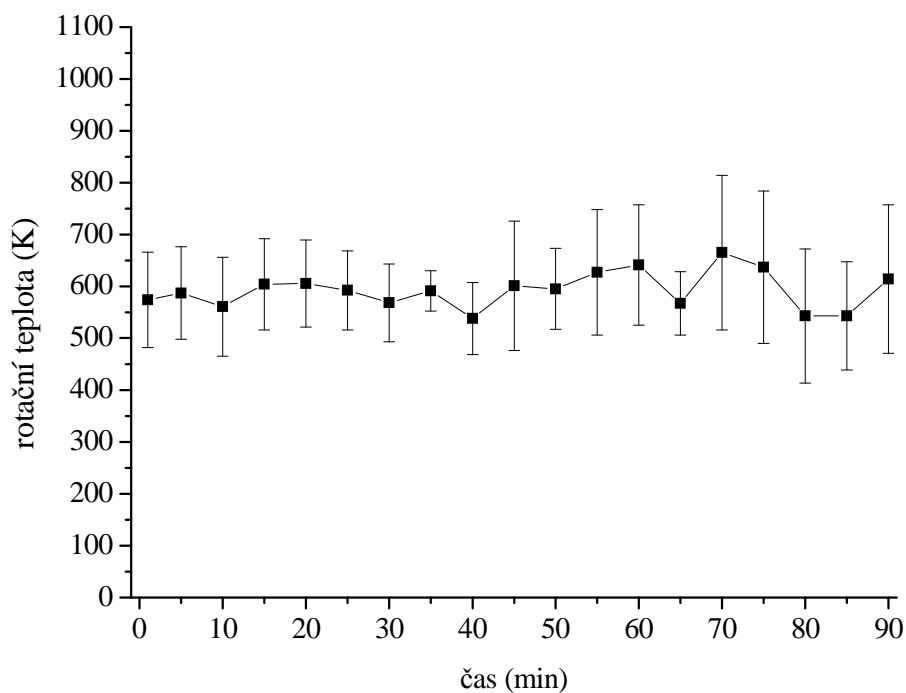
Tyto podmínky můžou být použité pro plazmochemické ošetření historických artefaktů, protože ani v jednom případě teplota vzorku nepřekročila 150 °C [3]. Pouze u vzorku ošetřovaného v kontinuálním režimu dosáhla teplota limitní hodnoty.



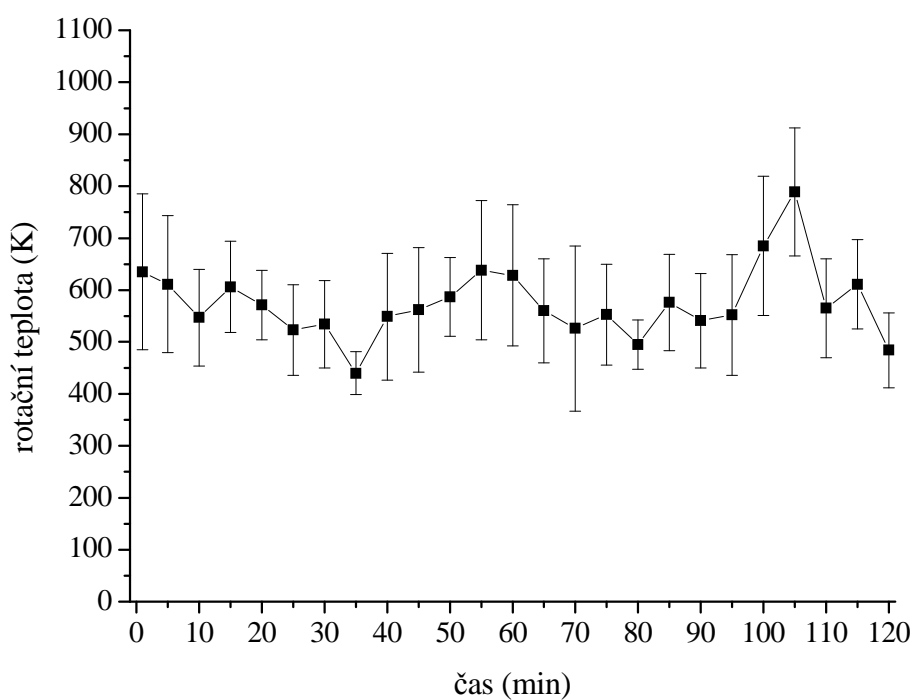
**Obr.17** Průběh relativní intenzity OH radikálů během plazmochemického ošetření při výkonu 100 W

Relativní intenzita OH radikálů u vzorku ošetřeného v kontinuálním režimu prvních 15 minut klesala, protože docházelo k odčerpání zbylého vzduchu z aparatury. Svého maxima dosáhla ve 20. minutě, poté klesala. V 75% pulzním režimu měla relativní intenzita OH radikálů maximum hned na počátku ošetření, poté klesala. U vzorku ošetřovaného v 50% pulzním režimu byla relativní intenzita OH radikálů téměř konstantní, proto se nedá jednoznačně určit maximum. Relativní intenzita OH radikálů vzorku ošetřovaného v 25% pulzním režimu měla maximum hned na počátku ošetření, poté mírně klesala.

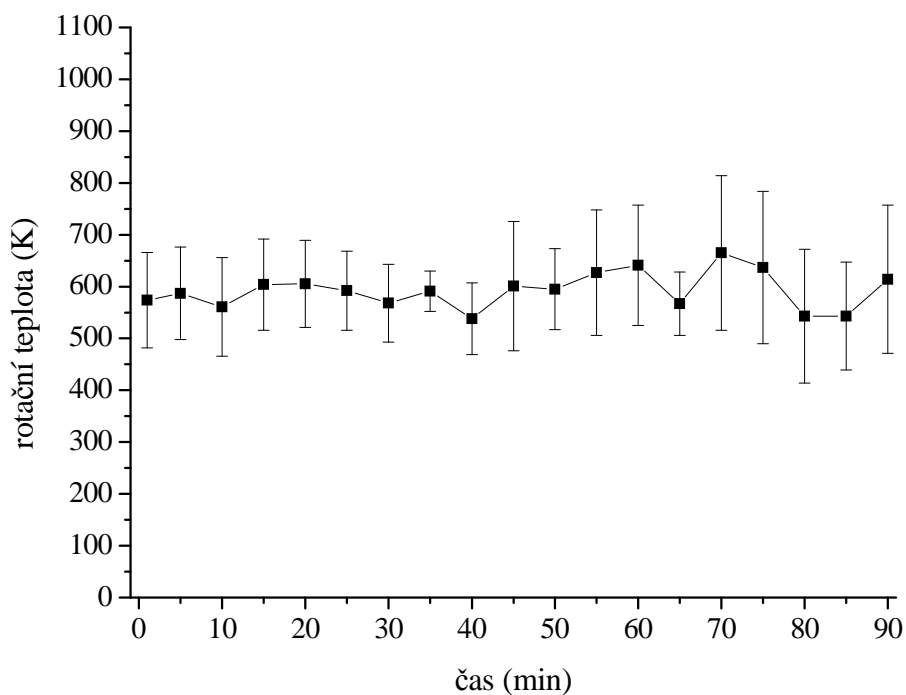
Rotační teplota se pohybovala okolo 600 K u všech čtyř vzorků ošetřených při výkonu 100 W a dá se považovat za konstantní. U vzorku ošetřeného v 25% pulzním režimu měla tato teplota i značné nejistoty měření z důvodu celkové malé intenzity záření.



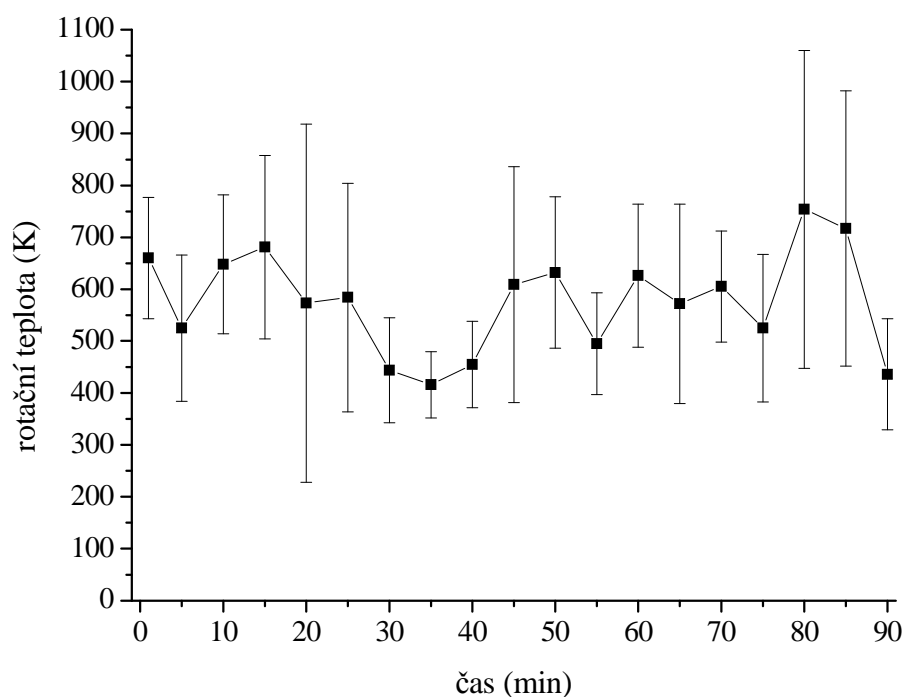
**Obr.18** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 100 W, kontinuální režim



**Obr.19** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 100 W, pulzní režim 75%



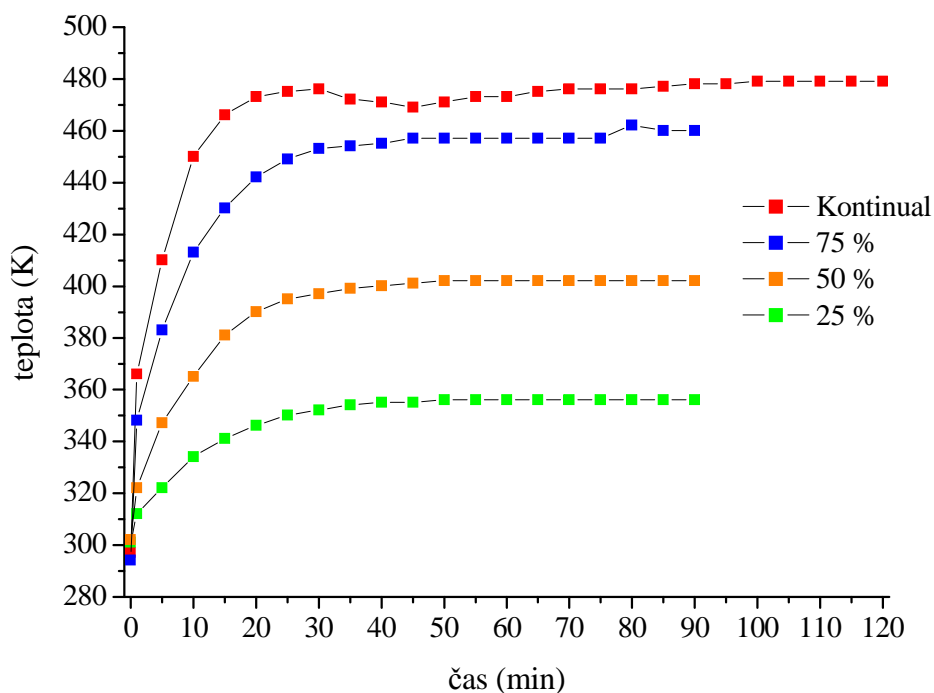
**Obr.20** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 100 W, pulzní režim 50%



**Obr.21** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 100 W, pulzní režim 25%

## 4.2.2 200 W

U všech vzorků, které byly ošetřeny při výkonu 200 W, se dala špachtlí snadno odstranit koroze.



