

# 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

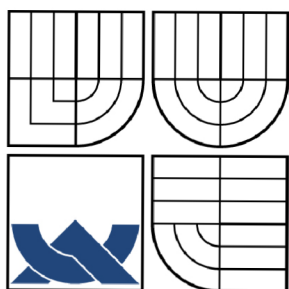
STUDIUM PLAZMOCHEMICKÉ REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV NA  
MOSAZI

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

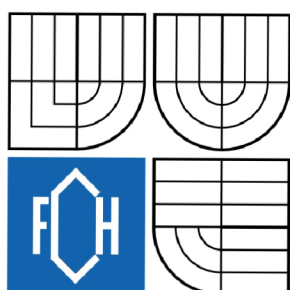
LUCIE ŘÁDKOVÁ

BRNO 2009



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

## STUDIUM PLAZMOCHEMICKÉ REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV NA MOSAZI

STUDY OF PLASMACHEMICAL REDUCTION OF CORROSIVE LAYERS ON BRASS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

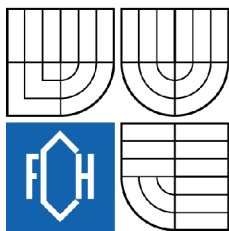
LUCIE ŘÁDKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2009



## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0270/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student(ka): **Lucie Řádková**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)  
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)  
Vedoucí bakalářské práce: **doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.**  
Konzultanti bakalářské práce:

### Název bakalářské práce:

Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mosazi

### Zadání bakalářské práce:

- seznámení se s principem plazmochemické redukce a s experimentálním zařízením
- příprava modelových vzorků korozních vrstev
- studium vlivu podmínek výboje na proces redukce a jeho monitorování

### Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

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

-----  
Lucie Řádková  
Student(ka)

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

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

V Brně, dne 1.12.2008

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

## **ABSTRACT**

The main topic of this bachelor thesis is plasmachemical treatment of archeological artifacts, especially plasma chemical treatment of brass corrosion layers. Low-pressure, low-temperature hydrogen plasma is used for this process. Nowadays, the technology is used mainly for iron or silver based materials but even for them the optimal conditions for the corrosion removal are not fully known yet. The knowledge about other metallic materials is fully missing.

Two sets of brass samples were prepared in different corrosion atmospheres. The first atmosphere was prepared using saturated vapors of HCl. The samples were in this atmosphere during one month, and corrosion layers were orange-brown. The second set was prepared using ammonium solution, the samples were in this atmosphere for one day, corrosion layers were blue.

The generation of capacitively coupled plasma in continuous mode by different supplied power was done. The experiments were carried out at 100 Pa with hydrogen gas flow of 50 sccm. Discharge power was varied in the interval 50 – 200 W and the treatment duration was 70 – 140 min.

The optical emission spectroscopy of OH radical was used to find out all changes those have been resulting from plasmachemical reactions. The OH radical integral intensities were observed, they were used to monitoring plasma chemical reduction process. Spectral intensity of spectroscopy was in the range 290 – 330 nm.

After the plasmachemical treatment, it was very difficult to remove corrosion layers of HCl, but removing of NH<sub>3</sub> corrosion layers was easy. It was caused by type of corrosion process (corrosion layers were influenced by time of corrosion process).

This bachelor thesis is the start to find out conduct corrosion layers of brass in plasma treatment. In future, plasma treatment could be used to treatment of real archaeological artifacts.

## **KEYWORDS**

Plasmachemical reduction, hydrogen plasma, brass, corrosion removal, optical emission spectroscopy, electron microscopy.

## **ABSTRAKT**

Hlavním tématem této bakalářské práce je plazmochemické ošetření archeologickým artefaktů, především plazmochemické ošetření korozních vrstev mosazi. Pro tento proces bylo použito nízkotlaké, nízkoteplotní vodíkové plazma. Technologie je v současnosti využívána zejména pro železné a stříbrné předměty, ovšem ani pro ně nejsou nalezeny optimální podmínky. Odstraňování koroze u předmětů z barevných kovů je pak zcela v počátcích.

Byly připraveny dvě sady vzorků v různých korozních prostředích. Prvním prostředím byly nasycené páry HCl, vzorky byly v tomto prostředí po dobu jednoho měsíce, korozní vrstvy byly oranžovo-hnědé. Druhá sada byla připravena v roztoku amoniaku, vzorky byly v tomto prostředí jeden den, korozní vrstvy byly modré.

Plazma bylo generováno kontinuálně při různých výkonech generátoru. Experimenty probíhaly při tlaku 100 Pa a průtoku vodíku 50 sccm. Výkon generátoru byl volen v rozsahu 50 – 200 W a ošetření trvalo 70 – 140 minut.

Změny, ke kterým docházelo v důsledku plazmochemických reakcí, byly pozorovány optickou emisní spektroskopií. Redukční děj byl monitorován pomocí integrální intenzity OH pásu. Spektrální intenzita spektrometru byla volena v rozsahu 290 – 330 nm.

Po plazmochemickém ošetření bylo obtížné odstranit korozní vrstvy HCl, ale odstranění korozních vrstev amoniaku bylo snadné. To bylo způsobené typem korozního procesu (korodované vrstvy byly ovlivněny dobou korozního procesu).

Tato bakalářská práce slouží k počátečnímu studiu chování korozních vrstev mosazi při plazmochemickém ošetření. V budoucnu by mohlo být ošetření v plazmatu použito pro ošetření skutečných archeologických artefaktů.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Plazmochemická redukce, vodíkové plazma, mosaz, odstraňování koroze, optická emisní spektroskopie, elektronová mikroskopie.

ŘÁDKOVÁ, L. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mosazi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 40 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

### *Poděkování:*

*Na tomhle místě bych chtěla poděkovat vedoucímu své bakalářské práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D za vedení a ochotnou spolupráci při řešení problémů, Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D za analýzu vzorku a Ing. Věře Sázavské za pomoc při přípravě vzorků a při měření.*

## Obsah

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	10
2.1	Plazma .....	10
2.1.1	Historie .....	10
2.1.2	Definice .....	10
2.1.3	Výskyt plazmatu.....	10
2.1.4	Vznik plazmatu.....	10
2.1.5	Reakce v plazmatu.....	11
2.1.6	Debeyeva délka .....	12
2.1.7	Plazmová frekvence .....	12
2.1.8	Stupeň ionizace.....	13
2.1.9	Nízkoteplotní a vysokoteplotní plazma .....	13
2.1.10	Izotermické a neizotermické plazma .....	14
2.1.11	Rovnovážný stav plazmatu.....	14
2.1.12	Nepružné srážky .....	14
2.2	Koroze .....	15
2.2.1	Rozdělení koroze podle vnitřního mechanismu .....	15
2.2.2	Rozdělení koroze podle druhu korozního prostředí .....	16
2.2.3	Rozdělení koroze podle druhu korozního napadení .....	17
2.2.4	Pasivace kovů .....	18
2.3	Mosaz.....	18
2.3.1	Vlastnosti.....	18
2.3.2	Koroze mosazi .....	19
2.4	Optická emisní spektroskopie.....	19
2.4.1	Úvod .....	19
2.4.2	Atomová spektra.....	19
2.4.3	Optická emisní spektroskopie plazmatu.....	20
2.4.4	Optický spektrometr .....	20
2.5	Elektronová mikroskopie.....	21
2.5.1	Definice .....	21
2.5.2	Elektronová mikroskopie - princip metody .....	21
2.5.3	Transmisní elektronová mikroskopie .....	21
2.5.4	Skenovací elektronová mikroskopie.....	21
2.5.5	Zvětšení .....	22

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	23
3.1	Příprava modelových vzorků.....	23
3.1.1	Analýza složení vzorků .....	23
3.1.2	Broušení vzorků .....	23
3.1.3	Tvorba korozních vrstev vzorků.....	24
3.2	Plazmochemické ošetření .....	24
3.2.1	Popis aparatury použité pro redukci vodíkovým plazmatem .....	24
4	VÝSLEDKY .....	25
4.1	Stanovení rotační teploty .....	25
4.2	Plazmochemické ošetření .....	28
4.2.1	Vzorky z korozního prostředí HCl .....	28
4.2.2	Vzorky z korozního prostředí NH <sub>3</sub> .....	31
5	ZÁVĚR.....	34
6	LITERATURA .....	35
7	PŘÍLOHY .....	37
7.1	Seznam použitých symbolů .....	37
7.2	Obrázková příloha .....	39



# 1 ÚVOD

Vznik koroze, průběh korozních procesů a následné vytváření korozních vrstev je obecně velmi složitou problematikou. Avšak co se týče kovů nacházejících se v archeologických nálezech, je mechanismus vzniku koroze a její stabilizace poměrně dobře prostudován [1].

Po nalezení jsou předměty zpravidla silně poškozené korozí různého charakteru a intenzity (stupně napadení), která závisí na řadě parametrů jako je materiál předmětu, způsob výroby předmětu, doba pobytu v zemi, složení korozního prostředí, uložení od nalezení do konzervace a předchozí konzervátorské zásahy [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 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 [1].

Velmi účinnou metodou je plazmochemická redukce vodíkem za sníženého tlaku. Z historického hlediska jako první, kdo aplikovali tuto metodu na úpravu archeologických a muzejních předmětů, byla skupina kolem Danielse [3, 4]. Ke své práci využívali nízkotlakého výboje buzeného ve skleněném reaktoru mezi dvěma paralelními elektrodami. Tlak v reaktoru se pohyboval od 6 do 30 Pa a naměřená pracovní teplota činila kolem 150 °C. Tento reakční systém byl aplikován především k odstraňování organických nečistot z papíru a k redukci korozních sloučenin stříbra [1].

Roku 1980 vyvinul prof. Vepřek na univerzitě v Zürichu technologii pro ošetřování archeologických železných předmětů [5]. Použil nízkotlakého výboje (60 – 130 Pa) buzeného dvojicí vnějších elektrod obemykajících válcový reaktor z Pyrexového skla. Válec měl délku 150 cm a průměr 40 cm. V některých případech byly předměty připojeny jako vnitřní elektroda vůči vnější elektrodě obemykající reaktor. Teplota předmětů v hlavním pracovním cyklu činila kolem 500 °C [1].

V současné době se, s ohledem na vyšší požadavky při ochraně a konzervaci archeologických nálezů, pracovní podmínky při plazmochemické redukci liší od standardního postupu prof. Vepřeka. Navíc při ošetření předmětů z barevných kovů je zvláště žádoucí, aby byla zachována povrchová vrstva patiny. Zachování patiny má často důvody především estetické [1].

Další otázkou je délka plazmatického opracování. Původní procesy používaly pevně dané doby opracování (hodiny až desítky hodin). Redukční proces v plazmatu může být kratší. Proces je možné sledovat na základě měření optických emisních spekter, konkrétně měřením poklesu intenzity OH radikálů, které jsou indikátorem probíhajícího procesu. Při poklesu této intenzity na desetinu původní hodnoty je možné považovat redukční proces za ukončený [1].

Ošetření v plazmatu má pozitivní vliv na následné mechanické odstraňování vnějších korozních vrstev a zvláště pak na urychlení deionizace povrchových vrstev. Další výhodou je možnost šetrného ošetření členitých materiálů s jemným reliéfem nebo dutých materiálů, které se běžným mechanickým způsobem ošetřují obtížně. V závislosti na typu materiálu může docházet i k úplné redukci na kov [1].

V současné době je metoda využívána v několika muzeích na světě, u nás v Technickém muzeu v Brně a Středočeském muzeu v Roztokách u Prahy. Podmínky procesu jsou nastavovány na základě zkušenosti, bohužel chybí seriózní výzkum, protože každý předmět je originál. Problémem je teplota předmětu a její korektní měření, protože zatím se dá měřit pouze teplota plazmatu, ale ne teplota ošetřovaného předmětu [2].

Cílem této bakalářské práce je studium průběhu plazmochemické redukce korozních vrstev mosazi, která bude sledována pomocí optické emisní spektroskopie. Důležité jsou i podmínky, při kterých bude plazmochemické ošetření probíhat. Získané výsledky by měly sloužit k optimalizaci této metody a k dalšímu využití pro ošetření archeologických nálezů, případně jiných odvětvích, kde je důležité šetrné odstraňování nežádoucí koroze mosazi. Protože se jedná o metodu relativně novou je třeba rovněž zahájit výzkum procesů, ke kterým v průběhu ošetřování dochází.

Tato práce obsahuje teoretický úvod, popis a výsledky experimentu, závěr. V teoretickém úvodu jsou zmíněné některé vlastnosti plazmatu, druhy koroze, vlastnosti mosazi, popis optické emisní spektroskopie a elektronové mikroskopie. Popis a výsledky experimentu zahrnují postup při měření, podmínky měření a konečné výsledky.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Plazma

#### 2.1.1 Historie

Elektrické výboje v plynech získal již v roce 1830 M. Faraday a W. Crookes označil výboj za čtvrtý stav hmoty (1879). Bezelektrodové plazma jako první studoval Hittorf (1884) a po objevení elektronu J. J. Thomsonem (1897) popsal J. W. Strutt lord Rayleigh v roce 1906 tzv. kolektivní chování elektronů, které je základem definice plazmatu. Termín "plazma" byl pro označení čtvrtého stavu hmoty poprvé použit I. Langmuirem a Tonksem (1928) na základě analogie mezi oscilacemi elektronového oblaku a želatinovou konsistencí krevní plazmy. První umělý plazmový výboj za atmosférického tlaku získal G. I. Babat (1942) a první analytické aplikace plazmových zdrojů uvádějí M. Margoshes a B. F. Scribner a nezávisle V. V. Koroljev a E. E. Vajnštajn (1959) [6].

