



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 BRONZU POMOCÍ VODÍKOVÉHO PLAZMATU

REDUCTION OF BRONZE CORROSIVE LAYERS USING HYDROGEN PLASMA

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

Bc. PETRA FOJTÍKOVÁ

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-DIP0464/2010</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	<b>Bc. Petra Fojtíková</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 bronzu pomocí vodíkového plazmatu

### Zadání diplomové práce:

Bronz a jeho korozní produkty

Příprava modelových korodovaných vzorků bronzu

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. Petra Fojtíková  
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 zaměřuje na plazmochemickou redukci modelových korozních vrstev připravených na bronzových vzorcích.

Bronz byl hlavním materiálem pro výrobu předmětů v tzv. době bronzové. Nejprve byl velmi vzácný, a proto se používal pouze pro výrobu šperků a dalších ozdobných předmětů. Teprve později se z bronzu začaly vyrábět předměty denní potřeby a zbraně. Tyto předměty jsou nacházeny a je nutné je restaurovat a zachovat tak kulturní dědictví pro příští generace. K tomu přispívá výzkum a optimalizace podmínek plazmochemické redukce modelových korozních vrstev bronzových vzorků.

Pro vytvoření definovaného povrchu byla použita metalografická bruska, nejprve s brusným papírem P 280, poté byl papír otočen o 90° a následně byl použit papír P 600. Tím bylo zajištěno sjednocení drsnosti povrchu celého bronzového vzorku, což je důležité pro zajištění stejných podmínek koroze. Obroušené vzorky byly omyty ethanolem a usušeny proudem horkého vzduchu. Aby se zamezilo styku s okolní atmosférou a následným zahájením koroze, byly vzorky uloženy do uzavíratelných polyethylenových sáčků.

Následovala příprava modelových korozních vrstev. Jako korozní prostředí byla vybrána kyselina chlorovodíková a kyselina sírová. Petriho miska, umístěná na dně exsikatoru, obsahovala vždy 20 ml dané kyseliny. Vzorky byly uloženy na keramický rošt nad miskou a zde korodovaly (v parách kyseliny chlorovodíkové 34 dnů a v parách kyseliny sírové 27 dnů).

Zkorodované vzorky byly ošetřeny v nízkotlakém vodíkovém plazmatu, které bylo buzeno RF generátorem. Vzorky byly vloženy do křemenného válcového reaktoru (délka 90 cm, vnitřní průměr 9,5 cm) s vně umístěnými měděnými elektrodami. Tlak v reaktoru se během experimentu pohyboval kolem 160 Pa, při průtoku vodíku 50 sccm. Ošetření trvalo vždy 90 minut a byl zvolen kontinuální nebo pulzní režim (se střídou 25%, 50% nebo 75%) a výkon 50-300 W.

Průběh plazmochemického ošetření byl monitorován optickou emisní spektroskopií OH radikálů s použitím spektrometru Ocean Optics HR4000. Integrální intenzita OH radikálu je úměrná odstranění korozní vrstvy. Na základě OH rotační čáry byla spočítána rotační teplota plazmatu. Teplota vzorku během experimentu byla měřena termočlánkem vloženým do nezkorodovaného vzorku.

Úspěšnost redukce korozní vrstvy je podmíněna vznikem maxima relativní intenzity OH radikálů a následným postupným poklesem. U vzorků, které korodovaly v parách kyseliny sírové a byly ošetřeny v pulzním režimu se střídou 25 % a nebo dodávaným výkonem 50 W, nebylo požadované maximum zaznamenáno. Zbývající vzorky maximum sice vytvořily, ale redukované korozní produkty byly velmi soudržné.