**Obr.22** Teplota vzorků během ošetření v plazmatu při výkonu 200 W

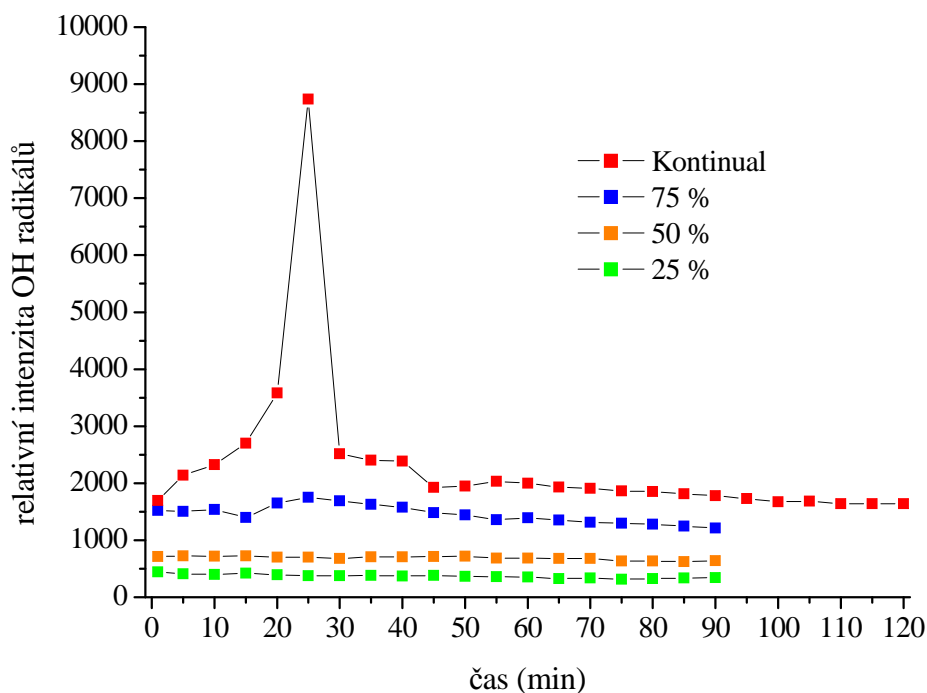
Vzorek v kontinuálním režimu byl ošetřován mezi prvními, proto doba ošetření trvala 120 minut. Maximální teplota během tohoto měření byla 479 K (206 °C). Mezi 35. a 50. minutou došlo k nepatrnému poklesu teploty.

Vzorek ošetřovaný v 75% pulzním režimu dosáhl v 45. minutě 457 K (184 °C), tato teplota zůstala konstantní až do 75. minuty. Poté se teplota mírně zvýšila na 462 K (189 °C).

Maximální teplota vzorku ošetřovaného v 50% pulzním režimu byla 402 K (129 °C). K výrazným změnám teploty během měření nedošlo.

Vzorek ošetřovaný v 25% pulzním režimu dosáhl v 50. minutě svého maxima – 356 K (83 °C). Do konce měření zůstala teplota konstantní.

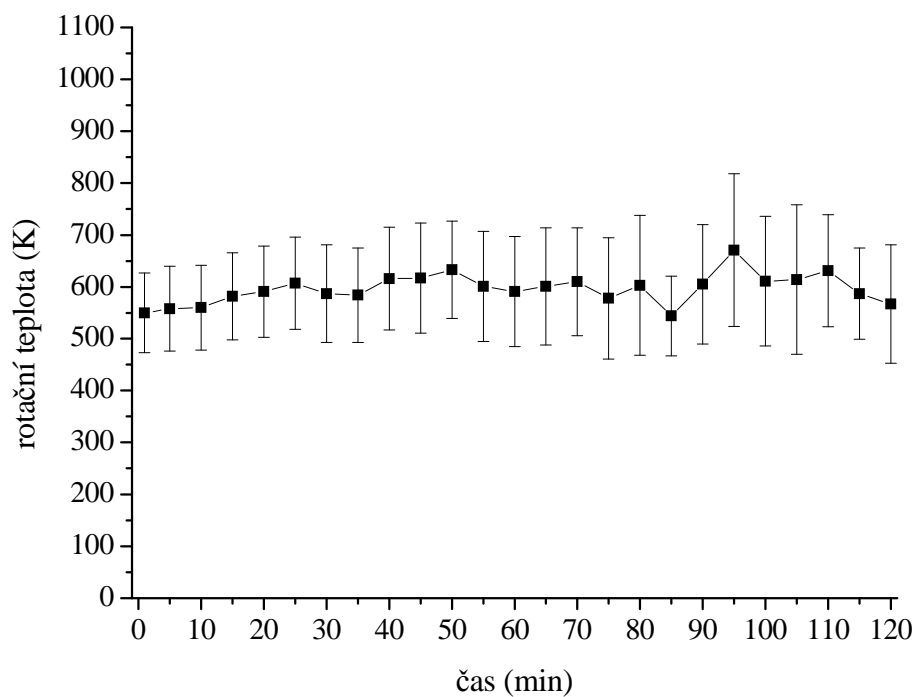
Měření při výkonu 200 W ukázalo, že kontinuální režim a 75% pulzní režim již nejsou vhodnými podmínkami pro ošetření historických artefaktů, protože teplota přesáhla 150 °C [3].



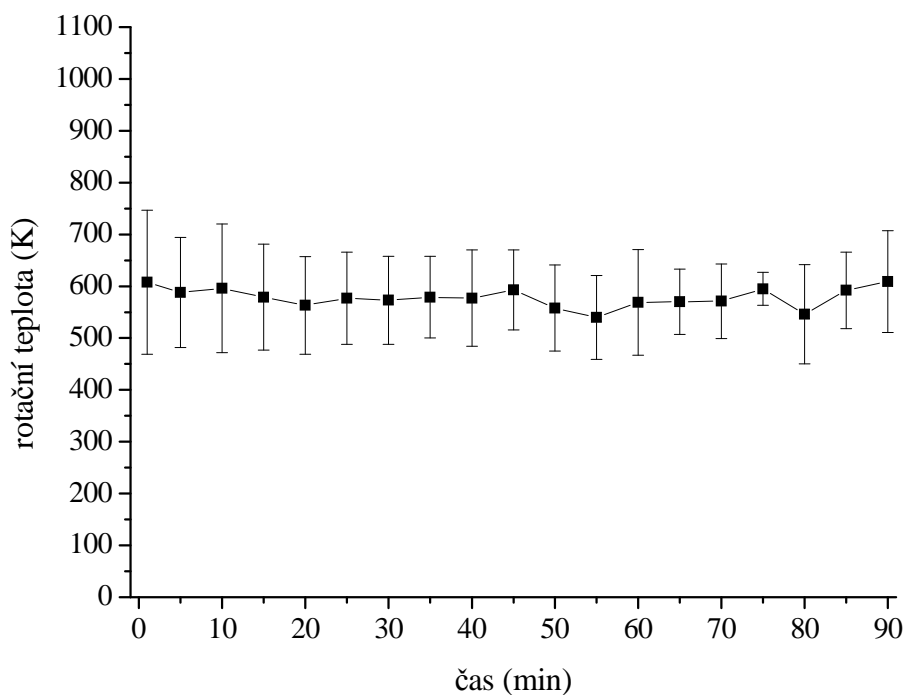
**Obr.23** Průběh relativní intenzity OH radikálů během plazmochemického ošetření při výkonu 200 W

Relativní intenzita OH radikálů vzorku ošetřeného v kontinuálním režimu měla své maximum 25. minutě, poté klesala. V 25. minutě dosáhla relativní intenzita OH radikálů svého maxima i u vzorku ošetřeného v 75% pulzním režimu. U vzorku ošetřeného v 50% pulzním režimu byla relativní intenzita OH radikálů téměř konstantní. Relativní intenzita OH radikálů vzorku ošetřeného v 25% pulzním režimu se může považovat také téměř za konstantní, i když nepatrné maximum se objevilo v 15. minutě.

Rotační teplota se pohybovala okolo 600 K. U vzorků ošetřených v kontinuálním režimu a v 75% pulzním režimu byla téměř konstantní. U dalších dvou vzorků se nedá považovat za konstantní. Rotační teplota vzorku ošetřeného v 25% pulzním režimu vykazovala výrazné nejistoty měření.