#### 2.1.2 Definice

Definic plazmatu jako takového existuje několik a je obtížné rozhodnout, která z nich je optimální. Asi nevhodnější se jeví tvrzení, že plazma je kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Jedná se o soubor 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 bývá zpravidla myšlen vztah vůči vnějším elektromagnetickým polím. Záporné částice se pohybují jedním směrem, kladné pak směrem opačným [7].

#### 2.1.3 Výskyt plazmatu

Na Zemi je přirozený výskyt plazmatu poměrně řídký, např. občas se plazma objeví v blescích při bouřkách nebo v polární záři. Ve vesmíru je však situace jiná: 99 % známé viditelné vesmírné hmoty je plazmatem. Jmenovitě hvězdy, včetně Slunce, meziplanetární a mezihvězdný prostor. V blízkosti Země se plazma nachází v ionosféře, magnetosféře a ve Van Allenových radiačních pásech. Plazma ve vesmíru je převážně silně ionizované.

V běžném životě se nejčastěji setkáváme se slabě ionizovaným plazmatem, zejména ve výbojkách (zdroje světla jako jsou zářivky, vysokotlaké výbojky s velkým světelným výkonem a výbojky na reklamní účely). Ve spotřební elektronice se začínají používat čím dál častěji plazmové displeje a plazmové obrazovky. Plazma obloukového výboje se používá na svařování kovových materiálů. Významné jsou také plazmové technologie, ve kterých se plazma ve výbojích používá na technologické operace v mikroelektronickém, textilním o papírenském průmyslu, při aplikacích na likvidaci různých škodlivin, apod.

Silně ionizované a vysokoteplotní plazma se v pozemských podmínkách nevyskytuje, s výjimkou laboratorních zařízení na ohřev vodíkového plazmatu pro výzkum termojaderné syntézy [8].

#### 2.1.4 Vznik plazmatu

Vznik plazmatu je možný v podstatě dvěma základními mechanismy. První možností je zahřívání, ať již chemickou cestou (oxidací – hořením, termojadernou syntézou) nebo smršťováním objektu (gravitací nebo elektromagnetickým polem, je-li plynné prostředí vodivé). Druhou možnost pak představují nejrůznější elektrické výboje. V tomto případě je základním mechanismem vzniku elektrického výboje, a tedy i samotného plazmatu, interakce nabitých částic s elektrickým polem.

Nabité částice získávají od elektrického pole stejnou energii, která je transformována do jejich kinetické energie. Těžké částice, ionty, jsou urychlovány jen málo, lehké elektrony jsou urychlovány silně, a díky tomu mohou snadno interagovat s ostatními částicemi v prostředí. Pravděpodobnost jednotlivých typů interakcí je vyjádřena pomocí tzv. účinného průřezu. Při srážkách tak mohou elektrony ostatní částice ionizovat, excitovat nebo disociovat. Důsledkem těchto procesů je pak přítomnost různých druhů částic společně ve stejném objemu. Těžké částice mají zhruba stejné kinetické energie, a charakterizuje je tedy podle termodynamiky stejná teplota označovaná jako teplota neutrálního plynu. Elektrony mohou mít buď teplotu zhruba stejnou jako těžké částice, pak hovoříme o izotermickém (termálním) plazmatu, anebo je jejich teplota podstatně vyšší (až desítky tisíc K) a plazma je pak neizotermické. Mimo tyto teploty se objevuje ještě termín excitační teplota, která souvisí s obsazeními excitovaných stavů těžkých částic [7].

### 2.1.5 Reakce v plazmatu

V plazmatu elektrických výbojů je pozorována celá řada reakcí, které probíhají i za situace, že odstraníme vnější zdroj energie. Plazma postupně zaniká – dohasíná a plyn se vrací do normální termodynamické rovnováhy s okolím. Během prvních několika mikrosekund rekombinují elektrony a ionty a dohasínající plazma se stává neutrálním. V průběhu dalšího dohasínání pak rekombinují radikály a atomy a postupně relaxují excitované stavy. Protože řada excitovaných stavů je navíc i metastabilní (excitované stavy mají dlouhou dobu života), probíhá dohasínání plazmatu poměrně dlouhou dobu běžně dosahující řádu sekund.

Reakce v plazmatu můžeme rozdělit na dva typy: srážky elektronů s těžkými částicemi, srážky mezi těžkými částicemi navzájem [7].

#### 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

### 2.1.6 Debeyeva délka

Podle Debyeho a Hückela je silný elektrolyt roztok soli, kyseliny anebo zásady např. ve vodě, přičemž nastane úplná disociace molekul na anionty a kationty. Teorie silných elektrolytů předpokládá, že studovaný systém se nachází ve stavu termodynamické rovnováhy. V plazmatu však obvykle neexistuje termodynamická rovnováha. Ve většině případů mají těžké nabitě částice (kladné ionty) Maxwellovo rozdělení energie a je možné jim přiřadit teplotu  $T_+$  (blízká teplotě neutrálního plynu). Elektronový plyn má též přibližně Maxwellovo rozdělení energie, avšak s vyšší teplotou  $T_-$  [8].

Debeyova 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 kolektivního chování částic.

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

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

Definujeme tzv. Debeyovu kouli o poloměru  $\lambda_D$ . Elektrostatické pole mimo tuto kouli je odstíněno, což znamená, že každý náboj v plazmatu interaguje kolektivně pouze s nabitými částicemi v Debeyově kouli [9].

Počet elektronů  $N_D$  v Debeyově kouli je roven

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

### 2.1.7 Plazmová frekvence

Důležitou vlastností plazmatu je stabilita jeho kvazineutality. Pokud je plazma vychýlováno z rovnovážných podmínek, dochází ke kolektivním pohybům částic za účelem obnovení nábojové neutrality. Tyto pohyby se navenek projevují v podobě tzv. plazmové frekvence. Perioda oscilací je

přirozené časové měřítko pro srovnání s disipativními mechanismy potlačujícími kolektivní pohyby elektronů.

Elektronová plazmová frekvence  $\omega_{pe}$  je vyjádřena vztahem

$$\omega_{pe} = \left( \frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

kde  $e$  je elementární náboj,  $n_0$  je koncentrace nosičů náboje,  $\epsilon_0$  je permitivita vakua a  $m_e$  je hmotnost elektronu [9].

### 2.1.8 Stupeň ionizace

Slabě ionizované plazma je plazma, ve kterém je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabité částice se tedy převážně srážejí s molekulami plynu. Jako silně ionizované plazma označujeme plazma, ve kterém koncentrace nabitých částic převládá (neutrální molekuly plynu mají zanedbatelnou koncentraci). Převládají tedy vzájemné srážky nabitých částic. Tato klasifikace plazmatu není jen formální, ale charakterizuje i fyzikální vlastnosti plazmatu. Při srážkách nabitých částic s molekulami plynu je totiž energie vzájemného působení daná polarizačními silami, u kterých se potenciální energie zeslabuje se vzdáleností  $r$  jako  $r^{-4}$  (polarizační síly souvisí s polarizací molekul v elektrickém poli nabitě částice, když indukovaný elektrický dipól přitahuje nabitou částici). V silně ionizovaném plazmatu je charakter silového působení mezi částicemi daný Coloumbovými silami, které mají daleký dosah, protože potenciální energie klesá jako  $r^{-1}$ . Právě odlišný charakter sil mezi částicemi plazmatu má vážné důsledky: vlastnosti i teorie slabě ionizovaného plazmatu i silně ionizovaného plazmatu se výrazně liší [8].

Stupeň ionizace, který můžeme očekávat v plynu v tepelné rovnováze, udává Sahova rovnice

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

kde  $n_i$  a  $n_n$  jsou hustoty (počet částic v  $m^3$ ) ionizovaných a neutrálních atomů,  $T$  je teplota plynů v Kelvinech,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $U_i$  je ionizační energie plynu – tj. počet Joulů potřebný na odtržení vnějšího elektronu od atomu [10].

Ve Slunci či slunečním větru je stupeň ionizace blízký jedné (všechny částice jsou ionizované) zatímco stupeň ionizace v ionosféře země je často mnohem menší než jedno procento [11].

### 2.1.9 Nízkoteplotní a vysokoteplotní plazma

Teplota je důsledkem pohybu částic. Na teplotu plazmatu je však třeba nahlížet trochu jinak, než jak je běžné. Vysoká teplota nesouvisí s vysokou tepelnou energií systému. Teplota elektronů v nerovnováženém plazmatu je řádově  $T = 10^4$  K, avšak při nízkém tlaku a relativně nízké koncentraci částic je i nízká tepelná kapacita a teplo. Teplota se určuje ze statistického rozdělení energií jednotlivých částic [12].

Pokud přihlídneme ke střední kinetické energii částic v plazmatu, rozlišujeme vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Toto rozdělení má charakter konvence, protože neexistují fyzikální důvody, které by stanovily objektivní hranici. Z praktického hlediska považujeme plazma za vysokoteplotní, je-li střední energie částic větší než 100 eV, čemuž přísluší teplota větší než 1 MK. Na základě tohoto kritéria považujeme plazma v experimentech s řízenou termonukleární syntézou za vysokoteplotní; naproti tomu plazma ve výbojích a plazma používané v plazmových technologiích se považuje

za nízkoteplotní (navzdory tomu, že teplota elektronů často dosahuje hodnoty až  $10^5$  K). 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  $10^5$  K je plazma obvykle silně ionizované. U plynu s malou ionizační energií může být plazma silně ionizované i při nižších teplotách [8].

#### 2.1.10 Izotermické a neizotermické plazma

Rozlišujeme plazma *izotermické*, pro které platí, že všechny typy částic mají stejnou teplotu, a *neizotermické*, ve kterém teplota elektronů převažuje nad teplotou ostatních typů částic. Vznik jednoho nebo druhého druhu závisí především na způsobu, jakým byla plazmatu dodávána energie. Izotermicita bývá obvykle spojena s vysokou teplotou plazmatu, není to ale podmínkou. Platí však, že neizotermické plazma v přírodě samovolně zaniká, musí se tedy udržovat uměle [13].

#### 2.1.11 Rovnovážný stav plazmatu

Speciálním, ale velmi významným případem je plazma v úplné termodynamické rovnováze, když se jeho stav dá charakterizovat jedním parametrem – teplotou. Například rozdělení rychlostí všech částic v plazmatu popisuje Maxwellova rozdělovací funkce. V úplné termodynamické rovnováze je plazma opticky hrubé, díky čemuž je i záření v rovnováze s plazmatem. Tedy záření plazmatu je spojitě a jeho spektrální hustota se řídí Planckovým zákonem. Dosažení úplné termodynamické rovnováhy vyžaduje důsledné splnění rovnováhy mezi přímými a vratnými elementárními procesy, což v reálných podmínkách nebývá jednoduché. Takové plazma se nachází třeba ve Slunci anebo v obloukovém výboji při vysokých tlacích. Zmenšováním koncentrace v plazmatu (např. při nižším tlaku) klesá také absorpce záření v plazmatu a jeho optická tloušťka se zmenšuje. Následně spektrální hustota už nespĺňuje Planckův zákon a spektrum postupně začíná nabývat čárový charakter. Ostatní vlastnosti plazmatu v úplné termodynamické rovnováze však zůstávají zachované. Takový stav plazmatu se označuje jako lokální termodynamická rovnováha.

Pokud koncentrace částic ještě víc klesne (koncentrace elektronů je menší než  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>), tak frekvence srážek mezi elektrony a těžkými částicemi se sníží do takové míry, že výměna energie se významně zeslabí. Proto střední kinetická energie elektronů vzroste o jeden až dva řády oproti střední kinetické energii těžkých částic. Na popis takového plazmatu se už termodynamika nedá vůbec použít. Elektrony už nemají rozdělení rychlostí podle Maxwellovy rozdělovací funkce. Proto i teplota ztrácí svůj původní význam a reprezentuje jen vyjádření střední energie částic v jiných jednotkách. V takovém případě je třeba všechny vlastnosti plazmatu počítat pomocí kinetické rovnice pro elektrony se znalostí příslušných průřezů pro pružné i nepružné srážky elektronů s molekulami a atomy [8].

#### 2.1.12 Nepružné srážky

Při vzájemném ovlivňování částic dochází vedle pružných srážek, ve kterých napadené částice nemění svůj kvantový stav, také k většímu či menšímu počtu nepružných srážek, při nichž dochází k excitaci, ionizaci, rekombinaci, atd. Při nabuzení částic nevznikají iontové páry, pouze vzápětí vyzářený foton, nejde-li o rezonanční záření, ochuzuje energetický obsah plazmatu. Při rekombinační srážce, např. párové, se spojují dvě elektricky nabitě částice v částici neutrální, přičemž se uvolněná rekombinační energie (rovná se ionizační energii při obráceném postupu) projeví částečně jako kinetická energie vzniklé neutrální částice nebo jako rekombinační světlo.