Maximum relativní intenzity OH radikálů bylo pozorováno u všech vzorků jejichž modelové korozní vrstvy byly vytvořeny v parách kyseliny chlorovodíkové. Ale zde je problém s teplotou vzorku během experimentu. Vzorky, u kterých korozní vrstvy po redukci samovolně odpadávaly, vytvářely vrstvu deponovaného cínu. Tento jev vzniká při vyšších teplotách vzorku během experimentu a také při vyšších hodnotách dodávané energie.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Bronz, koroze, vodíkové plazma, optická emisní spektroskopie, elektronová mikroskopie.

## **ABSTRACT**

This diploma thesis is focused to the plasma chemical reduction of model corrosion layers prepared on bronze samples.

Bronze was the main material for production of the subjects in Bronze Age. First, it was very rare, and therefore was used only for making jewellery and other decorative subjects. Later, the objects of daily use and weapons were produced of bronze. These objects are found and it is necessary to restore him and preserve the cultural heritage for future generations. The research and the optimization of plasmochemical reduction of model corrosion layers on bronze samples contributes to this.

A metallographic grinder was used to create a defined surface, first with the sandpaper P 280 and then after sample 90 degree rotation with the sandpaper P 600. This ensured uniform surface at all bronze samples that is necessary to provide the same corrosion conditions. The grinded samples were washed by ethanol and dried by hot air stream. To prevent contact with the surrounding atmosphere and successive initiation of corrosion, the samples were stored in lockable polyethylene bags.

This step was followed by the preparation of model corrosion layers. Hydrochloric and sulfuric acids were chosen as corrosive environments. Petri dish containing 20 ml of the selected acid was placed at the bottom of the desiccator. Samples were placed to the ceramic grate, over the dish, and they were corroded (in vapours of hydrochloric acid for 34 days and in vapours of sulfuric acid for 27 days).

The corroded samples were treated using low-pressure hydrogen plasma excited by RF generator. Treatment of samples was carried out in quartz cylindrical reactor (length of 90 cm, inner diameter 9.5 cm) with copper electrodes placed outside. The pressure in the reactor was ranged around 160 Pa at hydrogen flow rate of 50 sccm during the experiments. The continuous and pulse modes (duty cycle of 25%, 50% or 75%) at peak power of 50–300 watts were used for the treatment of 90 minutes duration.

The plasma treatment was monitored by optical emission spectroscopy of OH radical using compact Ocean Optics HR4000 spectrometer. Its integral intensity is proportional to the corrosion layer removal. The rotational temperatures of plasma were calculated using selected OH rotational lines, too. The sample temperature during the treatment was measured by thermocouple installed inside the additional non-corroded samples.

The reduction of corrosion layer is successful when the maximum of relative intensity of OH radicals is produced and follow gradual decline. The samples which corroded in vapours of sulphuric acid and were treated in pulse modes with duty cycle of 25 % or with delivered power of 50 W has produced no maximum. To the remain samples the maximum although were observed, but reduced corrosion products on the surface were very cohesive.

The maximum of relative intensity of OH radicals was observed at all samples corroded in vapours of hydrochloric acid. But there is problem with temperature of sample during experiment. The samples which layer of corrosion product was after experiment incoherent produced the layer of deposit tin. This effect formation at a higher temperature of sample during experiment and therefore with greater deliver energy.

## **KEYWORDS**

Bronze, corrosion, hydrogen plasma, optical emission spectroscopy, electron microscopy.

FOJTÍKOVÁ, P. *Redukce korozních vrstev na bronzu pomocí vodíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 52 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 tomhle místě bych chtěla především poděkovat vedoucímu své diplomové práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, PhD. za vedení, cenné rady a ochotnou spolupráci při řešení problémů, Ing. Věře Sázavské za praktické rady a odbornou pomoc při měření.*