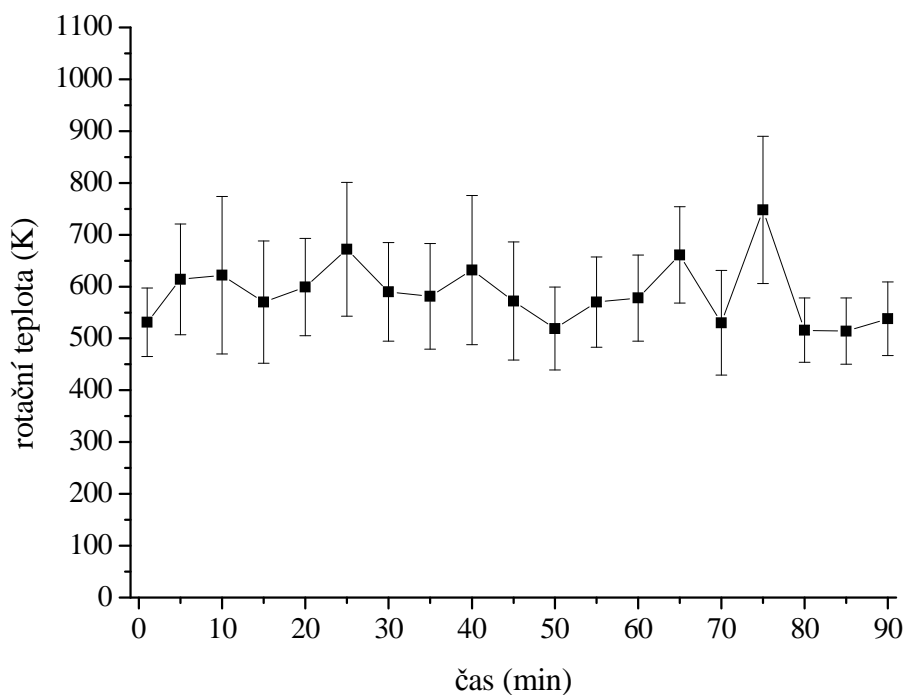


**Obr.24** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 200 W, kontinuální režim

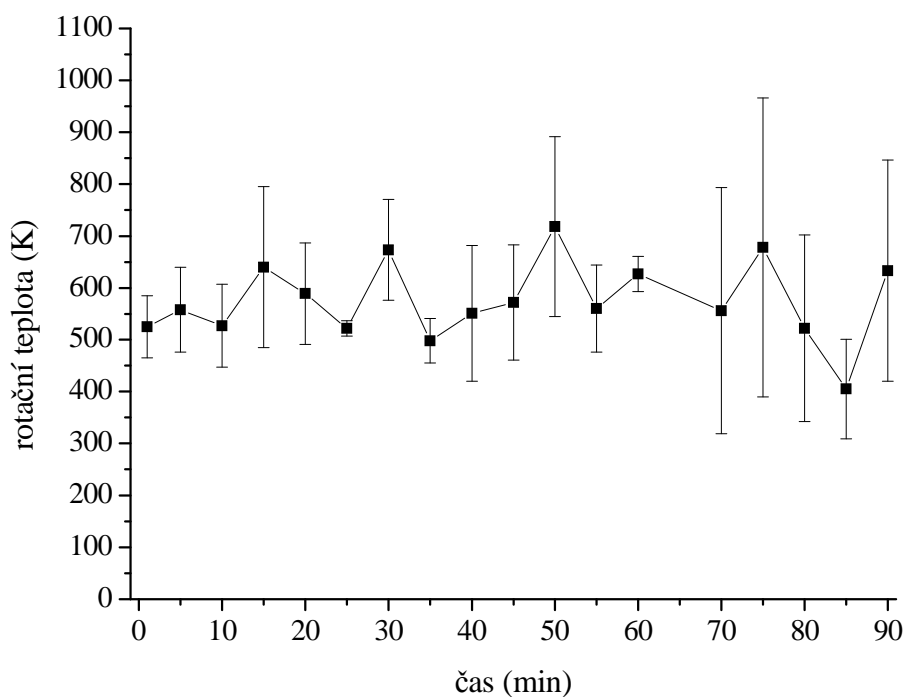


**Obr.25** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 200 W, pulzní režim 75%





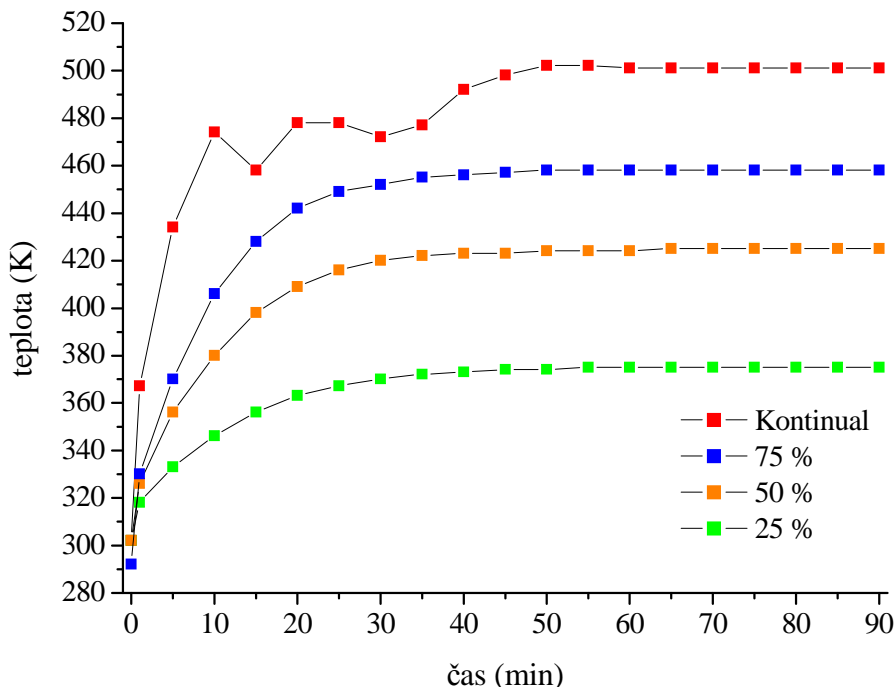
**Obr.26** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 200 W, pulzní režim 50%



**Obr.27** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 200 W, pulzní režim 25%

### 4.2.3 300 W

U všech vzorků, které byly ošetřeny při výkonu 300 W v pulzním režimu, se dala snadno odstranit koroze. U vzorku, ošetřeného v kontinuálním režimu, bylo problematické odstranit špachtlí korozi. Po provedení hloubkových profilů by mohl být znám důvod problematické odstranitelnosti koroze.



**Obr.28** Teplota vzorků během ošetření v plazmatu při výkonu 300 W

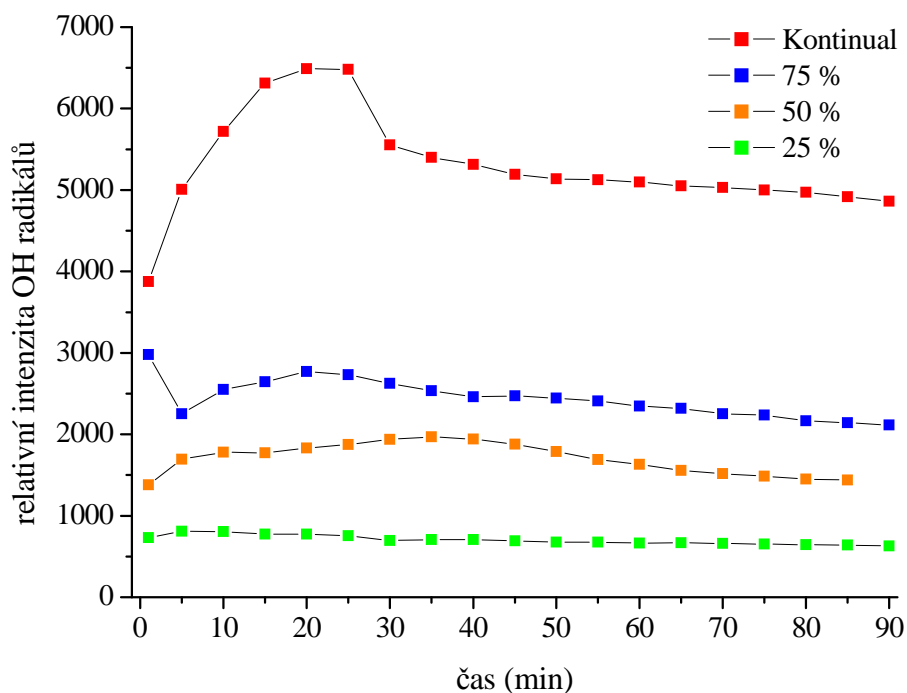
Vzorek ošetřovaný v kontinuálním režimu dosáhl v 10. minutě 474 K (201 °C), v 15. minutě teplota klesla o 16 K (16 °C), poté začala stoupat. Teplota dosáhla svého maxima v 50. minutě – 502 K (229 °C) a zůstala stejná až do konce měření.

Při 75% pulzním režimu měl vzorek v 50. minutě teplotu 458 K (185 °C), teplota se do konce měření nezměnila.

Teplota vzorku ošetřovaného v 50% pulzním režimu se postupně zvyšovala. V 65. minutě stoupla na 425 K (152 °C) a zůstala stejná do konce měření.

Při 25% pulzním režimu byla teplota 55. minutě 375 K (102 °C), tato hodnota se do konce měření nezměnila.

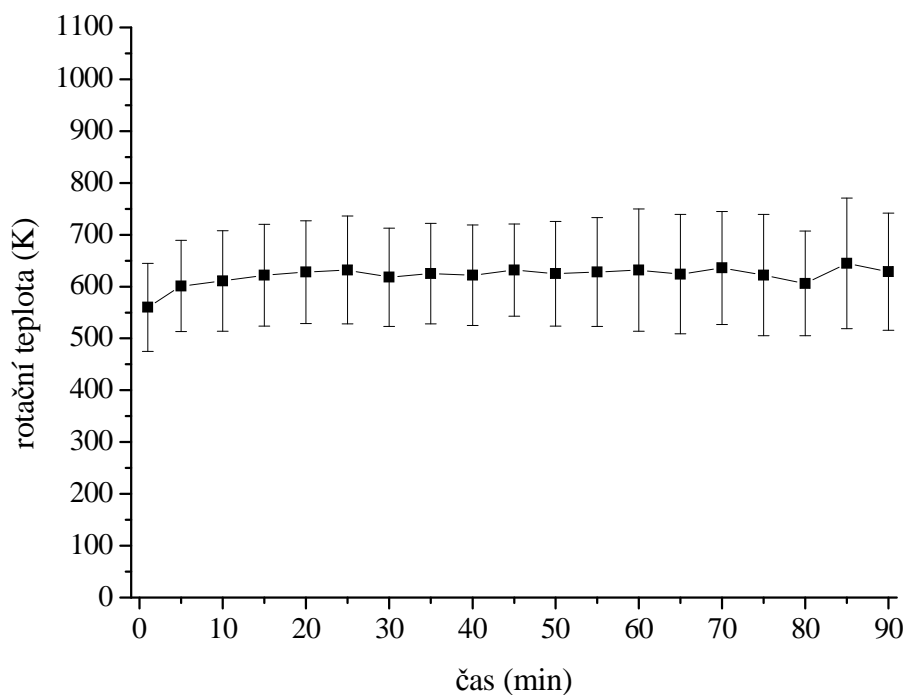
Vzhledem k tomu, že teplota vzorku při kontinuálním režimu, 75% pulzním režimu a 50% pulzním režimu překročila 150 °C [3], nejsou tyto podmínky vhodné pro ošetření historických artefaktů. Ošetření předmětů v 25% pulzním režimu by mělo být bez problémů.



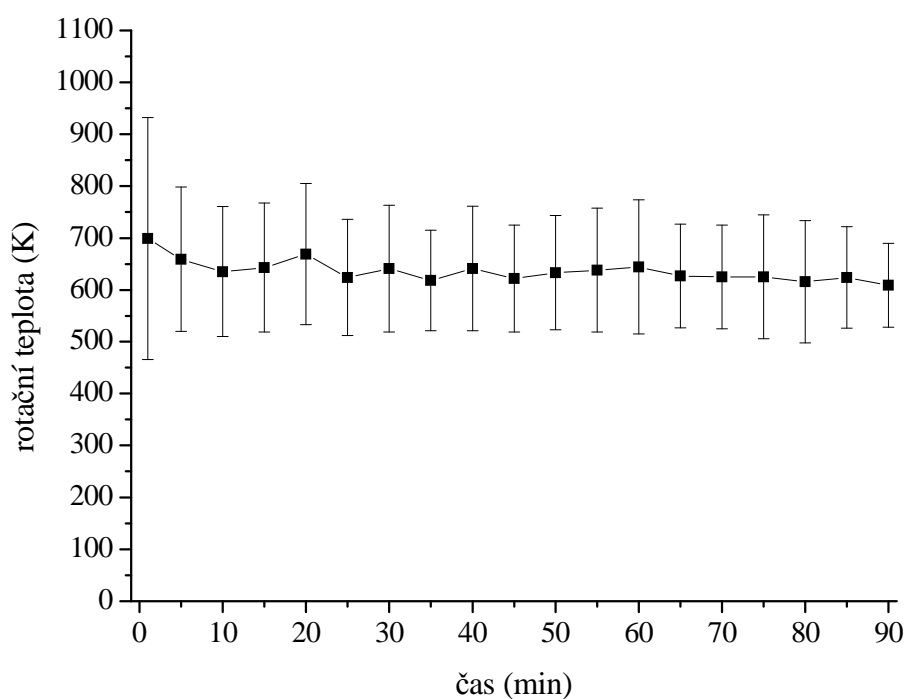
**Obr.29** Průběh relativní intenzity OH radikálů během plazmochemického ošetření při výkonu 300 W

Relativní intenzita OH radikálů vzorku ošetřeného v kontinuálním režimu měla maximum mezi 15.–25. minutou, poté klesala. Vzorek ošetřený v 75% pulzním režimu měl nejvyšší relativní intenzitu OH radikálů hned na počátku měření. K mírnému zvýšení relativní intenzity OH radikálů došlo ještě ve 20. minutě, poté už pouze klesala. Relativní intenzita OH radikálů vzorku ošetřeného v 50% pulzním režimu dosáhla maxima až mezi 30.–40. minutou, poté klesala. Vzorek ošetřený v 25% pulzním režimu měl nejvyšší relativní intenzitu OH radikálů v 5. minutě. Poté relativní intenzita OH radikálů klesla a do konce měření zůstala konstantní.

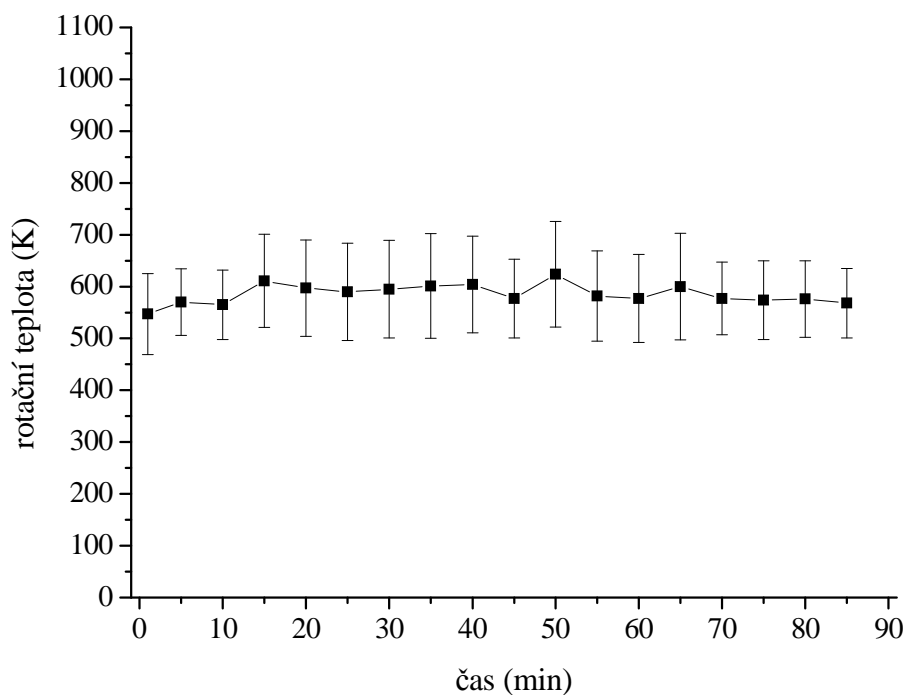
Rotační teplota plazmatu během ošetření vzorku při výkonu 300 W se pohybovala okolo 600 K a byla téměř konstantní. Vyšší teplota u vzorku opracovávaného při střídě 75% je zřejmě způsobena vyšší teplotou reaktoru na začátku měření, protože mezi měřeními byla ponechána jen krátká doba a aparatura nestihla dostatečně vychladnout.