Nejčastější jsou ionizační srážky elektronu s neutrální částicí, jejichž následkem je dvojice elektron a pozitivní ion. Je to jednostupňový děj. Dochází-li nejprve k excitaci atd., pak teprve k ionizaci, je to děj vícestupňový [14].

## 2.2 Koroze

Koroze je chemický nebo chemickofyzikální proces interakce materiálu (výrobku) s prostředím, který zapříčiňuje tvorbu korozních produktů (zplodin) a důsledkem je ovlivnění spolehlivosti materiálu (výrobku) prostředím na určité hladině pravděpodobnosti. Analyzuje-li se tato definice, lze dospět ke třem dílčím úrovním obsahu pojmu koroze:

- koroze jako chemickofyzikální proces,
- koroze jako jevová forma – výsledek (produkt, zplodina) korozního procesu,
- koroze jako ovlivnění spolehlivosti – důsledek procesu.

Označení „koroze“ se nejčastěji používá pro dva druhy procesů znehodnocování vlivem činitelů prostředí:

- koroze kovů jako proces znehodnocování kovů (slitin) v znehodnocujícím prostředí,
- koroze plastů jako proces znehodnocování plastů v znehodnocujícím chemickém prostředí [15].

### 2.2.1 Rozdělení koroze podle vnitřního mechanismu

#### 2.2.1.1 Chemická koroze

Chemická koroze kovů je samovolná vzájemná interakce kovu s korozním prostředím, při které oxidace kovu a redukce oxidující složky prostředí probíhají současně.

Tento typ koroze se vyskytuje především při působení suchých plynů (vzduchu, produktů hoření aj.) na kovové materiály. Nejvíce rozšířená a technicky významná je chemická koroze kovů v plynech za vyšších teplot. K ní dochází nejen v prostředích obsahujících kyslík, vzduch, oxidy uhlíku, síry nebo dusíku, ale i účinkem jiných plynů (halogeny, dusík apod.) [15].

#### 2.2.1.2 Elektrochemická koroze

Tento druh korozních procesů je představitelem procesů probíhajících v tak významných a rozšířených korozních prostředích jako je voda, roztoky kyselin, zásad, solí, apod. Z toho vyplývá i velká pozornost, která se těmto procesům věnuje.

Základní příčinou koroze kovů je termodynamická nestabilita kovu v korozním prostředí při daných podmínkách. Ponoří-li se kov do vodného prostředí, stává se elektrodou. Potenciál  $E$  [V] této kovové elektrody má charakter termodynamické veličiny a je závislý na změně Gibbsovy energie  $\Delta G$  [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] při průběhu elektrodové reakce:

$$\Delta G = z \cdot F \cdot E \quad (5)$$

kde  $z$  je oxidační číslo vznikajícího kovového iontu (počet nábojů vyměněných v reakci),  $F$  je Faradayova konstanta,  $F = 96\,494 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$  [15].

Podobně jako děje v galvanickém článku probíhá elektrochemická koroze dvěma na sobě závislými reakcemi: anodovou a katodovou, které mohou být místně rozděleny. Anodová reakce odpovídá oxidaci kovů, tj. korozi. Při ní přecházejí do elektrolytu z anody ionty kovu, kdežto v kovu zůstávají elektrony. Toto elektrické rozvrstvení způsobuje vznik vzájemně přitažlivých sil a tím zbrzdění průběhu koroze. Takový stav se označuje jako polarizace. Aby rozpouštění mohlo dále nerušeně pokračovat takovou rychlostí, jako se děje ve skutečnosti, je třeba zrušit přitažlivé síly odstraněním elektronů na katodě, což se děje depolarizací [16].



## 2.2.2 Rozdělení koroze podle druhu korozního prostředí

### 2.2.2.1 Atmosférická koroze

Atmosférická koroze je jedním z nejrozšířenějších druhů koroze [17]. Je příčinou až 80 % všech ztrát způsobených korozi [18]. K technicky významné atmosférické korozi může dojít pouze v dostatečně vlhkých atmosférách, v nichž na povrchu kovů vzniká rozličnými mechanismy vrstvička elektrolytu. Atmosférická koroze závisí na vlhkosti, znečištění atmosféry, teplotě, srážkách, slunečním zářením, větru, biologických činitelích [17].

Podobně jako koroze kovů v elektrolytech, má i atmosférická koroze za běžných teplot elektrochemický mechanismus. Protože interakce suchého vzduchu s konstrukčními kovy je za běžných teplot zcela zanedbatelná, dochází k atmosférické korozi jen díky vlhkosti atmosféry. Při tzv. nadkritické vlhkosti dochází již ke vzniku dostatečně silného filmu elektrolytu na povrchu kovu (5 až 10 monovrstev) nutného pro průběh korozních reakcí. Takové podmínky jsou splněny, pokud relativní vlhkost vzduchu překročí kritickou hodnotu 60–80 % (to odpovídá 10 až 14 g H<sub>2</sub>O / m<sup>3</sup> vzduchu při 20 °C). Při vlhkostech podkritických není korozní rychlost nulová, ale pro většinu technických aplikací kovů je zanedbatelná. Korozní působení atmosféry v dané územní lokalitě je dáno tzv. dobou ovlhčení (doba, po kterou je vlhkost atmosféry nadkritická za teplot, kdy je povrchový elektrolyt kapalný), v našich podmínkách je to 3200 až 4000 h za rok, což je přibližně jedna třetina až jedna polovina celkové doby. Nejagresivnější bývá elektrolyt vznikající při mlze. Agresivitu atmosféry ovlivňuje přítomnost řady látek, z nichž v našich podmínkách je nejvýznamnější stimulant koroze kovů oxid siřičitý. Se vzrůstem jeho koncentrace ve vzduchu narůstá i rychlost depozice oxidu siřičitého a tím roste korozní rychlost kovů [18].

### 2.2.2.2 Koroze v kapalinách

Korozní chování kovů ve vodách je ovlivňováno především chemickým složením vody (rozpuštěný kyslík, přítomnost iontů HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a Ca<sup>2+</sup> a jiných aniontů a kationtů), dále se uplatňují činitelé jako proudění, teplota, mikrobiologická činnost.

Zásadní význam pro korozi ve vodách má přítomnost kyslíku. Koroze v bezkyslíkaté vodě probíhá u většiny kovů za běžných teplot v malé míře.

Nejčastějším druhem korozního napadení v přírodních vodách je důlková a rovnoměrná koroze. Pomalá koroze nastává v případech, kdy se kov ve vodě pasivuje, nebo když se na povrchu vylučují ochranné vrstvy za spolupůsobení látek rozpuštěných ve vodě. K rychlé korozi dochází v silně agresivních vodách. Méně často se setkáváme s mezikrystalovou korozi. Teplota vody ovlivňuje korozní děj přímo tím, že mění rychlost chemických reakcí, a nepřímo tím, že mění rozpustnost plynů ve vodě a ovlivňuje rovnovážné stavy rozpustných látek [17].

### 2.2.2.3 Půdní koroze

Specifičnost procesů koroze v půdě je ve zvláštním charakteru vlastností elektrolytu, přítomného v půdě. Základem elektrolytu je obsah vody v půdě, která je přítomná v celém rozsahu hloubek. Hlavními komponentami vody v půdě jsou chloridy, sírany, uhličitany, fosforečnany, bromidy, jodidy a boritany alkalických kovů a kovů alkalických zemin a dále rozpustné plyny CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>S.

Obsah kyslíku je závislý na typu půdy. V zrnitých písčitéch vrstvách proniká kyslík i do hlubších vrstev. Podle koncentrace kyslíku a jeho difuze v půdě ke katodám korozní soustavy může probíhat proces s kyslíkovou depolarizací (písčité půdy) anebo s depolarizací vodíkovou (bahnitě a jílovité půdy). Tvorba korozních zplodin je dána reakcemi iontů na anodách s přítomnými ionty OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a CO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

Procesy koroze v půdě patří k nejsložitějším procesům. Vedle základních faktorů, jako je struktura půdy, její chemické složení, pH a celková vlhkost, ovlivňují korozi v půdě též elektrická vodivost, teplota a mikrobiální činnost [17].

## 2.2.3 Rozdělení koroze podle druhu korozního napadení

### 2.2.3.1 Rovnoměrné formy

Znehodnocování probíhá obvykle shodnou rychlostí na celém povrchu.

Je to velmi rozšířená korozní forma, např. při působení atmosférických vlivů, vody, roztoků kyselin na železné i jiné kovy. Projevuje se hmotnostním úbytkem korodujícího kovu, který se vztahuje na jednotku plochy. Rovnoměrné formy znehodnocování vznikem oxidu kovu se mohou vyznačovat celkovou změnou vzhledu – dochází ke ztrátě lesku, mění se zbarvení a často je povrch silně znečištěn depozity. Navíc dochází ke kombinaci těchto vrstev. V některých případech je tato změna žádoucí, např. při vytváření patiny [15].

### 2.2.3.2 Lokální formy

#### a) Důlková koroze

Důlková koroze je významná jevová forma. Příčinou vzniku je lokální zvýšení korozní aktivity kovového nebo plastového povrchu. Tato místa tvoří epicentra korozního procesu. Proto je touto formou napadána pouze malá část povrchu, ale na rozdíl od rovnoměrné koroze proniká při důlkové korozi napadení do větší hloubky.

#### b) Bodová koroze

Bodová koroze, často označovaná jako pitting, vzniká obdobně jako předcházející forma, odlišuje se však rozměrovými parametry.

Rozlišení obou výše zmíněných lokálních forem se provádí porovnáním hodnot do hloubky průniku korozního napadení  $P$  a průměrem bodu nebo důlku  $D$ . Je-li průnik  $P < D$ , je korozní forma důlková, opačně koroze bodová. Se vzrůstem hodnoty průniku  $P$  se zvyšuje pravděpodobnost rychlé perforace kovového materiálu.

#### c) Štěrbinová koroze

Štěrbinová koroze je zvláštním druhem nerovnoměrné koroze kovů, vznikající v případech, kdy mezi plochami dvou kovů je úzká štěrbina, jež je příčinou nerovnoměrného provzdušnění a vzniku korozního napadení pomocí aeračního článku.

#### d) Mezikrystalová koroze

Mezikrystalová koroze se nejčastěji vyskytuje u výrobků, u kterých došlo tepelným ovlivněním (zpracování, svařování, apod.) ke změnám struktury na hranicích zrn. Koroze probíhá výhradně podél rozhraní zrn do značné hloubky, čímž se porušuje soudržnost a slitina ztrácí mechanické vlastnosti, především pevnost. Při současném působení koroze a mechanických vlivů jde o tzv. *mezikrystalové korozní praskání*.

#### e) Transkrystalová koroze

Transkrystalová koroze na rozdíl od mezikrystalové probíhá u slitin napříč zrn. Pokud je korozní systém spojen s mechanickým namáháním tahovým napětím, vzniká *transkrystalová koroze praskáním*. Nebezpečí korozního praskání spočívá především v tom, že současným působením

korozního procesu a mechanických vlivů je poškození technického výrobku intenzivnější než poškození, ke kterému dochází při působení izolovaných vlivů.

#### f) Korozní únava

Jevová forma, při které současným působením korozního a dynamického namáhání dochází k podstatnému snížení meze únavy oproti mezi únavy bez působení koroze, se označuje *korozní únava*. [15]

### 2.2.4 Pasivace kovů

Za určitých vnějších podmínek se stává kov značně odolným proti korozi. Tento stav, kdy kov nebo slitina vykazují odolnost vůči agresivnímu prostředí, nazýváme pasivitou. Pasivita je vysvětlována několika teoriemi, z nichž nejdůležitější je teorie vrstev a teorie adsorpční.

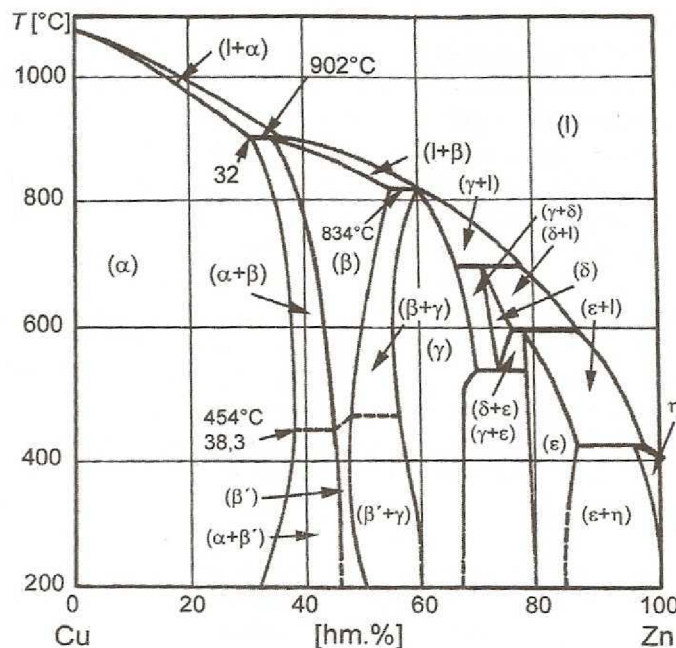
Podle teorie vrstev se vytvoří na povrchu vrstvy, které jsou produktem vzájemného působení kovu a prostředí. Většinou to jsou velmi slabé oxidační povlaky, které chrání kov před působením vnějšího prostředí. Tvoří se buď působením pasivátorů, anodickou oxidací, nebo přímým stykem kovu se suchým vzduchem. Oxidační povlak však chrání kov jen tehdy, je-li celistvý, kompaktní, bez pórů a trhlinek.