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>8</b>
2.1	Bronz.....	8
2.1.1	Historie.....	8
2.1.2	Použití.....	8
2.1.3	Druhy bronzu.....	8
2.2	Koroze.....	9
2.2.1	Podle mechanismů, kterými vznikají korozní produkty.....	9
2.2.2	Podle prostředí, ve kterém dochází k tvorbě korozních produktů.....	9
2.2.3	Podle druhu korozního napadení.....	10
2.2.4	Koroze bronzu.....	11
2.3	Plazma.....	14
2.3.1	Historie.....	15
2.3.2	Výskyt.....	15
2.3.3	Druhy plazmatu.....	15
2.3.4	Vlastnosti.....	16
2.3.5	Vznik.....	16
2.4	Optická emisní spektroskopie.....	17
2.4.1	Intenzita spektrální čáry.....	18
2.4.2	Stanovení rotační teploty.....	19
2.5	Elektronová mikroskopie.....	20
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>21</b>
3.1	Příprava vzorků.....	21
3.2	Korodování vzorků.....	21
3.3	Aparatura.....	22
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY</b> .....	<b>25</b>
4.1	Materiálová charakterizace použitého bronzu.....	25
4.2	Série korodující v parách kyseliny sírové.....	26
4.2.1	Výkon 50 W.....	27
4.2.2	Výkon 100 W.....	29
4.2.3	Výkon 200 W.....	31
4.2.4	Výkon 300 W.....	33
4.3	Série korodující v parách kyseliny chlorovodíkové.....	35
4.3.1	Výkon 50 W.....	36
4.3.2	Výkon 100 W.....	38
4.3.3	Výkon 200 W.....	40
4.3.4	Výkon 300 W.....	42
4.4	SEM, EDX.....	44
4.4.1	Zkorodovaný vzorek C12.....	44
4.4.2	Zkorodovaný a plazmochemicky ošetřený vzorek C12.....	45
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>46</b>
<b>6</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ</b> .....	<b>48</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURA</b> .....	<b>49</b>
<b>8</b>	<b>PŘÍLOHY</b> .....	<b>51</b>

# 1 ÚVOD

Evropa, Asie, severní oblasti Afriky a Jižní Amerika. Ve všech těchto částech světa se projevil vliv tzv. doby bronzové (u nás datována 2000 - 1000 př. n. l.). Charakteristickým rysem bylo používání bronzu pro výrobu zbraní, nástrojů, šperků a ozdob. Každý bronzový předmět vypovídá něco o kultuře, zvycích a lidech, kteří v této době žili. A právě proto je nezbytné tyto předměty, nazývejme je archeologické artefakty, zkoumat.

Každý nalezený předmět je originál a také způsob, jakým docházelo ke změně složení a struktury jeho povrchu, respektive celého objemu, je jedinečný. Proto jsou kladeny velké požadavky na to, aby byla vyvinuta neinvazivní metoda, kterou by bylo možné korozní produkty odstranit a zároveň zachovat původní tvar předmětu.

V 80. letech minulého století se začala rozvíjet metoda plazmochemické redukce pomocí vodíkového plazmatu za sníženého tlaku. Jako první metodu použila skupina kolem Danielse k redukci korozních produktů stříbra a odstraňování organických nečistot z papíru. Pracovali v reaktoru ze skla, ve kterém generovali plazma mezi dvěma paralelními elektrodami. Tlak se pohyboval v rozmezí 6-30 Pa a pracovní teplota v reaktoru činila 150 °C. V roce 1980 vyvinul prof. Vepřek technologii pro ošetřování železných artefaktů. Reaktor z Pyrenového skla měl válcový tvar (délka 150 cm a průměr 40 cm) a dvě vnější elektrody. Byl používán nízkotlaký výboj (60-130 Pa) a pracovní teplota se pohybovala kolem 500 °C [1].

Dosud však nebyly podrobně popsány procesy v plazmatu probíhající a nebyly plně optimalizovány podmínky, které by zajistily požadované odstranění nežádoucích korozních vrstev. Nejvíce prozkoumané jsou procesy na železných artefaktech. Dalšími kovy, u nichž dochází k výzkumu, jsou stříbro a měď, ze slitin pak mosaz a bronz.