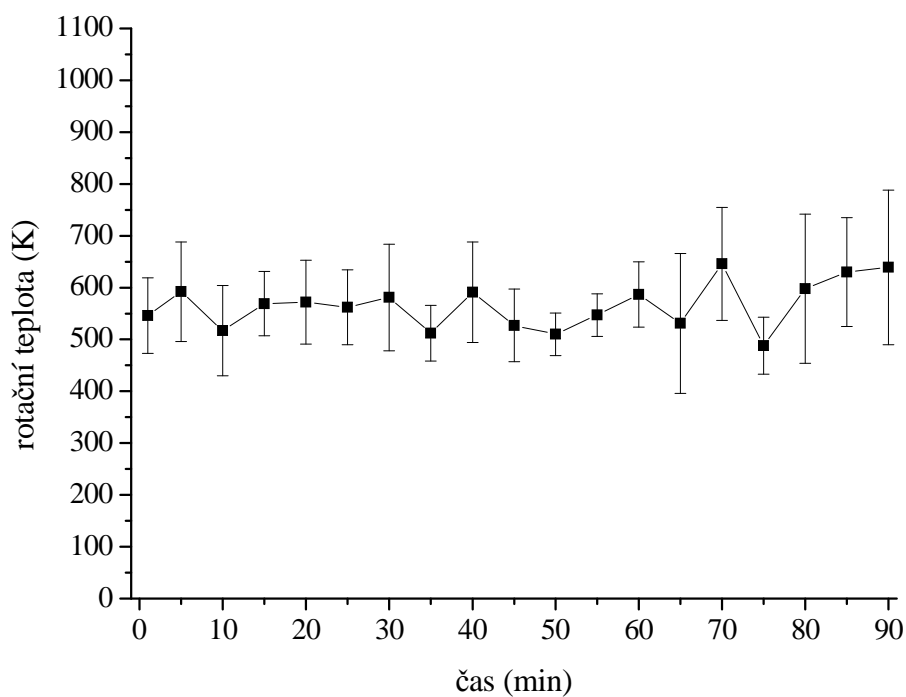
**Obr.30** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 300 W, kontinuální režim



**Obr.31** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 300 W, pulzní režim 75%



**Obr.32** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 300 W, pulzní režim 50%



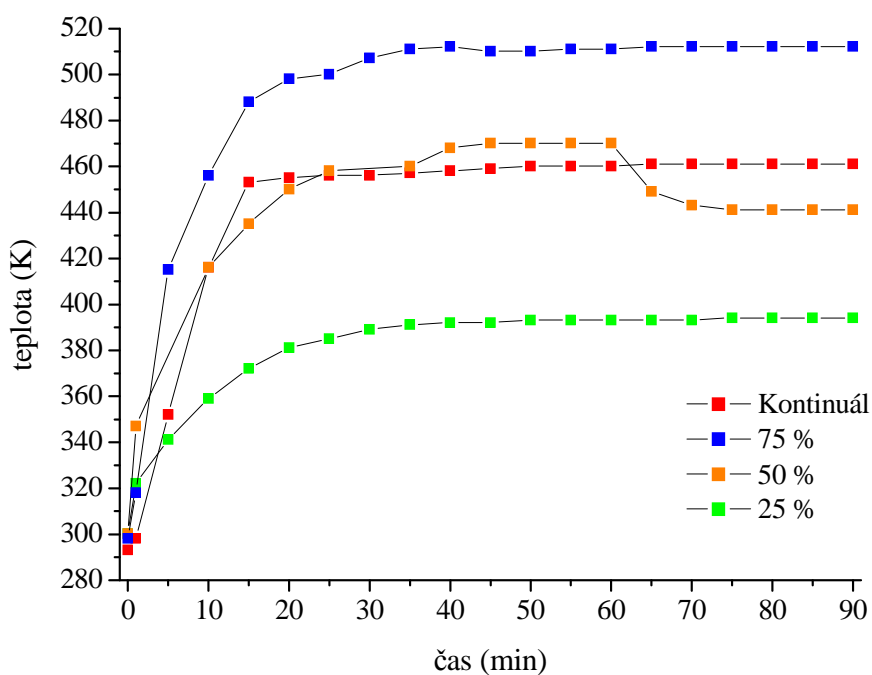
**Obr.33** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 300 W, pulzní režim 25%

#### 4.2.4 400 W

Korozi bylo možné snadno odstranit u vzorků ošetřených v 25% a 50% pulzním režimu. Odstranit korozi u vzorků ošetřených v 75% pulzním režimu a kontinuálním režimu bylo téměř nemožné. Důvody špatné odstranitelnosti koroze by mohly opět ukázat hloubkové profily.



**Obr.34** Ukázka vzorků po plazmochemickém ošetření při výkonu 400 W, kontinuální režim (vlevo nahoře), 25% pulzní režim (vpravo nahoře), 50% pulzní režim (vlevo dole), 75% pulzní režim (vpravo dole)



**Obr.35** Teplota vzorků během ošetření v plazmatu při výkonu 400 W

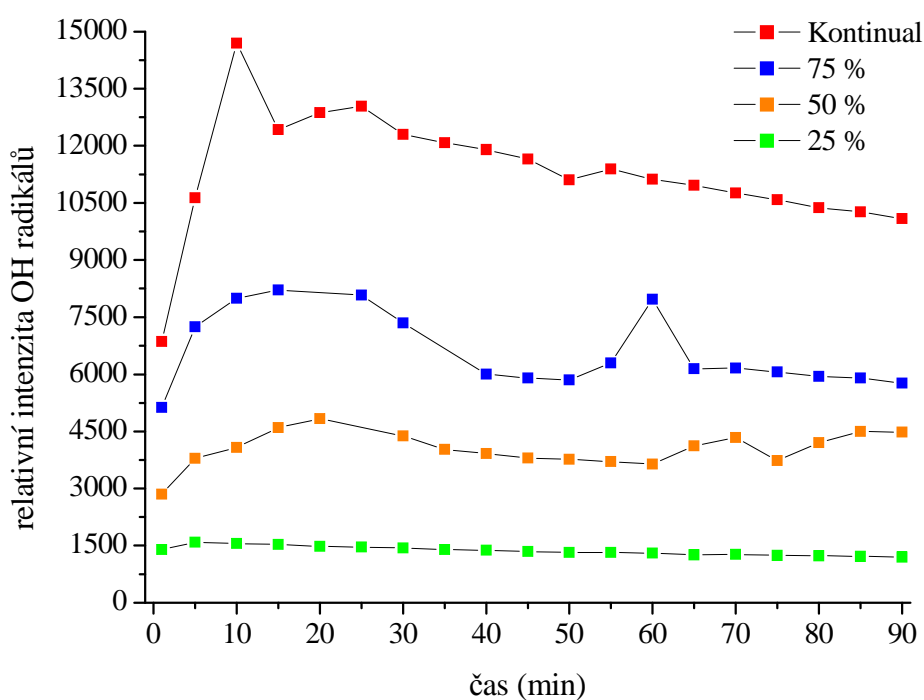
Teplota vzorku ošetřovaného v kontinuálním režimu nejspíš neodpovídá skutečnosti. S velkou pravděpodobností došlo k nějaké chybě během měření, protože teplota vzorku je nižší, než teplota vzorku ošetřovaného při 75% pulzním režimu.

Teplota vzorku ošetřovaného při 75% pulzním režimu byla v 65. minutě vystoupala na 512 K (239 °C), tato teplota zůstala stejná do konce měření.

Při 50% pulzním režimu se teplota nejprve zvyšovala, mezi 45. a 65. minutou měl vzorek teplotu 470 K (197 °C), poté se teplota snížila. Během měření se neustále reguloval tlak pomocí kohoutu vývěvy, protože se několikrát zvýšil a snížil. Z tohoto důvodu nejsou zaznamenány teploty vzorku v 5. a 30. minutě. Teplota byla opět konstantní mezi 75. a 90. minutou, a to 441 K (168 °C). Výrazné změny teploty mohou souviset se změnou tlaku.

Při 25% pulzním režimu byla teplota vzorku v 35. minutě 391 K (118 °C), postupně se zvyšovala, v 75. minutě byla 394 K (121 °C), do konce měření zůstala konstantní.

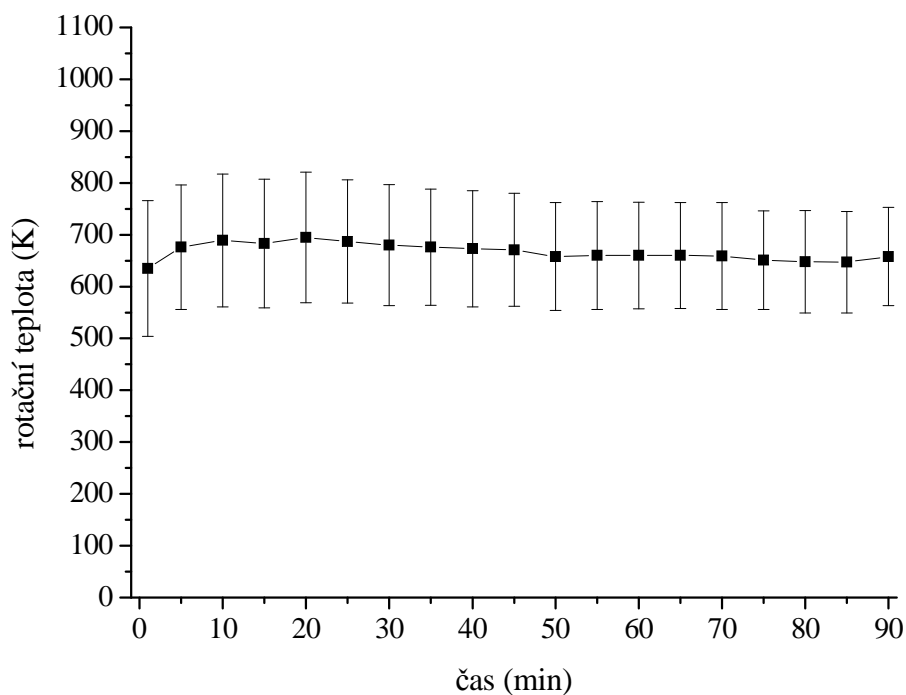
Teplota vzorku při kontinuálním režimu, 75% pulzním režimu a 50% pulzním režimu překročila 150 °C [3], proto nejsou tyto podmínky vhodné pro ošetření historických artefaktů. Pouze 25% pulzní režim je z tohoto hlediska vyhovující pro ošetření historických artefaktů.