Adsorpční teorie předpokládá, že na povrchu kovu se adsorbují atomy kyslíku, které tvoří elektrické dipóly vlivem částečné ionizace atomů kyslíku elektrony kovu. Za těchto okolností se posouvá elektrodový potenciál kovu směrem ke kladnějším hodnotám a odolnost proti korozi se zvětšuje (kov se pasivuje). Adsorpční teorií lze vysvětlit působení tzv. inhibitorů koroze, tj. látek (většinou organických), které zpomalují korozi [17].

## 2.3 Mosaz

### 2.3.1 Vlastnosti

Mosazi jsou slitiny mědi se zinkem, které obsahují do cca 45 % Zn a kromě toho často další legující prvky (Si, Pb, Al, Mn, Ni atd.).



Obr.1 Rovnovážný stavový diagram Cu-Zn [19]

U mosazí je možno se setkat s označováním písmeny Ms a číslem, které udává obsah mědi. Např. slitina Ms 63 obsahuje 63 % Cu.

Mechanické vlastnosti mosazí silně závisejí na obsahu zinku. Pokud je slitina jednofázová (tuhý roztok  $\alpha$ ), tažnost 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 vytvářet pouze za tepla v oblasti stability neuspořádané fáze  $\beta$ . Výskyt fáze  $\gamma$  ve struktuře vede k naprosté ztrátě houževnatosti slitiny, proto jsou mosazi tvořené fázemi  $\beta'+\gamma$  v praxi nepoužitelné. Pevnost mosazí s rostoucím obsahem zinku vzrůstá a dosahuje maxima (ve vyžíhaném stavu cca 450 MPa) v heterogenní oblasti  $\alpha+\beta'$  při obsahu Zn cca 45 %. Slitiny s vyšším obsahem zinku již neobsahují tvárný tuhý roztok  $\alpha$ , jejich pevnost klesá. Tvrdost mosazí roste s rostoucím obsahem zinku.

Mosazi se zpracovávají tvářením i odléváním, tvářením u nich však převažuje. Jednofázové  $\alpha$ -mosazi jsou dobře tvářitelné za studena i za tepla, dvoufázové pak pouze za tepla. Odlévají se obvykle mosazi s vyššími obsahy Zn.

Vedle základního rozdělení mosazí na  $\alpha$ -mosazi a  $\alpha+\beta$  mosazi mají i další skupiny mosazí své specifické názvy: Jmenovat lze např. tzv. tombaky, což jsou mosazi s obsahem zinku max. 20 %, které mají žluté zbarvení a používají se např. pro výrobu bižuterie a uměleckých předmětů. Dále jsou známé tzv. automatové mosazi, u nichž je zlepšena obrobitelnost přísadou 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 největší tažnost, 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 aj. Mosazi niklové se mohou používat jako náhrada stříbra na přístroje nebo podnosy. Jsou známy pod různými názvy, např. alpaka. Některé mosazi cínové mají zajímavé zvukové vlastnosti, a proto jsou používány na výrobu hudebních nástrojů [19].

### 2.3.2 Korozie mosazí

Jednofázové zinkové mosazi jeví korozní odolnost shodnou s odolností čisté mědi. Dvoufázové slitiny korodují rychleji v důsledku mikročlánků mezi krystaly alfa a beta tuhého roztoku. Pro mosazi s vyšším obsahem zinku je typická korozie extrakční (koroduje jen jedna chemická složka slitiny). Pro mosazi s 8 – 10 % Zn je typická mezikrystalová korozie tzv. „sezonní křehkost“ po tvářením za studena, užívané zejména v parách  $\text{NH}_3$  a rtuti [17].

## 2.4 Optická emisní spektroskopie

### 2.4.1 Úvod

Optická atomová emisní spektrometrie (OAES) je instrumentální metoda, při které se na analytickou informaci dekoduje signál – emisní čárové spektrum – které vzniká interakcí složek vzorku s tepelnou nebo elektrickou energií. Metoda je založená na měření vlnové délky čárového spektra (kvalitativní analýza) a jeho intenzity (kvantitativní analýza). Vyhodnocují se čáry s vlnovými délkami od 200 do 800 nm. Metoda se používá na celkovou i lokální analýzu [20].

### 2.4.2 Atomová spektra

Atomy mohou elektromagnetické záření určité energie pohlcovat (absorbovat) nebo naopak vysílat (emitovat). Energie atomů v různých stavech jsou určeny především výskytem elektronů v určitých

energetických hladinách. Při absorpci nebo emisi záření dochází k přechodu elektronů mezi energetickými hladinami. Jednotlivé stavy atomů se liší energií podle toho, na kterou hladinu byl elektron excitován. Při přechodu mezi jednotlivými stavy atomu může atom absorbovat nebo emitovat foton, jehož energie je rovna úbytku nebo přírůstku energie atomu  $\Delta E$  podle Bohrova vztahu

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu, \quad (6)$$

kde  $E_2$ ,  $E_1$  jsou energie atomu ve vyšším a nižším energetickém stavu,  $h$  Planckova konstanta ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s) a  $\nu$  frekvence vyzářeného nebo absorbovaného záření. Záření charakterizujeme též pomocí vlnové délky  $\lambda$  nebo vlnočtu  $\tilde{\nu}$  a platí  $\nu = c / \lambda = c \cdot \tilde{\nu}$ , kde  $c$  je rychlost světla.

K excitaci může dojít buď absorpcí elektromagnetického záření, nebo předáním energie elektrickým výbojem, zahřátím na vysokou teplotu apod. Jestliže jsou atomy excitovány termicky nebo elektricky, pak je absorbovaná energie uvolněna jako emisní záření, které po spektrálním rozkladu poskytuje čárové emisní spektrum. Kdyby atomy existovaly pouze v jednom excitovaném stavu, pak by se v emisním spektru objevila pouze jedna čára. Ve spektrech atomů však existuje více čar [21].

### 2.4.3 Optická emisní spektroskopie plazmatu

Optická spektroskopie (jak absorpční, tak zejména emisní) je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrůznější typy plazmatu (jak nízkotlaké, tak i vysokotlaké, bez ohledu na teplotu), navíc nijak neovlivňuje vlastní plazma (to platí jen pro emisní spektroskopii, u absorpční spektroskopie jistý, byť docela zanedbatelný vliv existuje). Spektroskopicky lze určit jednak částečně složení plazmatu, navíc lze získat i informace o jeho teplotě a rozdělení energií.

Ze spekter atomárních čar lze získat i informaci o teplotě plazmatu, a to z profilu jednotlivých spektrálních čar.

Problém molekulární spektroskopie se v případě plazmatu zpravidla omezuje jen na dvouatomové molekuly, v jejichž elektronově-vibračně-rotačním spektru v UV-VIS oblasti lze pozorovat jemnou rotační strukturu. Stanovení složení plazmatu z molekulárních spekter je poměrně obtížné, neboť jednotlivé molekulární pásy se rozkládají v širokém oboru vlnových délek, překrývají se jak vzájemně, tak i s atomárními spektry [22].

### 2.4.4 Optický spektrometr

Spektrometry používané pro diagnostiku plazmatu jsou v principu obdobné jako spektrometry používané pro UV-VIS spektroskopii v analytické chemii. Pro potřeby diagnostiky plazmatu se ovšem podstatně odlišují rozlišovací schopností, která pro rozlišení rotační struktury musí být v řádu setin nm. V případně emisní spektroskopie pak navíc odpadá nutnost zdroje spojitého záření uvnitř vlastního přístroje.

K rozkladu světla se dnes obvykle užívá optickým mřížek s hustotou minimálně 300 čar/mm (pro přehledová spektra). Mřížky s hustotou do 1200 čar/mm jsou obvykle vyráběny klasicky (rytím), větší hustoty jsou dosahovány u holografických mřížek (běžně až 5400 čar/mm). Ve starších přístrojích se lze setkat i s různými optickými hranoly podle oblastí spektra. Zde ale není disperze lineární, což komplikuje vyhodnocování spekter. Všechny spektrometry jsou vybaveny vstupní štěrbínou (zpravidla spojitě nastavitelnou), kterou se dá nastavit výsledná rozlišovací schopnost přístroje, částečně se jí dá regulovat i intenzita světla vstupujícího do spektrometru. Jako detektorů se pak používá buď fotonásobičů, nebo CCD prvků. V případě fotonásobičů je nutné ještě zařadit výstupní štěrbínu, která vybírá velmi úzký spektrální interval dopadající na vlastní detektor. Díky

tomu je dosaženo většího rozlišení než u CCD detektorů, není ale možné naráz zaznamenat celý úsek spektra [22].

## **2.5 Elektronová mikroskopie**

### **2.5.1 Definice**

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů. Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem. Podle fyzikální tvorby obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, transmisní elektronovou mikroskopii a skenovací elektronovou mikroskopii [23].

### **2.5.2 Elektronová mikroskopie - princip metody**

Elektronový mikroskop je zařízení, které se od optického mikroskopu (využívajícího pro docílení zvětšení soustavu optických čoček) liší tím, že se používají nikoli světelné paprsky, ale svazek elektronů [24].

Optická soustava mikroskopu je uložena ve vysokém vakuu, aby nedocházelo k brzdění urychlených elektronů. Pro vysokou rozlišovací schopnost mikroskopu se vyžaduje vysoká stabilita jak urychlovacího napětí, tak budících proudů elektromagnetických čoček zobrazovací části přístroje [25].

Svazek elektronů z vhodného zdroje (tzv. elektronová tryska, např. žhavené wolframové vlákno) urychlený napětím až 50 kV je zaostřen na plošku tuhého vzorku (průměr svazku je 1 – 5  $\mu\text{m}$ ), kde elektrony proniknou do hloubky několika  $\mu\text{m}$  pod povrch vzorku.

Při dopadu elektronů dochází současně k několika procesům: část elektronů je absorbována, část odražena (pružné elektronové srážky), dochází k emisi sekundárních elektronů (nepružné srážky) a k emisi rentgenového záření [24].

### **2.5.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)**

Elektrony pronikají pozorovaným preparátem a interakcemi s ním jsou odchylovány od původního směru, jímž se pohyboval hlavní svazek. Většina odchýlených elektronů je pomocí clony ze svazku vyloučena. Obraz je tvořen dopadem převážně neodchýlených elektronů na zobrazovací systém. Zobrazovacím systémem může být stínítko z luminiscenčního materiálu, na kterém se vytvoří kruhový obraz.

Ernest Ruska v letech 1928 – 1933 navrhl elektromagnetickou čočku a roku 1931 sestavil první transmisní elektronový mikroskop, za jehož objev dostal v roce 1986 Nobelovu cenu za fyziku [23].

### **2.5.4 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)**

Elektrony dopadají na pozorovaný preparát a interakcí s hmotou vyráží ze vzorku elektrony. Tyto elektrony jsou pomocí vhodného potenciálu přitahovány na detektory, které vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému. Zobrazovacím systémem může být obrazovka, na které se vytváří příslušný obraz vzniklý rastrováním elektronového paprsku po snímané ploše. Výsledným obrazem je snímek, který zachycuje povrchovou strukturu preparátu.

Vynález rastrovacího principu se připisuje fyziku Manfred von Ardenne, který jej publikoval roku 1938. Rastrovací princip byl použit v transmisním elektronovém mikroskopu – STEM. Zworykin poprvé použil roku 1942 rastrovací princip ve spojení s detekcí vyražených elektronů pomocí fotonásobiče [23].

### 2.5.5 Zvětšení

Zvětšení  $Z$  elektronového mikroskopu je udáváno jako tzv. užitečné zvětšení, které vychází z poměru rozlišovací schopnosti oka  $\delta_o$  a maximální rozlišovací schopnosti mikroskopu  $\delta_m$ .

$$Z = \frac{\delta_o}{\delta_m}. \quad (7)$$

Rozlišovací schopnost oka se udává jako úhel, u zdravého člověka je to jedna minuta. Dohodou byla stanovena konvenční rozlišovací schopnost oka  $\delta_o = 0,25$  mm, která odpovídá rozestupu mez dvěma body, pozorovanými ze vzdálenosti 25 cm [23]. Zvětšení elektronového mikroskopu může být řádově až 1 000 000 [26].