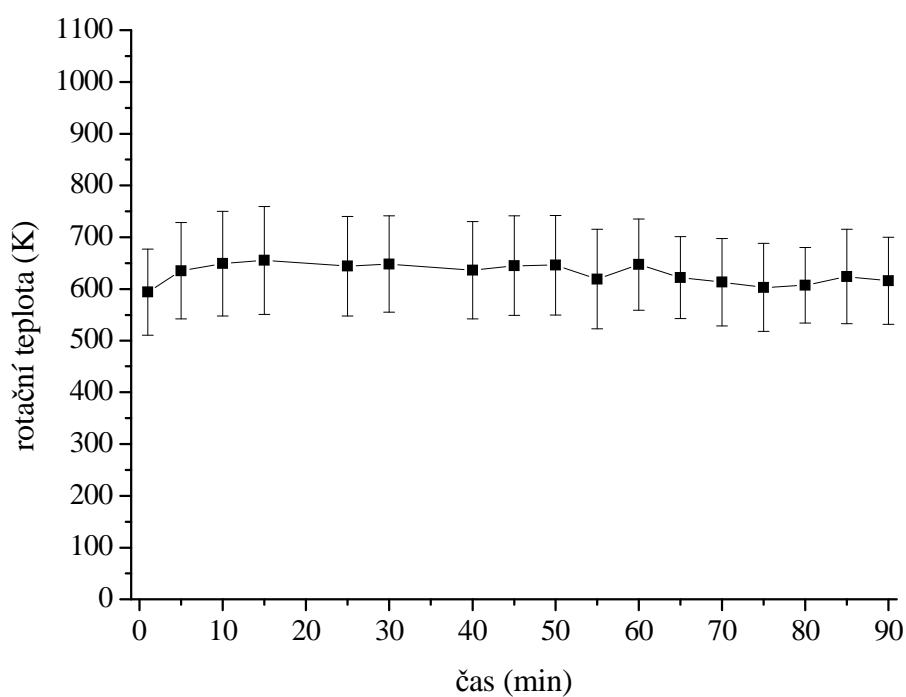
**Obr.36** Průběh relativní intenzity OH radikálů během plazmochemického ošetření při výkonu 400 W

Relativní intenzita OH radikálů vzorku ošetřovaného v kontinuálním režimu měla maximum v 10. minutě, poté klesala. U vzorku ošetřovaného v 75% pulzním režimu byla relativní intenzita OH radikálů nejvyšší mezi 10.–25. minutou, poté klesala a opět se znovu zvýšila v 60. minutě. Relativní intenzita OH radikálů vzorku ošetřovaného v 50% pulzním režimu měla maximum ve 20. minutě, poté klesala a ke konci měření došlo k mírnému zvýšení. Vzorek ošetřovaný v 25% pulzním režimu měl nejvyšší relativní intenzitu OH radikálů v 5. minutě.

Rotační teplota plazmatu při výkonu 400 W se opět pohybovala okolo 600 K a byla téměř konstantní.

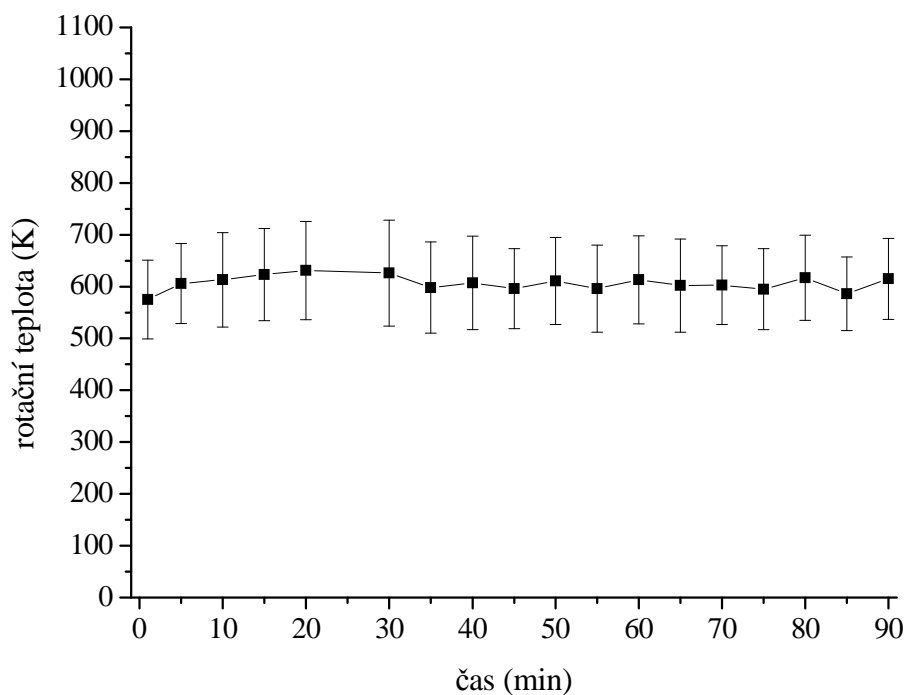


**Obr.37** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 400 W, kontinuální režim

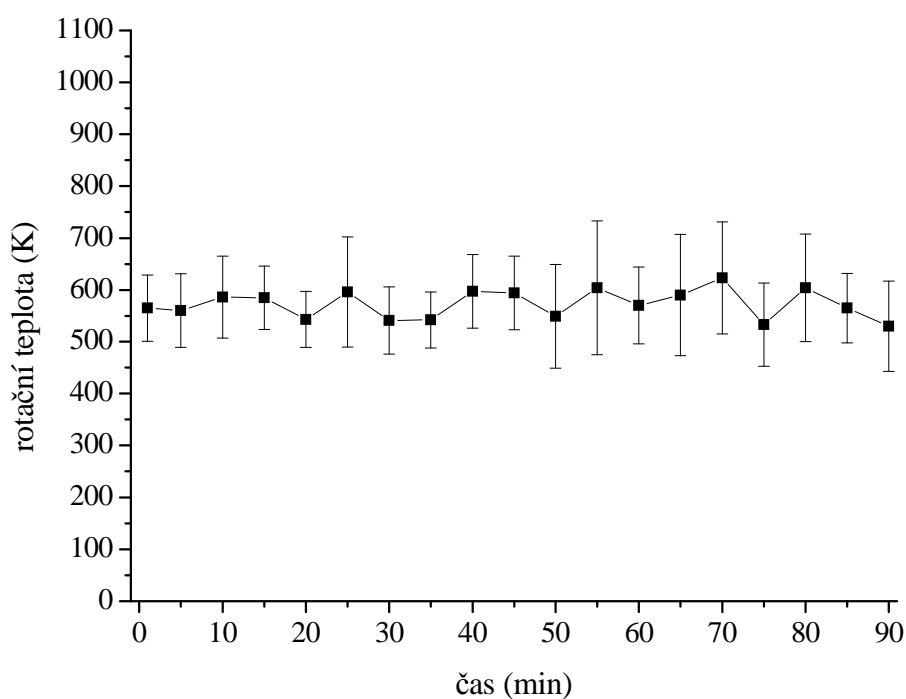


**Obr.38** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 400 W, pulzní režim 75%





**Obr.39** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 400 W, pulzní režim 50%

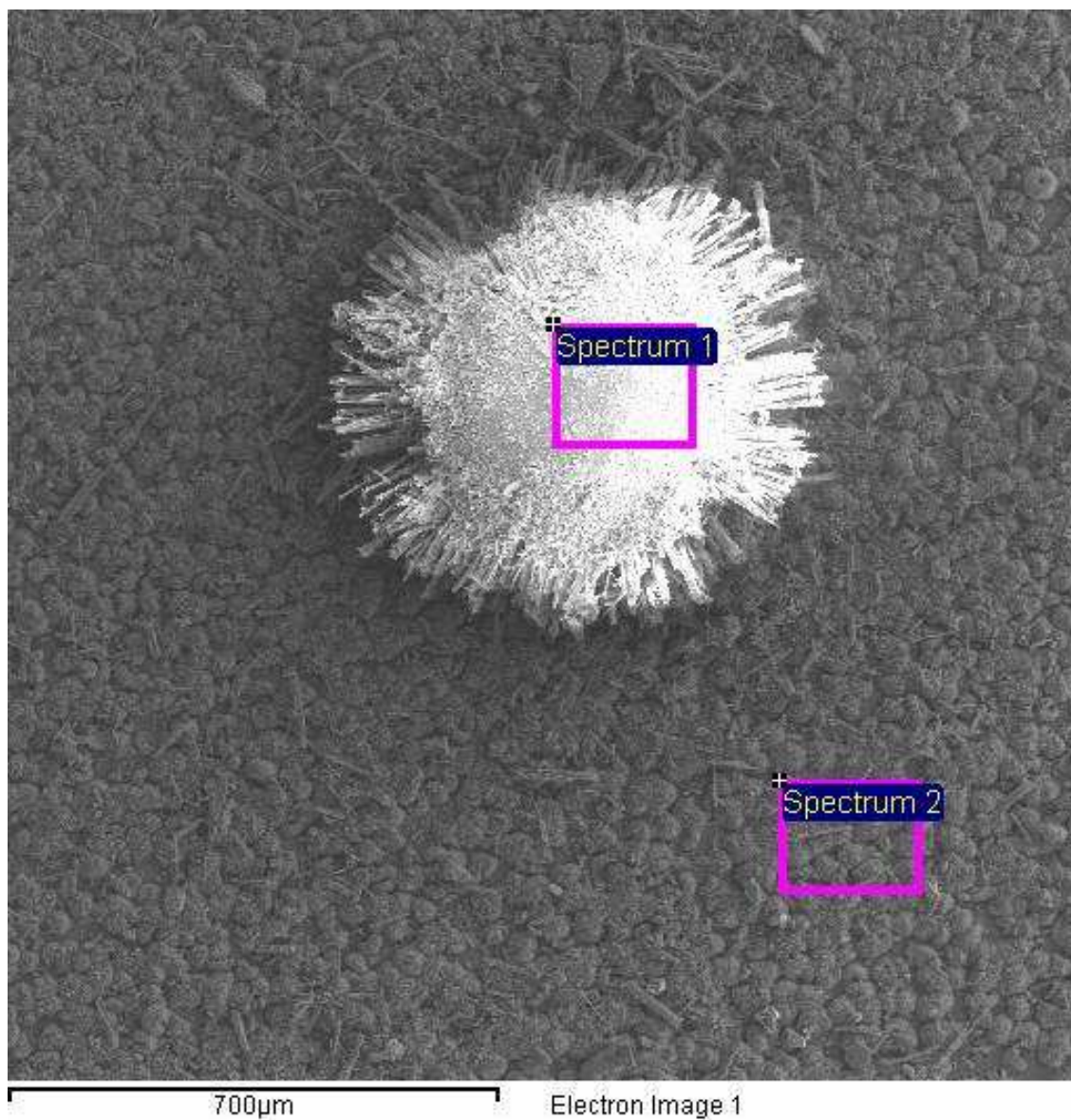


**Obr.40** Rotační teplota vzorku ošetřovaného při výkonu 400 W, pulzní režim 25%

### 4.3 Prvková analýza vybraných vzorků

#### 4.3.1 Vzorek ošetřený při výkonu 400 W a 50% pulzním režimu

U vzorku ošetřeného při výkonu 400 W a 50% pulzním režimu byly udělány rastrovacím elektronovým mikroskopem 2 snímky. Kromě očekávaných prvků se na povrchu vzorků objevil i chlór a fluór. Důvod jejich výskytu je nejasný.



**Obr.41** Ošetřený vzorek zvětšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (plošná analýza)

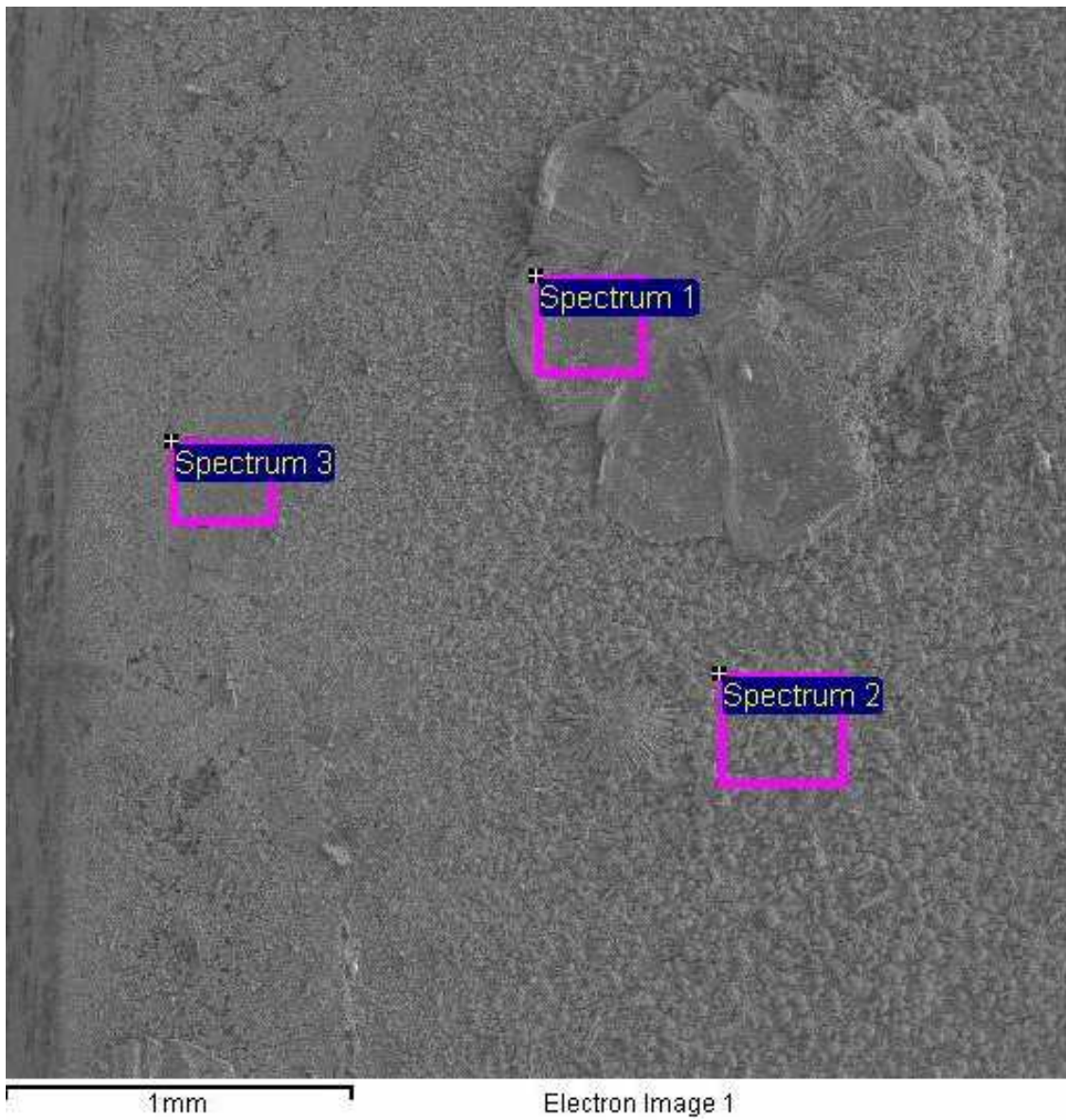
**Tab.6** Prvkové složení v jednotlivých místech ošetřeného vzorku (plošná analýza)

	Spectrum 1		Spectrum 2	
	$w_{\text{hm}}$ (%)	$w_{\text{at}}$ (%)	$w_{\text{hm}}$ (%)	$w_{\text{at}}$ (%)
<b>C</b>	5,70	20,23	7,77	23,09
<b>O</b>	15,37	40,94	12,96	28,92
<b>Cu</b>	1,26	0,84	58,62	32,93
<b>Zn</b>	48,47	31,60	17,40	9,50
<b>Cl</b>			0,42	0,42
<b>F</b>	2,85	6,39	2,74	5,15

$w_{\text{hm}}$ ,  $w_{\text{at}}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

Místo Spectrum 1 je tvořeno převážně zinkem, opět se jedná o světlé místo. Množství mědi je v tomto místě minimální.

V místě Spectrum 2 převažuje měď nad zinkem. To je patrné i ze snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu, kde je toto místo tmavé.



**Obr.42** Ošetřený vzorek zvětšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (plošná analýza)

**Tab.7** Prvkové složení v jednotlivých místech ošetřeného vzorku (plošná analýza)

	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3	
	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)
<b>C</b>			10,89	24,64		
<b>O</b>	10,59	41,85	18,93	31,64	1,85	30,68
<b>Cu</b>	0,94	0,93	68,55	29,32	13,04	54,32
<b>Zn</b>	43,99	42,57	22,50	9,35	1,97	7,99
<b>Cl</b>			0,48	0,37		
<b>F</b>	4,40	14,64	3,28	4,69	0,50	7,01

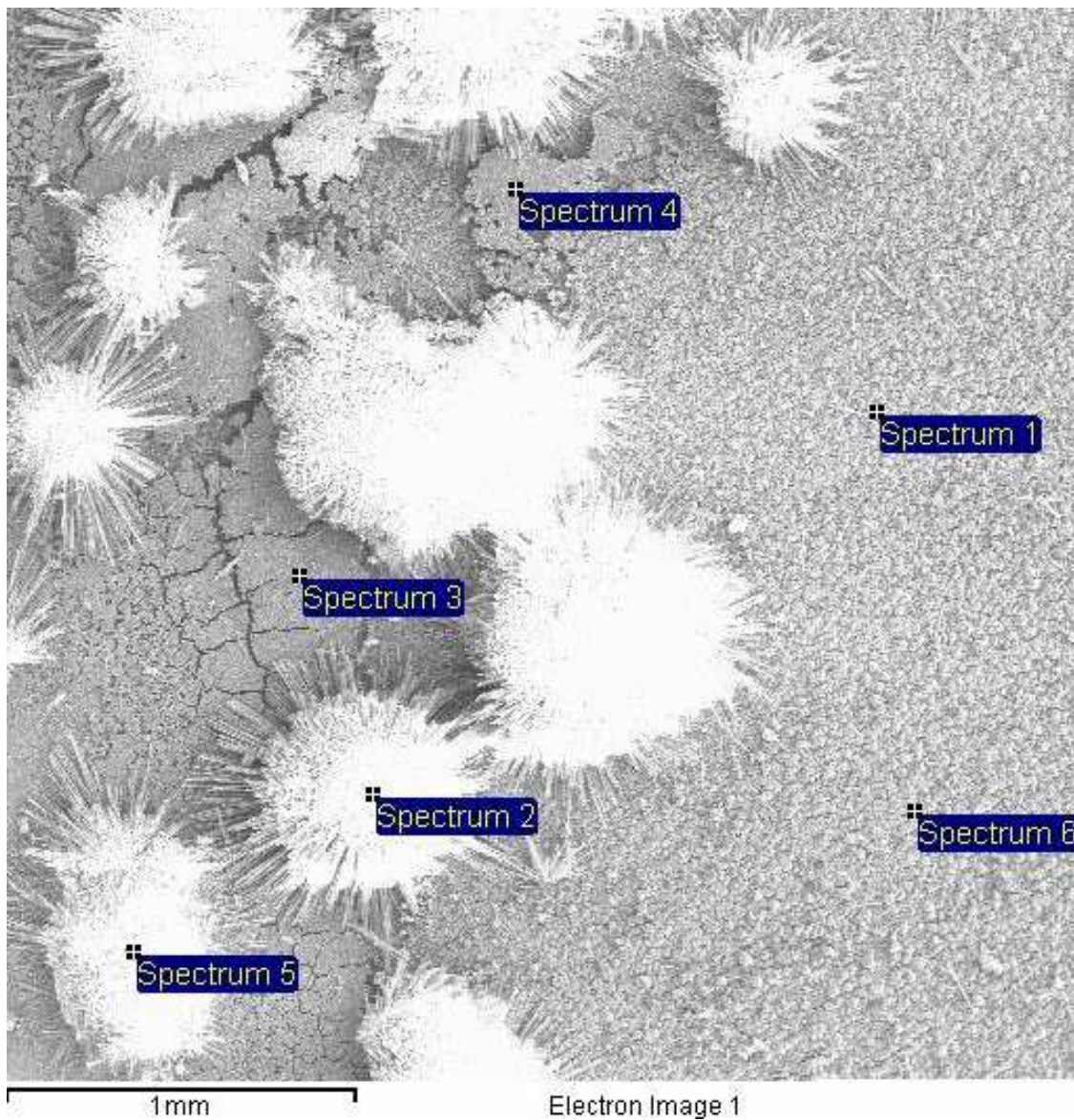
$w_{hm}$ ,  $w_{at}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

V místě Spectrum 1 se nachází podobný útvar jako v místě Spectrum 1 na Obr.12. Tento útvar je tvořen hlavně zinkem, i když se jedná o tmavé místo.

V místech Spectrum 2 a Spectrum 3 převládá měď nad zinkem a tato místa jsou tmavá.

### 4.3.2 Vzorek ošetřený při výkonu 400 W a 75% pulzním režimu

I u vzorku ošetřeného při výkonu 400 W a 50% pulzním režimu byly udělány rastrovacím elektronovým mikroskopem 2 snímky. Kromě očekávaných prvků se tu opět objevil chlór a fluór stejně jako u vzorku ošetřeného při výkonu 400 W a 50% pulzním režimu. Síra může pocházet z těsnění aparatury, křemík z válcového reaktoru.



**Obr.43** Ošetřený vzorek zvětšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (bodová analýza)

**Tab.8** Prvkové složení v jednotlivých místech ošetřeného vzorku (bodová analýza)

	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3		Spectrum 4		Spectrum 5		Spectrum 6	
	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)
<b>C</b>	3,77	7,78	4,53	12,02								
<b>O</b>	31,52	48,88	22,29	44,38	4,28	27,36	3,35	25,37	7,88	41,7	7,72	24,82
<b>Cu</b>	11,94	4,66	2,02	1,01	31	49,95	27,4	52,28	2,83	3,76	60,06	48,64
<b>Zn</b>	87,56	33,23	63,15	30,77	5,16	8,08	5,06	9,39	35,3	45,71	17,15	13,5
<b>F</b>	3,75	4,89	6,67	11,18	2,08	11,18	1,57	10	1,65	7,37	3,27	8,87
<b>Si</b>	0,62	0,55	0,36	0,41	0,47	1,72	0,31	1,32	0,22	0,67	1,06	1,94
<b>Cl</b>			0,25	0,23	0,31	0,88	0,48	1,63	0,33	0,79	0,99	1,44
<b>S</b>					0,32	1,01					0,49	0,78

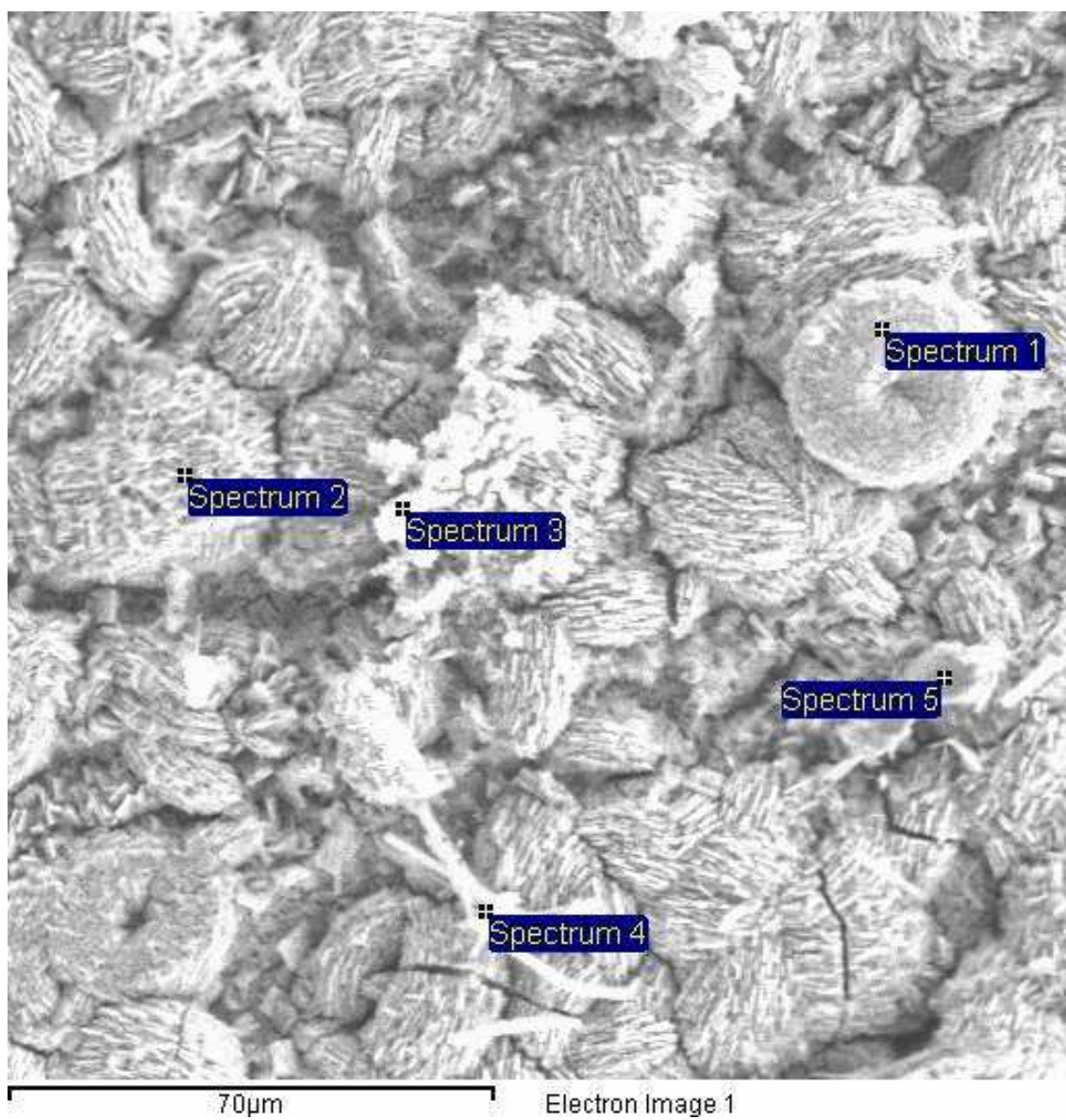
$w_{hm}$ ,  $w_{at}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

V tomto případě se nejednalo o plošnou analýzu, ale o bodovou.