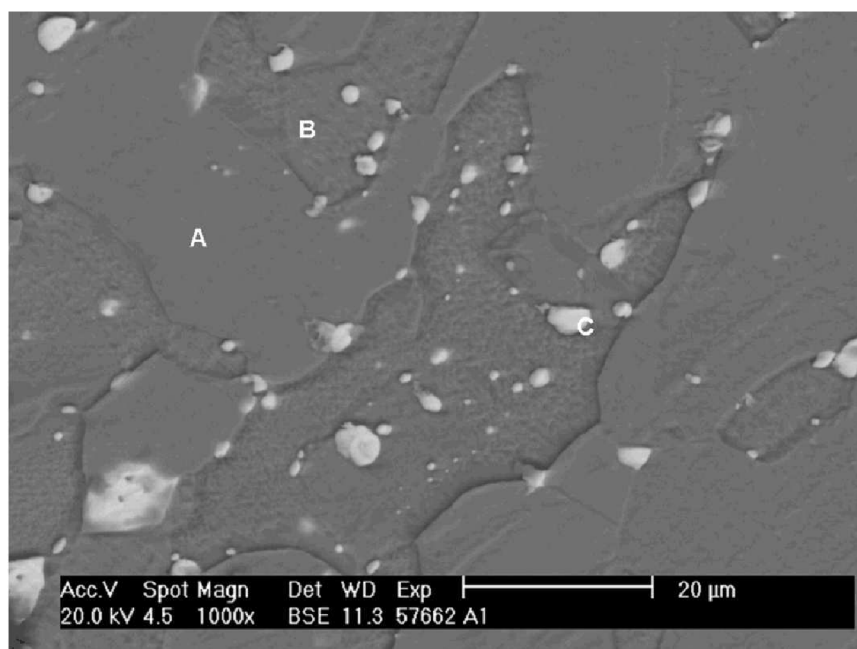
## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Příprava modelových vzorků

#### 3.1.1 Analýza složení vzorků

Jedná se o žlutou mosaz se základní dvoufázovou strukturou. Fáze  $\alpha$  je tvořena FCC tuhým roztokem zinku v mědi a v zrnech jsou patrné jak skluzové stupně plastické deformace, tak výrazné dvojčatění. Fáze  $\beta$  je tvořena elektronovou sloučeninou o středním složení CuZn. Při zvětšení 1000 $\times$  jsou patrna 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 lze určit složení materiálu jako 38,1 % Zn, 56,8 % Cu, 5,2 % Pb. Detail struktury mosazi, který byl pořízen elektronovým mikroskopem, je na Obr.2. Strukturu tvoří tuhý roztok zinku v mědi (místo A), intermetalická sloučenina CuZn (místo B) a olovo (místo C), přidané patrně pro potřeby lepší odlévatelnosti.



Obr.2 Metalografický výbrus mosazi, zvětšeno 1000 $\times$

#### 3.1.2 Broušení vzorků

Připravené vzorky mosazi byly nejprve zbrušeny na brusce, aby získaly požadovanou drsnost povrchu. Broušení probíhalo pod vodou, která sloužila jako chladicí médium. Byly použity brusné papíry hustoty 280 a 600. Po broušení byly vzorky očištěny etanolem, usušeny a vloženy do uzavíratelných plastových sáčků.

Týden byly vzorky ponechány na tmavém místě v laboratoři, kde byly připraveny na korodování. Na vzorcích se objevila pasivace, proto byly před korodováním opět broušeny brusným papírem hustoty 600, očištěny etanolem, usušeny a připraveny na korodování.



### 3.1.3 Tvorba korozních vrstev vzorků

Na dno exsikátoru byla vložena Petriho miska s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, na porcelánovou desku exsikátoru byly dány vzorky mosazi společně se vzorky bronzu. Týden byly nechány korodovat na tmavém místě při laboratorní teplotě.

Korozní vrstva po týdenním korodování byla slabá, proto byly vzorky znovu přebroušeny a vloženy s přibližně 50 ml kyseliny chlorovodíkové do exsikátoru.

Ani po třech týdnech korodování nebyla korozní vrstva dostatečná. Vzorky, které byly zkorodované minimálně, byly vyjmuty z exsikátoru, ostatní vzorky byly nechány v exsikátoru další týden. Poté už byla koroze dostatečná.

Vyjmuté, málo zkorodované vzorky byly znovu přebroušeny. Po částečném zbrúšení vzorku bylo vidět, že v prostředí HCl došlo k bodové korozi (na povrchu vzorku byly malé tečky, byla narušená povrchová struktura). Tyto vzorky byly pokapány amoniakem, po jedné hodině v exsikátoru byly ponechány volně uschnout.

Vzorky v HCl korodovaly 4 týdny, korozní vrstva byla oranžově-hnědá, pevně držela na povrchu.

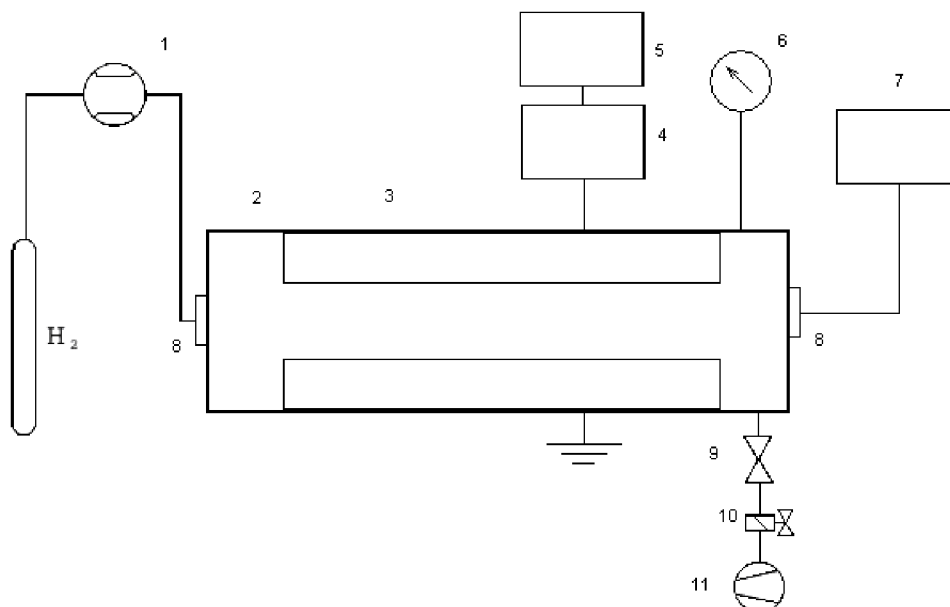
Vzorky v NH<sub>3</sub> korodovaly 1 den, korozní vrstva byla světle modrá, špatně držela, byla pouze povrchová, což bylo způsobeno krátkou dobou korodování.

## 3.2 Plazmochemické ošetření

### 3.2.1 Popis aparatury použité pro redukci vodíkovým plazmatem

Plazmochemické zařízení se skládá z válcového reaktoru vyrobeného z křemenného skla o délce 90 cm a vnitřním průměru 10 cm, na němž jsou válcové měděné elektrody umístěny proti sobě a připevněny pomocí skleněného vlákna. Válcový reaktor byl připojen přes elektromagnetický a kulový ventil k rotační olejové vývěvě. Kulovým ventilem se reguloval tlak, který byl měřen manometrem druhu kapacitron s maximálním tlakem 10 Torr (výrobce LEIBOLD VACUUM G.m.b.H, typ CRT 90). Elektrody byly připojeny přes impedanční přizpůsobovací člen k RF generátoru CESAR 136 (výrobce Dressler) o frekvenci 13,54 MHz a o maximálním výkonu 600 W. Na horní elektrodu bylo přivedeno RF napětí a na spodní elektrodu zemněný pól RF generátoru. Vzorky byly vkládány dovnitř reaktoru na skleněné rošty tak, aby byly umístěny co nejvíce ve středu reaktoru. Celý reaktor byl odstíněn kovovou drátěnou klecí (omezení vyzařování RF pole) a zakryt černou látkou pro omezení vlivu okolního záření na snímaná spektra. Během plazmochemické redukce byla sledována spektra OH radikálů pomocí optického emisního spektrometru JOBIN YVON, TRIAX 550 s detektorem CCD (1024 × 256 pixelů), chlazeným kapalným dusíkem. Světelný signál byl do spektrometru veden křemenným optickým multimódovým kabelem se vstupní aperturou 1,57 mm a délkou kabelu 3 m. Optické vlákno je složeno ze svazku tenkých vláken, jejichž průměr je 50 μm. Kolem svazku je polypropylenová izolace a soudržnost vláken zabezpečuje kovová spirála. Optický kabel byl držákem připevněn k okénku z křemenného skla umístěnému v ose aparatury [27].

Pro ošetření v plazmochemickém zařízení byl nastaven průtok vodíku 50 sccm, tlak 100 Pa, expoziční čas 1 s; na spektrometru byla volena vlnová délka v rozmezí 290–330 nm.



Obr. 3 Experimentální zařízení: 1 – regulátor hmotnostního průtoku, 2 – reaktor z křemenného skla, 3 – vnější válcové měděné elektrody, 4 – přizpůsobovací člen, 5 – generátor RF napětí, 6 – manometr, 7 – spektrometr, 8 – okénko z křemenného skla, 9 – kulový ventil, 10 – elektromagnetický ventil, 11 – rotační olejová vývěva [27]

## 4 VÝSLEDKY

### 4.1 Stanovení rotační teploty

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

Počet molekul nabuzených do jednotlivých rotačních stavů v rámci jedné vibrační hladiny konkrétního elektronového stavu můžeme popsat podle Boltzmannova rozdělení

$$N(J) \approx \cdot e^{-\frac{E_R(J)}{k_B T_R}} \quad (8)$$

Jedná se o elektronově-vibračně-rotační přechody, a 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

$$I_{n''',v'',J''}^{n',v',J'} = C \cdot |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{n',n''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{B'J(J+1)}{k_B T_R}}, \quad (9)$$

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 daném stavu. Pro R-větev spektra singletového přechodu bez změny orbitálního momentu elektronu platí  $S_{J',J''}=J'+1$ . Zlogaritmováním uvedené závislosti pak dostaneme rovnici

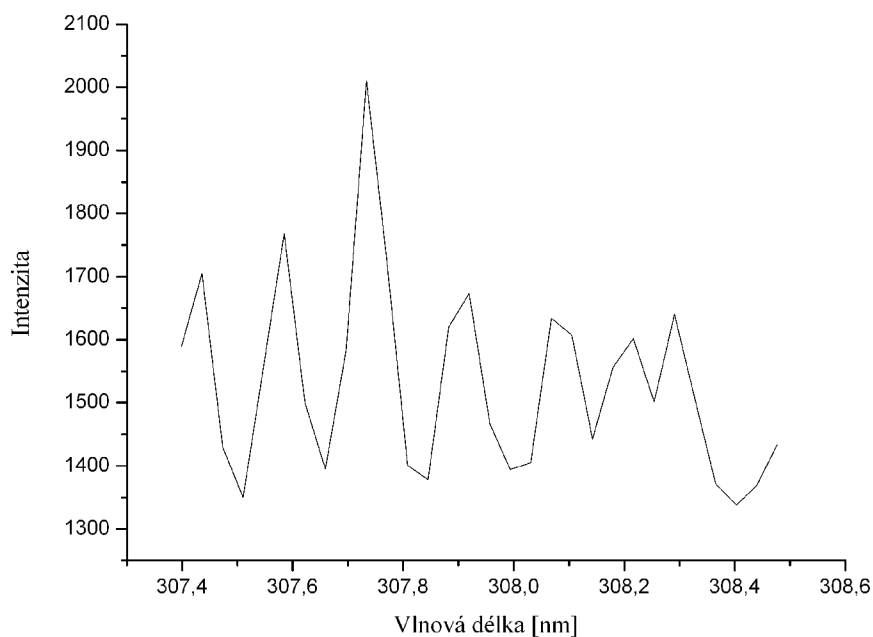
$$\ln \frac{I_{n',v',J'}}{J'+1} = -\frac{B'J'(J'+1)}{k_B T_B} + const. \quad (10)$$

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

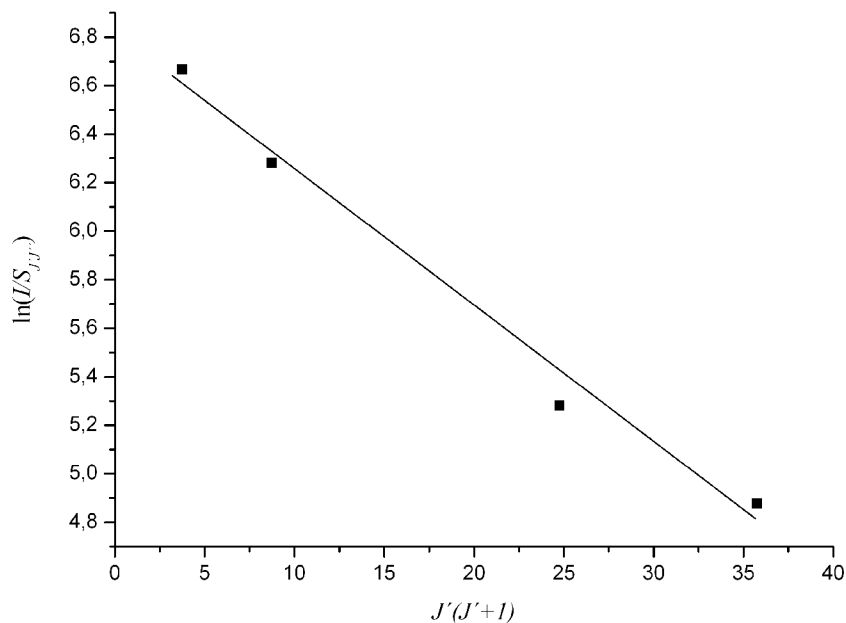
$$\ln \frac{I_{n',v',J'}}{2J'+1} = -\frac{hcF_{J'}}{k_B T_B} + const. \quad (11)$$

Lze také počítat rotační teplotu z jednotlivých komponent multipletu, ale k tomu je třeba mít spektrum s dostatečným rozlišením a mít k dispozici i potřebné faktory  $S_{JJ'}$ . V praxi se tento postup příliš často nepoužívá [22].