V oblasti Spectrum 1 jsou vidět světlá i tmavá místa. Analýza byla nejspíš provedena na světlém místě, protože se tu nachází více zinku než mědi. Spectrum 6, které se nachází ve stejné oblasti jako Spectrum 1, je tvořeno mědí.

Z oblastí Spectrum 2 a Spectrum 5 je podle snímku patrné, že se jedná o útvary tvořené zinkem. To potvrzuje i analýza EDS.

Spectrum 3 obsahuje více mědi než zinku, stejně jako Spectrum 4.



**Obr.44** Ošetřený vzorek zvětšený pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (bodová analýza)



**Tab.9** Prvkové složení v jednotlivých místech ošetřeného vzorku (bodová analýza)

	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3		Spectrum 4		Spectrum 5	
	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{at}$ (%)	$w_{hm}$ (%)	$w_{hm}$ (%)
<b>C</b>					2,54	9,97	2,54	8,08		
<b>O</b>	6,03	25,52	5,13	28,82	13,7	40,3	16,3	38,87	12,77	35,32
<b>Cu</b>	52,09	55,48	31,57	44,46	8,59	6,36	18,77	11,27	66,69	46,45
<b>Zn</b>	6,53	6,67	9,09	12,49	53,9	38,81	47,72	27,85	7,8	5,28
<b>F</b>	2,54	9,06	2,37	11,19	1,84	4,57	6,27	12,6	4,62	10,75
<b>Si</b>	0,56	1,36	0,51	1,65			0,54	0,74	0,85	1,33
<b>Cl</b>	0,65	1,23	0,48	1,21			0,54	0,58	0,39	0,48
<b>S</b>	0,28	0,58								
<b>Pb</b>									1,81	0,39

$w_{hm}$ ,  $w_{at}$  jsou hmotnostní (atomová) procenta prvku v analyzovaném místě

V tomto případě se opět jedná o bodovou analýzu, kde v místech Spectrum 1, Spectrum 2 a Spectrum 5 převažovala měď nad zinkem. V místech Spectrum 3, Spectrum 4 se vyskytuje více zinku než mědi.

Kromě zinku a mědi se v analýze objevily i další prvky. Uhlík se mohl na vzorky dostat během manipulace. Kyslík nejspíš tvoří oxidy s mědí a zinkem. Olovo je součástí vzorku. Křemík a síra se mohly na vzorky dostat z aparatury (křemenný reaktor, těsnění), jak již bylo zmíněno výše. Původ chlóru a fluóru je nejasný.

Vysoké množství kyslíku mohlo být způsobeno skutečností, že mezi opracováním a analýzou uběhlo několik dní, kdy byl vzorek uzavřen v polyetylenovém sáčku bez ochranné atmosféry. Díky tomu mohlo snadno dojít k sekundární korozi.

## 5 ZÁVĚR

Tématem této diplomové práce bylo studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mosazi. Mosazné vzorky, které měly uměle vytvořené korozní vrstvy, byly ošetřeny v nízkotlakém nízkoteplotním vodíkovém plazmatu. Cílem práce bylo nalezení podmínek, které by mohly být použitelné pro odstranění koroze historických artefaktů.

Metalografický výbrus jednoho vzorku ukázal, že mosaz obsahuje kromě mědi (56,8 %) a zinku (38,1 %) i olovo (5,2%).

Vzorky byly broušeny 2 typy brusných papírů s různou zrnitostí, aby se dosáhlo požadované drsnosti povrchu. Takto připravené vzorky korodovaly 2 týdny v prostředí amoniaku. Korozní vrstvy měly světle modrou barvu, která přecházela přes tmavě modrou až k hnědé. Na povrchu se objevily bílé krystalky zinku. Korozní vrstva, která byla analyzovaná EDS, obsahovala uhlík, kyslík, měď, zinek a olovo.

Kromě vzorků, které korodovaly za laboratorních podmínek v prostředí amoniaku, byly připraveny i další série vzorků, jejichž korozní vrstvy by měly být podobné korozním vrstvám archeologických artefaktů. Tyto vzorky budou použité pro další práci.

Samotné plazmochemické zařízení se skládalo z válcového reaktoru z křemenného skla, na vnější straně byly umístěny měděné elektrody. Plazmochemické ošetření probíhalo ve vysokofrekvenčním výboji. Z naměřených hodnot byla počítaná rotační teplota. Během měření byla termočidlem sledována i teplota vzorku.

Zkorodované vzorky byly ošetřeny v nízkoteplotním nízkotlakém vodíkovém plazmatu. Ošetření prvních tří vzorků trvalo 120 minut, ale protože už po 60 minutách byly pozorované minimální změny teploty vzorku i relativní intenzity OH radikálů, byly další vzorky ošetřovány pouze 90 minut. Tlak se pohyboval mezi 140 až 160 Pa. Průtok vodíku v reaktoru byl 50 sccm.

Pokles relativní intenzity OH radikálů a rotační teploty během měření jsou znázorněny v grafech v části 4.2. Plazmochemické ošetření zkorodovaných vzorků. Restaurátoři mají požadavek, že by teplota vzorku během ošetření neměla přesáhnout 150 °C [3]. V Tab.10 jsou uvedené nejvyšší teploty vzorků během ošetření. Zeleně jsou označeny teploty, které nepřekročily 150 °C, oranžově teploty, které se pohybovaly okolo 150 °C a červeně teploty vyšší než 150 °C. Tučně jsou označeny vzorky, u nichž byla snadno odstranitelná korozní vrstva po plazmochemickém ošetření.

**Tab.10** Přehled nejvyšších teplot vzorku během měření

Pulz	Výkon			
	100 W	200 W	300 W	400 W
100 %	149	206	229	188
75 %	122	189	185	239
50 %	108	129	152	197
25 %	60	83	102	121

U vzorků ošetřených při výkonu 400 W, 50% pulzní režim a 400 W, 75% pulzní režim byla provedena EDS analýza. Povrchová vrstva ošetřeného vzorku byla tvořena uhlíkem, kyslíkem, mědí, zinkem, olovem, křemíkem, sírou, chlórem a fluórem. Křemík a síra se mohly na povrch vzorku dostat

z těsnění aparatury nebo z křemenného reaktoru. Chlór a fluór se na povrch dostaly z neznámé příčiny, která bude součástí dalšího studia.

Získané výsledky mohou sloužit k dalšímu výzkumu. V budoucnu by bylo dobré použít místo prvkové analýzy analýzu sloučenin, např. rentgenovou difraktometrii. Další nevýhodou EDS analýzy je fakt, že je schopná analyzovat prvky až od berylia. Vzhledem k tomu, že se optickou emisní spektroskopii sledují OH radikály, nezjistíme pomocí EDS analýzy, jestli se v povrchové vrstvě nevyskytují i atomy vodíku. Dalším krokem by mohlo být i sledování složení povrchové vrstvy i v průběhu ošetření, sledování hmotnostního úbytku vzorku, nebo hloubkové profily korozních vrstev.

V této práci i v rámci projektu NAKI bych ráda pokračovala během doktorského studia.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Středočeský kraj [online]. 2008 [cit. 2011-01-18]. Archeologické výzkumy a nálezy. Dostupné z WWW: <<http://www.kr-stredocesky.cz/portal/odbory/kultura-a-kulturni-dedictvi/pamatky/pece-o-kulturni-dedictvi/archeologicke-vyzkumy-a-nalezky.htm>>.
- [2] Rašková, Z.: Využití plazmochemické redukce pro konzervaci archeologických nálezů . *Zpravodaj České vakuové společnosti*. 2006, 14, 1-2, s. 1-62. Dostupný také z WWW: <[http://www.vakspol.cz/z/downloads/zpr06\\_1-2.pdf](http://www.vakspol.cz/z/downloads/zpr06_1-2.pdf)>. ISSN 1213-2705.
- [3] Projekt DF11P01OVV004: *Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů* (2011)
- [4] Jančo, M.: *Místní kultura : Magazín pro kulturní život v místech a regionech* [online]. 2008-02-04 [cit. 2011-04-16]. Úmluva o ochraně archeologického dědictví Evropy, Maltská konvence (revidovaná) . Dostupné z WWW: <[www.mistnikultura.cz/files/Maltská%20konvence.doc](http://www.mistnikultura.cz/files/Maltska%20konvence.doc)>.
- [5] Tajer, J.: *Muzeum Karlovy Vary : Restaurujeme* [online]. 2010 [cit. 2011-04-06]. Konzervace kovových předmětů – archeologických nálezů. Dostupné z WWW: <<http://kvmuz.cz/typ/restaurujeme/konzervace-kovovych-predmetu-archeologicckych-nalezku>>.
- [6] Daniels, V. D.: *Stud. Conserv.* **26**, 45 (1981).
- [7] Daniels, V. D., Holland, L., and Pascoe, M. W.: *Stud. Conserv.* **24**, 85 (1979).
- [8] Ashdown, I.A.: Institut Swiss d'Armes Anciennes, Chateau de Grandson, private communication.
- [9] Veprek S, Patscheider J, Elmer J.: Restoration and conservation of ancient artifacts: A new area of application of plasma chemistry *Plasma Chem. Plasma Proces.* **5** 201–209 (1985).
- [10] Kotzamanidi, I., Vassilliou, P., Sarris, Em., Anastassiadis, A., Filippaki, L., Fillippakis, S.: Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel-XRD evaluation, *Anti-Corrosion Methods and Materials* **49**, 256-263 (2002).
- [11] Schmidt-Ott, K. and Hug, P.: Raman spectroscopy for iron corrosion products: the effect of RF-hydrogen plasma, *ICOM Proceedings of Metal 2007*, The Netherlands (2007).
- [12] Schmidt-Ott, K.: Plasma-reduction: Its potential for use in the conservation of metals, *ICOM Proceedings of Metal 2004*, Australia (2004).
- [13] Schmidt-Ott, K. and Boissonnas: Low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artefacts, *Studies in Conservation* **31**, 29-37 (2002).
- [14] Perlík, D., Havlínová, A.: Využití plazmochemického ošetření sbírkových předmětů ve Středočeském muzeu v Roztokách u Prahy, *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*, Teplice (1997) – in Czech
- [15] Perlik, D.: Vliv plazmy na metalografii a deionizaci železných archeologických nálezů, *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*, České Budějovice, (2001) – in Czech
- [16] Sjogren, A., Buchwald, V. F.: Hydrogen plasma reactions in a DC mode plasma conservation of iron meteorites and antiquities, *Studies in Conservation* **36**, 161-171 (1991).