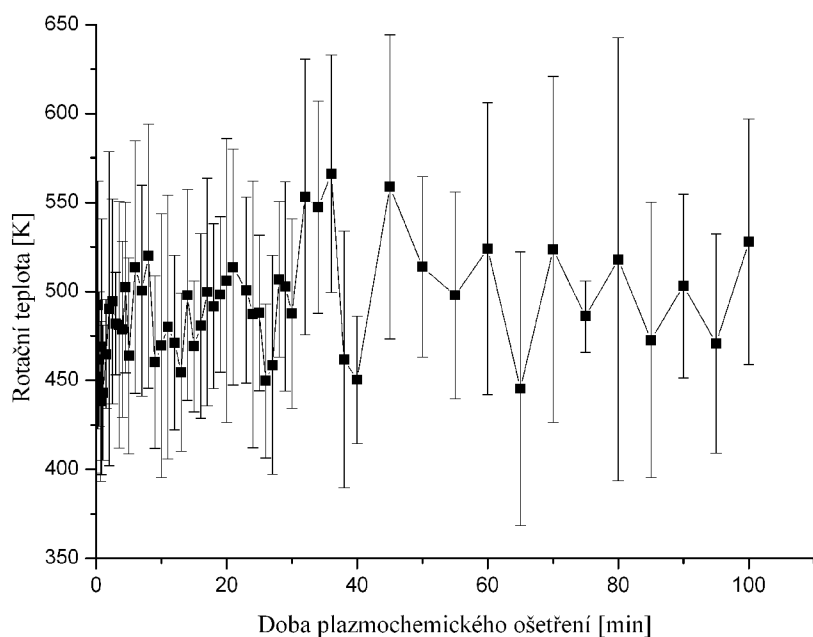
Průměrné rotační teploty a jejich chyby stanovené během experimentu jsou uvedeny v Tabulce 1 a Tabulce 2. Z Obr.4, kde je časová závislost rotační teploty a její chyby pro vzorek 8 (NH<sub>3</sub>, 200 W), je vidět, že teplota plazmatu se během opracování vzorku téměř nemění, a proto můžeme uvádět průměrnou rotační teplotu.



Obr.4 Část spektra OH radikálů sloužící pro výpočet rotační teploty



Obr.5 Pyrometrická přímka pro určení rotační teploty pro vzorek 8 ( $NH_3$ , 200 W, 1.min)



Obr.6 Časová závislost rotační teploty při redukcí vzorku 8 ( $NH_3$ , 200 W)

Na Obr.6 je znázorněné grafické vyjádření pyrometrické přímky, která slouží k výpočtu rotační teploty. Pro spektrum vzorku 8 ( $NH_3$ , 200 W) změřené 1 min od počátku ošetřování byla rovnice lineární regrese  $y = -0,0564x + 6,8073$ , a z ní byla stanovena rotační teplota  $T_R = (440 \pm 40)$  K.

## 4.2 Plazmochemické ošetření

### 4.2.1 Vzorky z korozního prostředí HCl

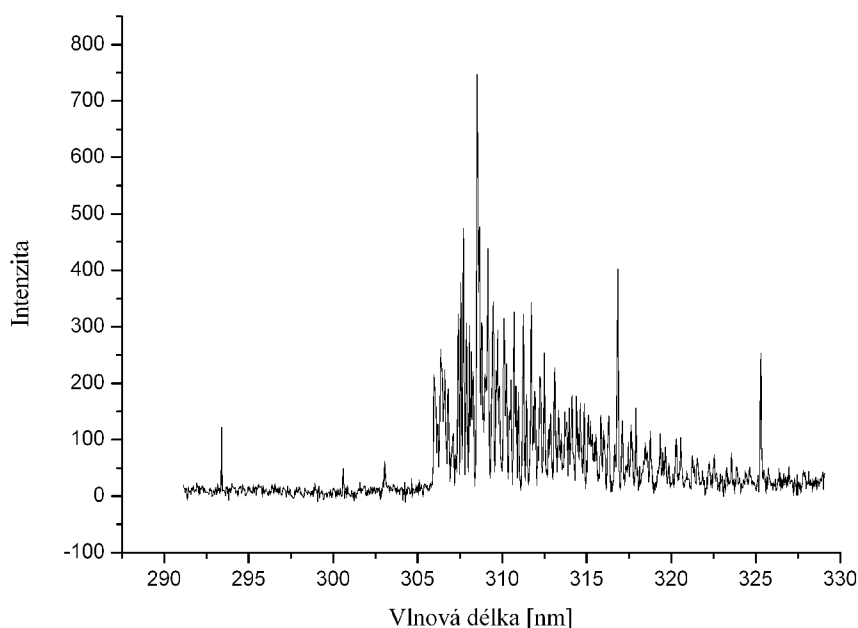
Korozní vrstva těchto vzorků měla oranžovo-hnědou barvu a pevně držela na povrchu. V plazmatu byly ošetřovány 4 vzorky při kontinuálním režimu. Výkon generátoru byl pro každý ze vzorků odlišný, tyto výkony jsou uvedeny v Tabulce 1, také doba ošetření byla jiná pro každý ze vzorků. U vzorků 2 a 4 bylo ošetření ukončeno při poklesu intenzity OH radikálů na desetinu původní intenzity, u vzorků 1 a 3 bylo ošetření ukončeno poté, co byla intenzita OH radikálů téměř konstantní.

Vzorek 2 byl ošetřován jako první, část koroze se po opracování dala oškrábat, část zůstala na povrchu. Vzorek měl po vyndání z aparatury tmavší barvu, než ostatní vzorky. Aparatura při ošetřování prvních vzorků byla částečně zadeponovaná cínem, díky vzorkům bronzu, které byly ošetřovány předchozí rok. Po ošetření vzorků 1 a 4 byla korozní vrstva slabá, špatně odstranitelná. Oškrábáním povrchu bylo možné se dostat až na původní vrstvu mosazi. U vzorku 3 nešla korozní vrstva odstranit vůbec.

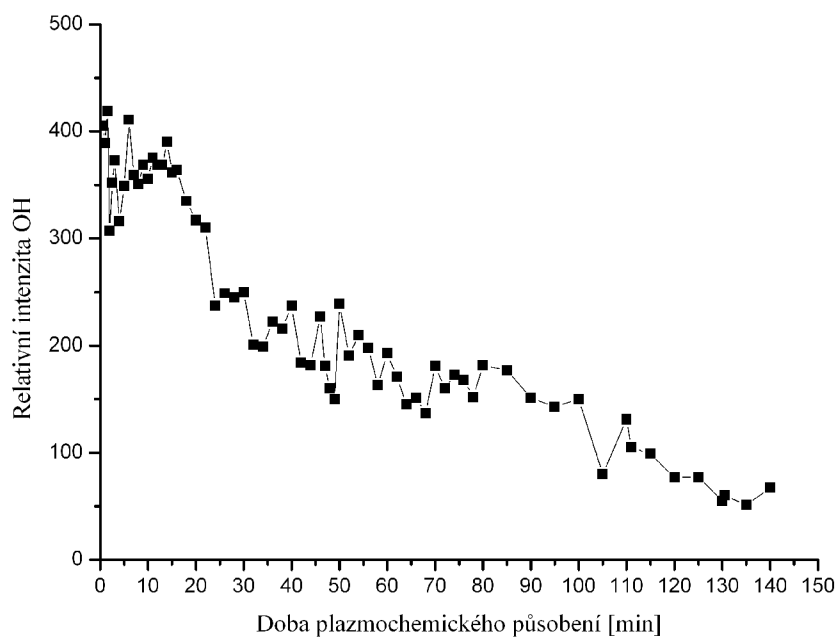
Při ošetření mohlo dojít k částečnému odzinkování vzorku díky vysokým teplotám, po oškrábání byly vzorky na povrchu oranžové, v této části byla nejspíš přítomná pouze měď. K potvrzení této domněnky byly dány vzorky na prvkovou rentgenovskou mikroanalýzu, jejíž výsledky ale dosud nejsou k dispozici. Možným řešením by mohlo být ošetření v pulzním režimu.

Tabulka 1: Podmínky pro plazmochemické ošetření

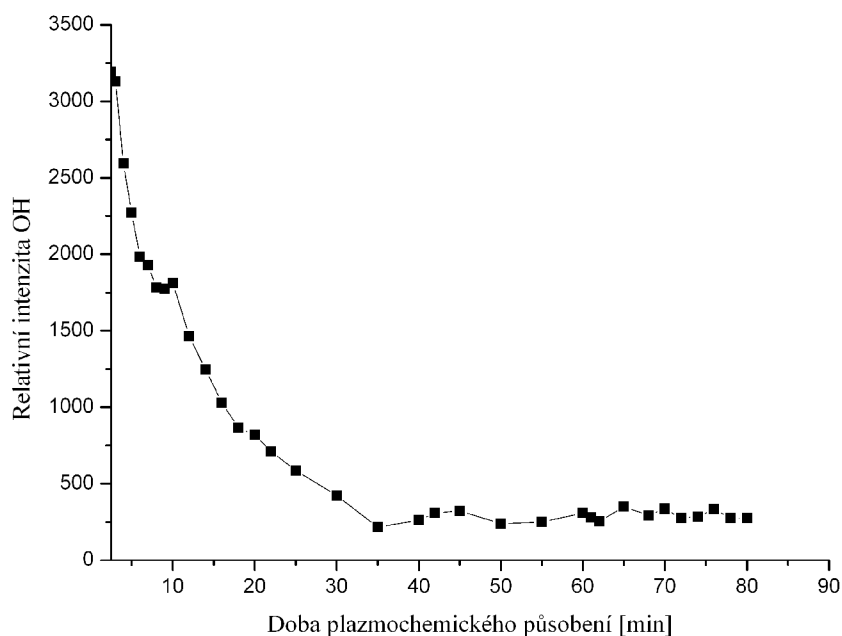
číslo vzorku	korozní prostředí	výkon generátoru	doba plazmochemického ošetření	průměrná rotační teplota (K)
1	HCl	50 W	140 min	470 ± 80
2	HCl	100 W	80 min	500 ± 80
3	HCl	150 W	120 min	490 ± 60
4	HCl	200 W	70 min	490 ± 60



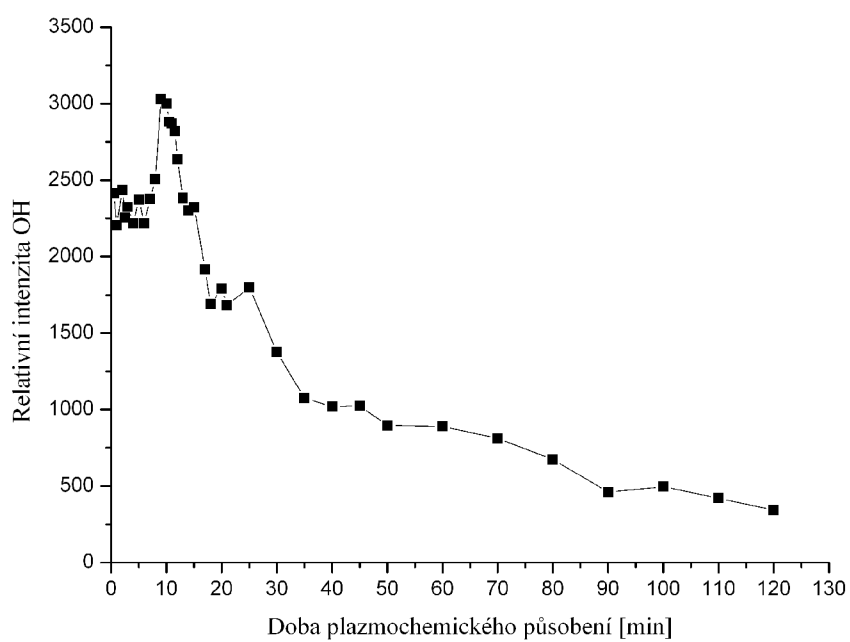
Obr.7 Oblast spektra použitá pro výpočet integrální intenzity OH radikálů



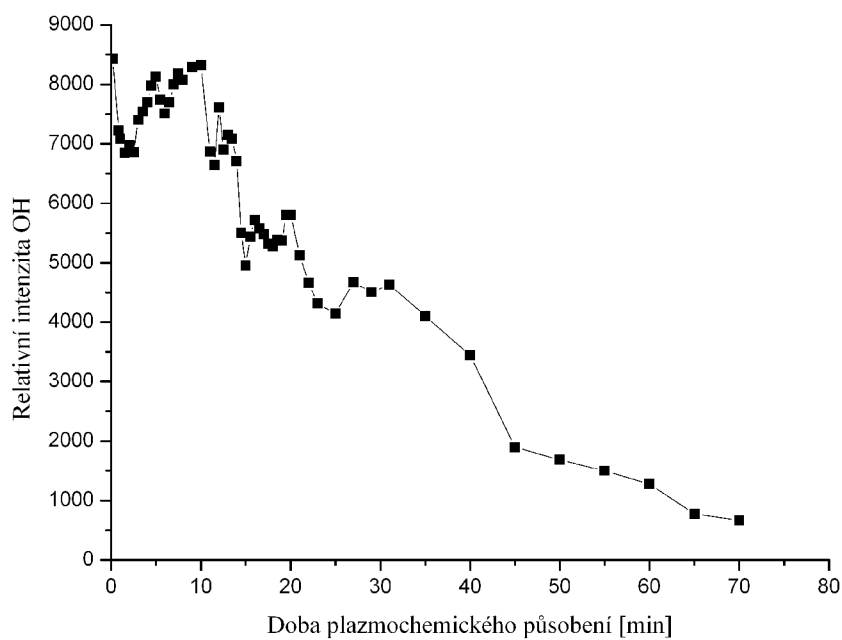
Obr. 8 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 50 W v korozním prostředí HCl



Obr. 9 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 100 W v korozním prostředí HCl



Obr.10 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 150 W v korozním prostředí HCl



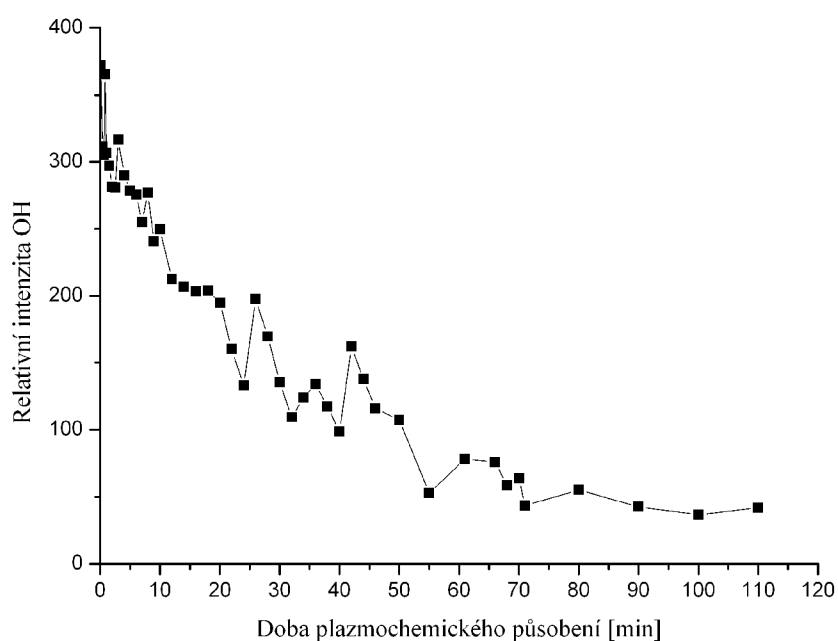
Obr.11 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 200 W v korozním prostředí HCl

#### 4.2.2 Vzorky z korozního prostředí NH<sub>3</sub>

U těchto vzorků byla korozní vrstva světle modrá, měla jemnou a křehkou strukturu, která byla náchylná k otěru. Vzorky byly po vyndání z plazmatu tmavě hnědé, časem zesvětlaly. Korozní vrstvy byly snadno odstranitelné, bylo možné je setřít ubrouskem. Vzorek 5 byl po ošetření zelenomodrý, bylo vidět, že byla odstraněna pouze vrchní část koroze (část koroze na vzorku zůstala), plazmochemické působení bylo ukončeno při poklesu intenzity OH radikálů na desetinu počáteční intenzity. Taktéž u vzorků 6 a 8 bylo ošetření ukončeno při poklesu intenzity OH radikálů na desetinu počáteční intenzity, u vzorku 7 bylo ošetření ukončeno při konstantní intenzitě OH radikálů. Podmínky pro ošetření jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tabulce 2.

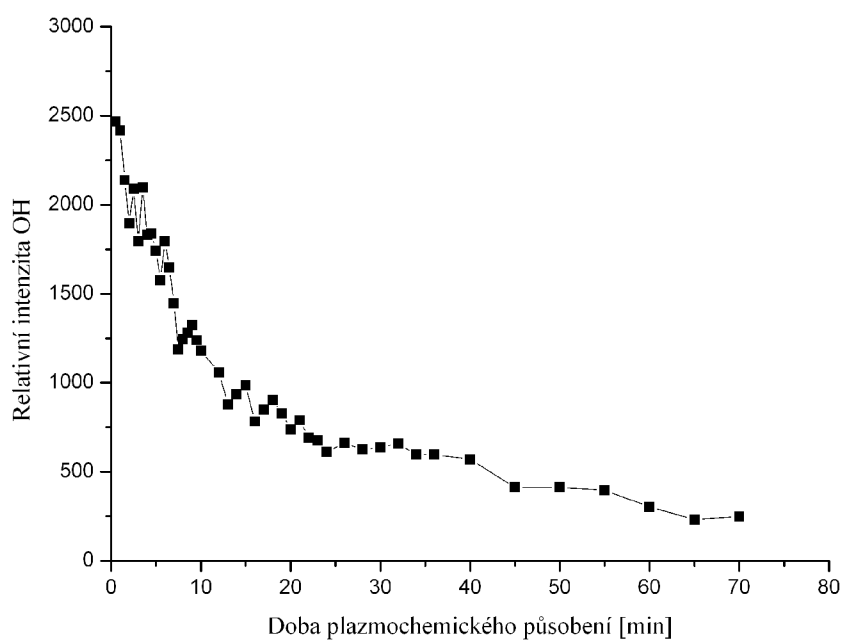
Tabulka 2: Podmínky pro plazmochemické ošetření

číslo vzorku	korozní prostředí	výkon generátoru	doba plazmochemického ošetření	průměrná rotační teplota (K)
5	NH <sub>3</sub>	50 W	110 min	490 ± 90
6	NH <sub>3</sub>	100 W	70 min	440 ± 50
7	NH <sub>3</sub>	150 W	110 min	490 ± 60
8	NH <sub>3</sub>	200 W	100 min	490 ± 60

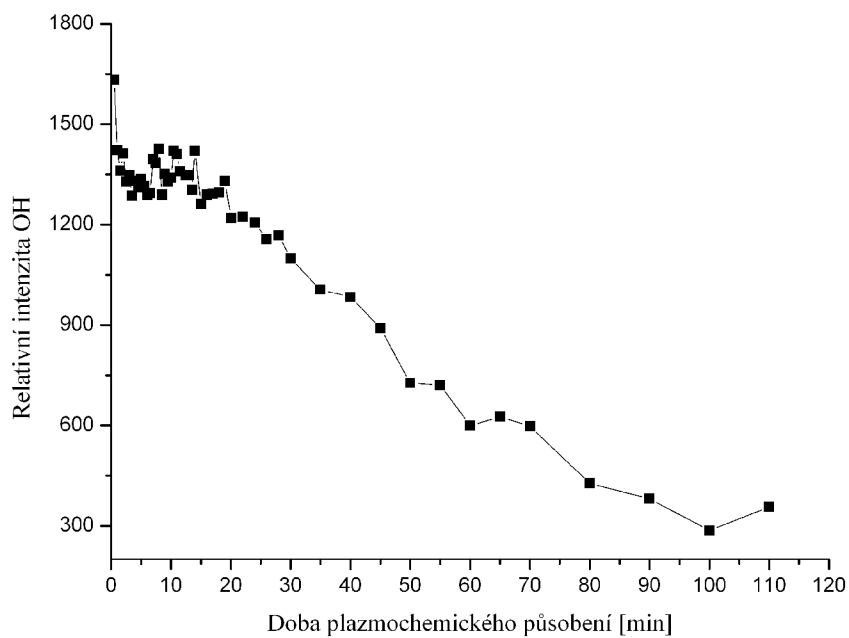


Obr.12 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 50 W v korozním prostředí NH<sub>3</sub>

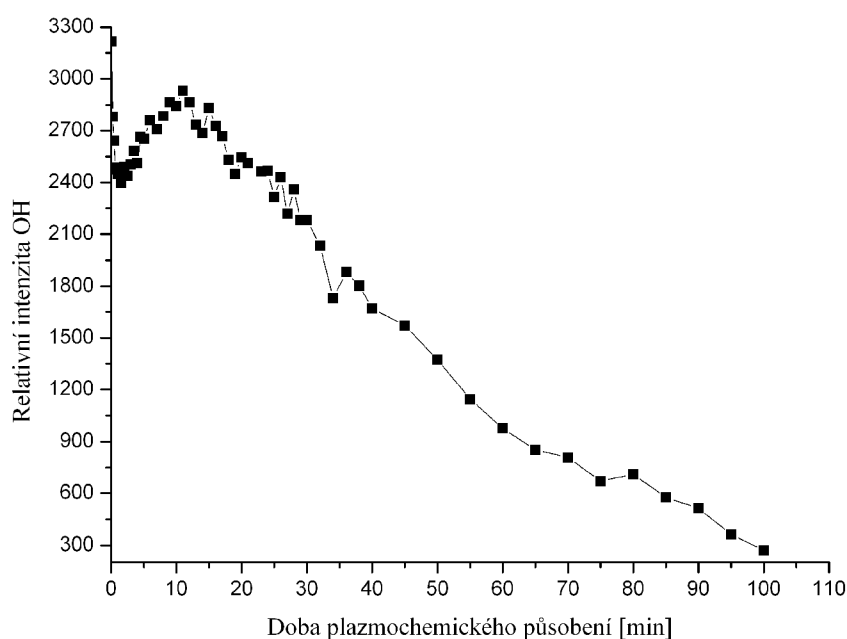




Obr.13 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 100 W v korozním prostředí  $NH_3$



Obr.14 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 150 W v korozním prostředí  $NH_3$



Obr.15 Časová závislost relativní intenzity OH spektra při výkonu 200 W v korozním prostředí  $NH_3$

Z grafů závislostí  $I_{rel}OH = f(t)$ , které zachycují průběh jednotlivých plazmochemických redukcí je patrné, že u většiny vzorků dosahuje relativní intenzita OH radikálů svého maxima hned na počátku procesu. Výjimku tvoří vzorek 3 (HCl, 150 W), kde nejspíš nebyl zachycen počátek redukce. Všechny křivky mají téměř exponenciální pokles. U vzorků z korozního prostředí HCl došlo ještě k mírnému nárůstu relativních intenzit OH radikálů mezi 7. – 10. minutou. Také u vzorků z korozního prostředí  $NH_3$  došlo k mírnému nárůstu relativních intenzit OH radikálů, které se pohybovaly mezi 3. – 12. minutou. Se zvyšujícím se výkonem generátoru plazmatu se snižoval čas, ve kterém docházelo k nárůstu intenzit.

Při srovnání získaných závislostí  $I_{rel}OH = f(t)$  vzorků mosazi se vzorky jiných kovů, ze kterých byly korozní vrstvy odstraněny plazmochemickou redukcí v předchozích letech, je možné říct, že průběh těchto závislostí je nejvíce podobný vzorkům bronzu z korozního prostředí HCl a mědi z korozního prostředí  $H_2SO_4$ . Podobnost spíše souvisí s obsahem mědi ve všech těchto vzorcích, než s korozním prostředím.

## 5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo studium plazmochemické redukce uměle vytvořených korozních vrstev na vzorcích mosazi, hlavně monitorování podmínek chování jednotlivých vzorků v různých podmínkách plazmochemického ošetření.

Nejprve byly jednotlivé vzorky mosazi broušeny elektrickou brusku, aby dosáhly definované drsnosti. Jeden ze vzorků byl použit pro EDS analýzu, díky níž bylo zjištěno složení vzorku materiálu. Složení vzorku bylo 38,1 % Zn, 56,8 % Cu, 5,2 % Pb.

Pro vzorky bylo nejprve zvoleno korozní prostředí HCl, jelikož nebyla korozní vrstva dostatečná pro plazmochemické ošetření, byly vzorky znovu přebroušeny a opět ponechány v korozním prostředí HCl v exsikátoru po dobu jednoho měsíce. Po 3 týdnech byly vyndány vzorky, které byly pouze částečně zkorodované. Ty byly přebroušeny a jako korozní prostředí pro ně byl použit roztok  $\text{NH}_3$ , kterým byly pokapány. Doba tohoto korodování byla 1 den.

Ošetření probíhalo v nízkotlakém, nízkoteplotním vodíkovém plazmatu v kontinuálním režimu při tlaku 100 Pa a průtoku vodíku 50 sccm. Výkon generátoru byl volen v rozsahu 50 – 200 W, ošetření trvalo 70 – 140 minut. Změny, ke kterým docházelo v důsledku plazmochemických reakcí, byly pozorovány optickou emisní spektroskopií. Redukční děj byl monitorován pomocí integrální intenzity OH pásu. Spektrální intenzita spektrometru byla volena v rozsahu 290 – 330 nm. Redukce byla ukončena při poklesu relativní intenzity OH radikálů na jednu desetinu maxima této intenzity, nebo pokud byla intenzita OH radikálů téměř konstantní.