- [17] Graaf, M.J., Severens, R., van de Sande, M.J.F., van de Sande, M.C.M., Schram, D.C., Meijers, H.J.M., Kars, H.: Hydrogen atom cleaning of archaeological artefacts, *Journal of Nuclear Materials* **200**, 380-382 (1993).
- [18] Graaf, M.J., Severens, R., van Izendoorn, L.J., Munnik, F., M.C.M., Meijers, H.J.M., Kars, H., van de Sande, M.C.M., Schram, D.C.: Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment, *Surface and Coatings Technology* **74-75**, 351-354 (1995).
- [19] Saettone, E.A.O., da Matta, J.A.S., Alva, W., Chubaci, J.F.O., Fantini, M.C.A., Galvao, R.M.O., Kiyohara, P. and Tabacniks, M.H.: Plasma cleaning and analysis of archaeological artefacts from Sipán, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 842-848 (2003).
- [20] Cihlář, M.: *Diagnostika plazmatu při redukci korozních vrstev mědi*. Brno : VUT FCH, 2005. Diplomová práce. Vedoucí práce František Krčma.
- [21] *Středočeské muzeum v Roztokách u Prahy* [online]. asi 2005 [cit. 2011-01-13]. Konzervace a restaurování. Dostupné z WWW: <<http://www.muzeum-roztoky.cz/Panely/oddkonzervace.htm>>.
- [22] Fridman, A.: *Plasma chemistry*. 1st ed. New York : Cambridge University Press, 2008. 978 s. ISBN 978-052-1847-353.
- [23] Krčma, F.: Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. *Zpravodaj České vakuové společnosti*. 2006, 14, 1-2, s. 1-62. Dostupný také z WWW: <[http://www.vakspol.cz/zl/downloads/zpr06\\_1-2.pdf](http://www.vakspol.cz/zl/downloads/zpr06_1-2.pdf)>. ISSN 1213-2705.
- [24] Libra, M., Klüber, Z.: Plazma je všude kolem nás . *Světlo* [online]. 2001, 01, [cit. 2011-02-03]. Dostupný z WWW: <[http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=22863](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22863)>.
- [25] Martišovitš, V.: *Základy fyziky plazmy*. 1. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského, 2006. 192 s.
- [26] Schmiedt, L.: *Plazma : Úvod do fyziky plazmatu* [online].[cit. 2011-01-15]. Dostupný z WWW: <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0>>.
- [27] Bittencourt, J. S.: *Fundamentals of Plasma Physics*. [s.l.] : [s.n.], 2003. 704 s. ISBN 85-900100-3-1.
- [28] Chen, F. F.: *Úvod do fyziky plazmatu*. 1. vyd. Praha : Academia, 1984. 328 s.
- [29] *Elektřina a magnetismus* [online]. 2002 [cit. 2011-02-26]. Doutnavý výboj. Dostupné z WWW: <[http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/svitime/dout\\_vyb.html](http://lucy.troja.mff.cuni.cz/~tichy/elektross/svitime/dout_vyb.html)>.
- [30] *Techmania : Edutorium* [online]. 2008 [cit. 2011-02-11]. Druhy výbojů. Dostupné z WWW: <[http://www.techmania.cz/edutorium/art\\_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=456c656b74f8696e612061206d61676e657469736d7573h&key=423](http://www.techmania.cz/edutorium/art_exponaty.php?xkat=fyzika&xser=456c656b74f8696e612061206d61676e657469736d7573h&key=423)>.
- [31] Šedo, O.; Ustohal, V., Doležal, P.: Materiálová analýza předmětů se vztahem k římskému vojenskému zásahu na jižní Moravě. *Archeologia technica*. 2004, 16, s. 1-6. Dostupný také z WWW: < <http://www.starahut.com/AT/at16/default.htm>>.
- [32] *Muzeologie* [online]. 2009-2010 [cit. 2011-03-16]. Základy muzejní konzervace . Dostupné z WWW: <[http://www.muzeologie.net/downloads/lectures/MUI\\_09/prednasky.doc](http://www.muzeologie.net/downloads/lectures/MUI_09/prednasky.doc)>.

- [33] Vojtěch D.: *Kovové materiály*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 144. ISBN 80-7080-600-1
- [34] *Litomyský* [online]. 12.6.2001 [cit. 2011-01-21]. Mosaz. Dostupné z WWW: <<http://www.litomysky.cz/mat/ms.htm>>.
- [35] *Ciferník : Hodinářský slovník* [online]. 2010 [cit. 2011-04-16]. Mosaz. Dostupné z WWW: <<http://www.cifernik.com/cs/hodinarsky-slovník/mosaz/>>.
- [36] Informační web pro žáky SOŠ a SOU Podbořany [online]. 2008 [cit. 2011-04-10]. Neželezné kovy a jejich slitiny. Dostupné z WWW: <[http://mechmes.websnadno.cz/dokumenty/pri-st-08\\_nezeleznekovy.pdf](http://mechmes.websnadno.cz/dokumenty/pri-st-08_nezeleznekovy.pdf)>.
- [37] *Chemie pro 9. ročník : ZŠ Nový Jičín, Komenského 66* [online]. 2008 [cit. 2010-11-01]. Koroze. Dostupné z WWW: <<http://www.komenskeho66.cz/materialy/chemie/WEB-CHEMIE9/koroze.html>>.
- [38] VŠCHT, *Korozní inženýrství* [online]. 2002 [cit. 2010-10-30]. Dostupné z WWW: <[http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/index.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm)>.
- [39] Dorazil, E., Hrstka, J., et al.: *Strojírenské materiály a povrchové úpravy*. 1. vyd. Brno : Vysoké učení technické v Brně, 1985. 330 s.
- [40] Tulka, J.: *Povrchové úpravy materiálů*. Vyd. 1. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. 135 s. ISBN 80-214-3062-1.
- [41] *Vysoká škola chemicko-technologická : Korozní inženýrství* [online]. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2002 [cit. 2011-03-11]. Termíny související s oborem koroze kovů. Dostupné z WWW: <[http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/slovník/index.html](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/slovník/index.html)>.
- [42] Kizlink, J.: *Technologie chemických látek : chemický průmysl, koroze, konstrukční materiály, technické plyny, anorganické a organické produkty, dřevo, zpracování uhlí, výroba paliv, petrochemie, pesticidy, tenzidy, plasty a kaučuk, různé přísady, katalyzátory, výbušniny, biotechnologie, doprava*. 3. přeprac. a dopl. vyd. Brno : Vysoké učení technické, 2005. 282 s. ISBN 80-214-2913-5.
- [43] *Železo* [online]. 2010 [cit. 2011-02-24]. Koroze. Dostupné z WWW: <<http://zelezo.divoce.cz/korozi/>>.
- [44] Novák, P.: *Koroze a degradace materiálů : Učební texty pro restaurátory a konzervátory* [online]. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006 [cit. 2011-03-16]. Korozní účinky prostředí na kovy . Dostupné z WWW: <[http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze\\_materialu\\_pro\\_restauratory/kadm/pdf/1\\_3.pdf](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_3.pdf)>.
- [45] *PASÍŘSTVÍ B&T s.r.o* [online]. 2005 [cit. 2011-03-25]. Mosaz. Dostupné z WWW: <<http://www.zabradli-schodiste-kovovyroba.cz/mosaz/>>.
- [46] Barrena, M.I., Gómez de Salazar, J.M., Soria, A.: Corrosion of brass archaeological : Characterisation of natural degradation process. *Materials Letters*. 2008, **62**, s. 3944-3946.

- [47] Beavers, J.A.: *Stress-Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation*. Ohio, United States of America : ASM International, 1992. Stress-Corrosion Cracking of Copper Alloys, s. 448. Dostupné z WWW: <[http://books.google.cz/books?id=1\\_z-T12UMr4C&lp=PA1&ots=UNjr1bXubL&dq=mechanism%20of%20stress%20corrosion%20cracking&pg=PA1#v=onepage&q=mechanism%20of%20stress%20corrosion%20cracking&f=false](http://books.google.cz/books?id=1_z-T12UMr4C&lp=PA1&ots=UNjr1bXubL&dq=mechanism%20of%20stress%20corrosion%20cracking&pg=PA1#v=onepage&q=mechanism%20of%20stress%20corrosion%20cracking&f=false)>. ISBN 0-87170-441-2.
- [48] *Key to Metals* [online]. 1999-2010 [cit. 2011-04-13]. Corrosion of Copper and Copper Alloys. Dostupné z WWW: <<http://www.keytometals.com/Article16.htm>>.
- [49] Sýkora, T., Lanč, M., Krist, J.: *Týden vědy na FJFI ČVUT* [online]. 2006 [cit. 2011-04-14]. Difrakce elektronů v krystalech, zobrazení atomů . Dostupné z WWW: <<http://fyztyd.fjfi.cvut.cz/2008/cd/prispevky/sbpdf/difrel.pdf>>.
- [50] *Západočeská univerzita v Plzni : Statické zkoušení - cvičení* [online]. 2006 / 2007 [cit. 2011-01-14]. Strojírenské materiály. Dostupné z WWW: <[http://www.ateam.zcu.cz/staticke\\_zkouseni\\_cviceni.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/staticke_zkouseni_cviceni.pdf)>.
- [51] Krčma, F.: Plazmochemické odbourávání korozních vrstev na zkorodovaných kovových materiálech. Studijní materiál pro praktika z plazmochemie, FCH VUT Brno, 2011.
- [52] Zemánek, N.: *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 100 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [53] *Ocean Optics, : Installation and Operation Manual -UV-NIR Series High-Resolution Fiber Optic Spectrometers HR4000 / HR4000CG-UV-NIR* [online]. 2001-2008 [cit. 2011-04-14]. HR4000 and HR4000CG-UV-NIR Series High-Resolution Fiber Optic Spectrometers HR4000 / HR4000CG-UV-NIR . Dostupné z WWW: <<http://www.oceanoptics.com/technical/hr4000.pdf>>.
- [54] Krčma, F.: Optická emisní spektroskopie plazmatu. Studijní materiál pro praktika z plazmochemie, FCH VUT Brno, 2000.
- [55] Bruggeman, P., *et al.*: Electronic quenching of OH(A) by water in atmospheric pressure plasmas and its influence on the gas temperature determination by OH(A-X) emission, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 015016 (2010)
- [56] Zahoran, M.: *Elektronová mikroskopie - přednášky : SEM a TEM*. Katedra experimentální fyziky, FMFI, Univerzita Komenského : Bratislava, 2009. 20 s.
- [57] *Vše, co chcete vědět o elektronové mikroskopii ...ale neodvážili jste se zeptat.* [s.l.] : FEI Company, 2002. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM), s. 24. ISBN 90-9007755-3.
- [58] Energy Dispersive X-ray Microanalysis Hardware. Anglie: Oxford Instruments Analytical Limited, 2002. 28 s.
- [59] *Gymnázium Cheb : Webové stránky studentů* [online]. 2004 [cit. 2011-04-03]. Sloučeniny mědi. Dostupné z WWW: <[http://lide.gymcheb.cz/~mocerna/med\\_slouceniny.html](http://lide.gymcheb.cz/~mocerna/med_slouceniny.html)>.
- [60] *Odmaturuj : Chemie* [online]. 2007-07-03 [cit. 2011-04-16]. Zinek. Dostupné z WWW: <<http://www.odmaturuj.cz/chemie/zinek-3/>>.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$q$	náboj
$e$	elementární náboj
$k$	Boltzmannova konstanta
$h$	Planckova konstanta
$c$	rychlost světla
$m_e$	hmotnost elektronu
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$z$	oxidační číslo
$\Delta G$	změna Gibbsovy energie
$F$	Faradayova konstanta
$n$	koncentrace nabitých částic
$n_i$	hustota ionizovaných atomů
$n_n$	hustota neutrálních atomů
$T$	teplota částic
$T_+$	teplota kladných iontů
$T_-$	teplota elektronů
$T_R$	rotační teplota
$U_p$	potenciální energie částice
$U_i$	ionizační energie částic
$\lambda_D$	Debyeova délka
$N_D$	počet elektronů v Debeyově kouli
$\omega_{pe}$	elektronová plazmová frekvence
$S_{J,J'}$	Hönl-Londonův faktor