Vzorky z korozního prostředí HCl měly po ošetření tmavě hnědou barvu, korozní vrstva byla ve většině případů špatně odstranitelná. Vzorky z korozního prostředí  $\text{NH}_3$  měly po ošetření taktéž tmavě hnědou barvu, korozní vrstva však byla dobře odstranitelná. Korozní vrstvy v obou případech po zchladnutí zesvětlaly.

Pro jednotlivé vzorky byly sestrojeny grafy  $I_{\text{relOH}} = f(t)$ , ze kterých je patrné, že relativní intenzita OH radikálů dosahovala svého maxima na počátku ošetření. Doba ošetření neměla žádnou souvislost s velikostí výkonu jednotlivých ošetření. Pro zjištění souvislostí mezi dobou a výkonem ošetření by bylo dobré provést několik ošetření při stejných podmínkách, což by vedlo i ke zjištění optimálních podmínek pro ošetření a byla by zaručena také opakovatelnost ošetření.

Pro jednotlivé vzorky byla stanovena průměrná rotační teplota, která patří k základním charakteristikám plazmatu. Jelikož byly rotační teploty vzorků v jednotlivých časech ošetření téměř konstantní, byly ve výsledcích uvedeny pouze průměrné teploty jednotlivých vzorků.

V této práci bylo zatím pozorováno chování pouze 8 zkorodovaných vzorků při plazmochemickém ošetření. Pro pokračování v této problematice by bylo dobré vytvořit lepší korozní vrstvy, vzorky by mohly být například ponechány v solné komoře, anebo by mohlo být vytvořeno jiné prostředí, které by se nejlépe podobalo prostředí, ve kterém dochází ke korozi historických artefaktů. Ošetření by mělo být provedeno při stejných podmínkách na více vzorcích pro zjištění optimálních podmínek. Pro lepší pochopení jednotlivých dějů probíhajících během procesu by bylo dobré provést analýzu, díky které by se dalo zjistit materiálové složení korozní vrstvy před, během a po ošetření. V tomto případě měla být provedena elektronová mikroanalýza na Fakultě strojního inženýrství VUT, ke které z časových důvodů a vytíženosti pracoviště nedošlo.

## 6 LITERATURA

- [1] RAŠKOVÁ, Zuzana. Využití plazmochemické redukce pro konzervaci archeologických nálezů. In *Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky*. Praha : Česká vakuová společnost, 2006. 2-6, ISSN 1213-2705.
- [2] KRČMA, František.: *Využití plazmatu při konzervování archeologických nálezů*, oficiální výukový materiál do předmětu Plazmochemie II, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT v Brně, 2007
- [3] PERLÍK, Dušan.: *Vliv plazmy na metalografii a deionizaci železných archeologických nálezů*, Konzervátorský a restaurátorský seminář, České Budějovice, (2001)
- [4] RAŠKOVÁ Z., KRČMA F., KLÍMA M., KOUSAL J.: *Characterisation of Plasmachemical Treatment of Archaeological Artefacts*, Czechoslovak Journal of Physics, 52, (2002)
- [5] CHAVE C. N., LEPRINCE P., DUSSERE F.: *Plasma treatment of artefacts*, ICSMT, Paris, (2000)
- [6] PLŠKO E. a kol.: Fyzikální základy indukčně vázaného plazmatu. In *Sborník přednášek z kursu 15.-17. 6. 1994 v Komorní Lhotce*, 2 THETA Český Těšín, Český Těšín 1994.
- [7] KRČMA, František. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. In *Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky*. Praha : Česká vakuová společnost, 2006. 2-6, ISSN 1213-2705.
- [8] MARTIŠOVITŠ, Viktor. *Základy fyziky plazmy*. 1. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského, 2006. 192 s.
- [9] BITTENCOURT, José Augusto. *Fundamentals of Plasma Physics*. [s.l.] : [s.n.], 2003. 704 s. ISBN 85-900100-3-1.
- [10] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 1. vyd. Praha : Academia, 1984. 328 s.
- [11] *Co je to plazma?* [online]. Ústav fyziky atmosféry, Oddělení aeronomie, 2008 [cit. 2009-03-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.ufa.cas.cz/html/climaero/topics/iono/definice.html>>.
- [12] LIBRA, Martin , KLUIBER, Zdeněk. Plazma je všude kolem nás : Žijeme na malém ostrůvku v moři plazmatu. *Světlo* [online]. 2001, č. 01 [cit. 2009-04-01]. Dostupný z WWW: <[http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=22863](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22863)>.
- [13] SCHMIEDT, Lukáš. *Plazma : Úvod do fyziky plazmatu* [online].[cit. 2009-03-15]. Dostupný z WWW: <<http://atrey.karlin.mff.cuni.cz/~marble/d/?p=0>>.
- [14] KRACÍK, Jiří, TOBIÁŠ, Jaromír. *Fyzika plazmatu : celost. vysokošk. učebnice* . 1. vyd. Praha : Academia, 1966. 260 s.
- [15] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. 1. vyd. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická,, 2005. 135 s.
- [16] *Koroze* [online]. FEKT VUT v Brně [cit. 2009-01-26]. Dostupný z WWW: <<http://147.229.68.79/uete/predmety/SKLM/koroze.pdf>>.
- [17] HRSTKA, Jan, MÍŠEK, Bohumil. *Koroze a povrchová úprava kovů* . 1. vyd. Brno : Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 1973. 208 s.

- [18] *Atmosférická koroze* [online]. Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2007 [cit. 2009-01-31]. Dostupný z WWW: [http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_inzenyrstvi\\_se/koroze/t\\_elchem.htm](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/t_elchem.htm)
- [19] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály*. 1. vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. 186 s. ISBN 80-7080-600-1.
- [20] MIERTUŠ, Stanislav. *Atómová a molekulová spektroskopie*. Bratislava : Alfa, 1992. 352 s. ISBN 80-05-00946-1.
- [21] KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektroskopie*. Brno : Masarykova univerzita, 2000. 85 s.
- [22] KRČMA, František. *Optická emisní spektroskopie plazmatu*, oficiální výukový materiál do předmětu Praktikum z plazmochemie, Ústav fyzikální a spotřební chemie, FCH VUT v Brně, 2007.
- [23] BÍLÝ, Tomáš. *Fyzikální principy transmisní a skenovací elektronové mikroskopie*. [s.l.] : [s.n.], [2007?]. 79 s. Bakalářská práce na Jihočeské univerzitě v Českých Budějovicích. Dostupný z WWW:[http://stagweb.jcu.cz/apps/stag/diplom/index.php?download\\_this\\_unauthorized=6013](http://stagweb.jcu.cz/apps/stag/diplom/index.php?download_this_unauthorized=6013).
- [24] Konečná Marie: *Využití elektronové mikroskopie v AAS*, PřMU, Brno 2001, Dostupný z WWW: [http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Konecna/Konecna\\_SP\\_JS01.html](http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Konecna/Konecna_SP_JS01.html)
- [25] DORAZIL, Eduard, et al. *Nauka o materiálu I.*. 3. vyd. Brno : Rektorát Vysokého učení technického, 1979. 218 s.
- [26] *Mikroskopy* [online]. [cit. 2009-05-19]. Dostupný z WWW: [marenky.skladik.com/patologie/Mikroskopy.doc](http://marenky.skladik.com/patologie/Mikroskopy.doc).
- [27] SÁZAVSKÁ, Věra. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na železe*, Brno, 2008. 75s. Diplomová práce na FCH VUT v Brně.

## 7 PŘÍLOHY

### 7.1 Seznam použitých symbolů

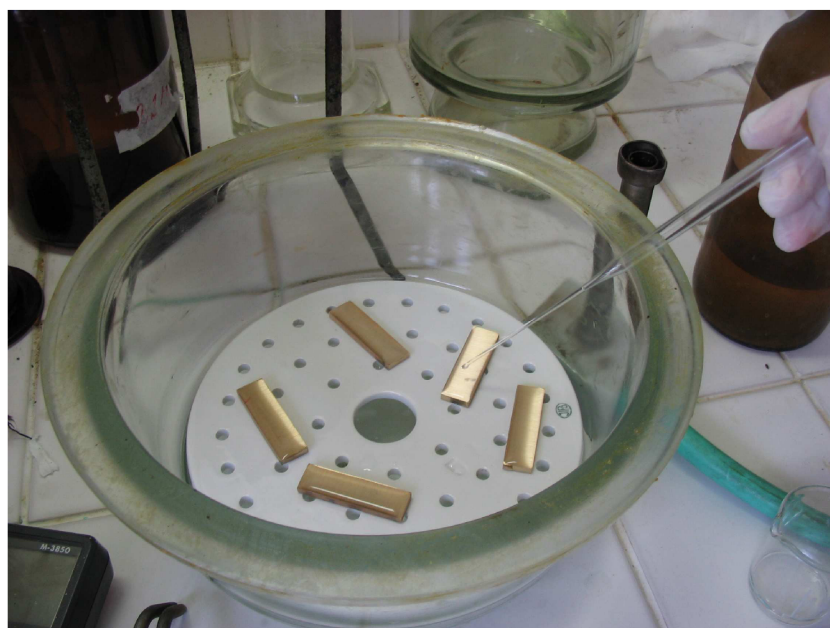
$\lambda_D$	Debeyova délka
$k$	Boltzmannova konstanta
$T_+$	teplota kladných iontů
$T_-$	teplota elektronů
$n_e = n_+ + n_-$	koncentrace nabitých částic
$e$	elementární náboj
$N_D$	počet elektronů v Debeyově kouli
$\omega_{pe}$	elektronová plazmová frekvence
$n_0$	koncentrace nosičů náboje
$\epsilon_0$	permitivita vakua
$m_e$	hmotnost elektronu
$n_i$	hustota ionizovaných atomů
$n_n$	hustota neutrálních atomů
$U_i$	ionizační energie plynu
$\Delta G$	změna Gibbsovy energie
$Z$	oxidační číslo vznikajícího kovového iontu
$F$	Faradayova konstanta
$E_2$	energie atomu ve vyšším energetickém stavu
$E_1$	energie atomu v nižším energetickém stavu
$h$	Planckova konstanta
$\nu$	frekvence vyzářeného nebo absorbovaného záření
$\lambda$	vlnová délka
$\tilde{\nu}$	vlnčet
$c$	rychlost světla
$Z$	zvětšení elektronového mikroskopu
$\delta_o$	rozlišovací schopnosti oka
$\delta_m$	maximální rozlišovací schopnosti mikroskopu
$\nu$	vibrační kvantové číslo
$J$	rotační kvantové číslo
$I_{n''',v'',J''}^{n',v',J'}$	intenzita emit. rot.čáry v molekulovém spektru

$\nu$	vlnočet rotační čáry
$S_{J',J''}$	Hönlův-Londonův faktor
$R_{el.}^{n',n''}$	maticový element elektronového přechodu
$R_{vibr.}^{n',n''}$	Franckův-Condonův faktor
$F_j$	rotační term
$B$	rotační konstanta
$T_R$	rotační teplota

## 7.2 Obrázková příloha



*Obr.15 Vzorke mosazi při korodování v parách kyseliny chlorovodíkové společně se vzorky bronzu*



*Obr.16 Vzorke mosazi při pokapávání amoniakem, před korozi*





*Obr.17 Vzorek mosazi po korodování v parách kyseliny chlorovodíkové*



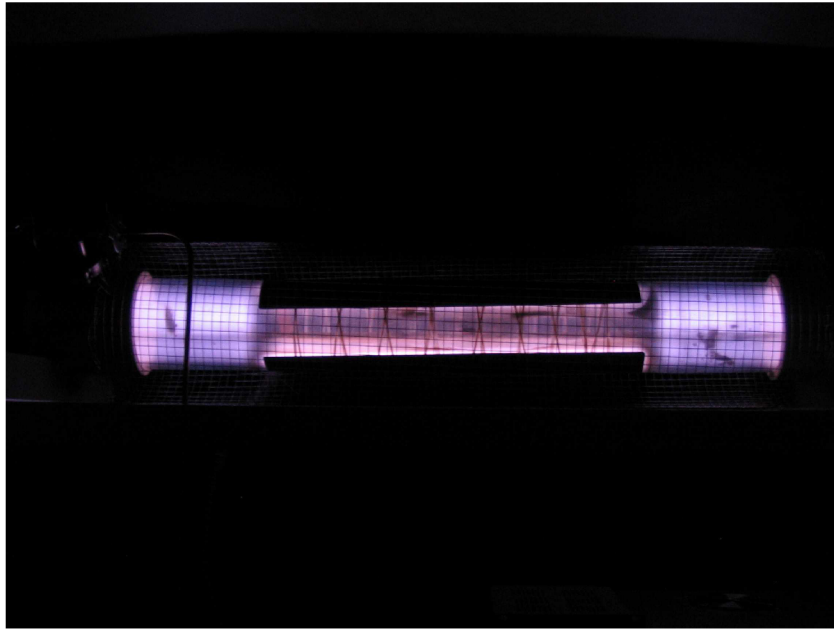
*Obr.18 Vzorek mosazi po korodování v amoniaku*



*Obr.19 Vzorek 3 (HCl, 150 W) po plazmochemickém ošetření*



*Obr.20 Vzorek 7 (NH<sub>3</sub>, 150 W) po plazmochemickém ošetření*



*Obr.21 Reaktor v průběhu plazmochemického ošetření*