A právě optimalizací podmínek ošetřování bronzových předmětů se zabývá tato diplomová práce. Protože je z hlediska ochrany kulturního dědictví nemožné provádět pokusy a výzkum na skutečných archeologických nálezích, byly použity kvádry z bronzu, na kterých byly vytvořeny modelové korozní vrstvy. Při plazmochemické redukci je pak velmi důležité sledovat teplotu během experimentu, protože při vyšších teplotách dochází k odstraňování cínu ze slitiny.

Za účelem ochrany kulturního dědictví a rozvoje výzkumu dnes existuje *Program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI)*, jehož poskytovatelem je Ministerstvo kultury ČR. Hlavním cílem programu NAKI je přispět k tomu, aby veřejné prostředky investované do aplikovaného výzkumu a vývoje v oblasti národní a kulturní identity přinášely konkrétní ekonomický či jiný společenský přínos z jejich realizace [2].

V rámci programu NAKI vznikl projekt *Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů* (doba řešení projektu: 1.2.2011-31.12.2015). Výsledky této diplomové práce budou zahrnuty do tohoto projektu.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Bronz

Slitiny mědi můžeme rozdělit do dvou základních skupin: mosazi a bronzů. Mosazi jsou slitiny, kde je hlavním legujícím prvkem zinek [3]. Slitiny mědi, kde je hlavním legujícím prvkem cín, jsou nazývány bronzů [4]. Je-li součet obsahu mědi a obsahu cínu větší než 99,3 %, pak slitinu nazýváme cínovým bronzem [5]. Dřívější název pro bronz je spěš [6].



Obr. 1 Bronz

#### 2.1.1 Historie

Historie výroby a zpracování bronzů je neodmyslitelně spjata s tzv. dobou bronzovou (na našem území datována 2000 – 1000 př. n. l.). Bronz nahradil doposud využívanou měď, a to kvůli lepší pevnosti a odolnosti. Zpočátku byl bronz vzácný a používal se na výrobu šperků a reprezentativních předmětů, především dyk. Později se výroba rozšířila na zbraně (kopí, hroty, nože atd. ) a předměty denní potřeby. Nedostatek surovinových zdrojů, tzv. surovinová krize, způsobil přechod k železu a tím i konec doby bronzové [7]. V průběhu doby bronzové lidé vyrobili množství nejrůznějších předmětů, které vypovídají o jejich zvycích, kultuře a schopnostech. Tyto artefakty jsou v současnosti předmětem zkoumání archeologů po celém světě.

#### 2.1.2 Použití

Bronzů se zpracovávají tvářením (obsah cínu do 8 %) i odléváním (obsah cínu nad 8 %). V technické praxi převažují bronzů s obsahem cínu do 12 % [3].

Tvářené bronzů jsou lepší než mosaz a to kvůli pevnosti a korozní odolnosti. Používají se v elektrotechnice, chemickém průmyslu nebo na výrobu pružin. Dodávají se ve formě pásů, plátů nebo drátů. Častěji než tvářené bronzů se používají bronzů slévárenské (kryty čerpadel, ozubená kola, pouzdra ložisek atd.) [5].

Speciálními druhy jsou tzv. zvonovina (20 – 22 % cínu), zrcadlovina (30 – 33 % cínu) a dělovina (11 % cínu) [3, 5].

#### 2.1.3 Druhy bronzů

Přidáním dalšího prvku ke slitině mědi a cínu vznikají různé druhy bronzů. Přidaný prvek ovlivní barvu i výsledné vlastnosti.



*Fosforový bronz:* Má červeno-zlatou barvu, která přirozeně přechází ve světle hnědou patinu. Fosfor zvyšuje tvrdost a zpomaluje opotřebení slitiny. Při odlévání zvyšuje roztékavost, a tím přispívá k větší kvalitě odlitků [8].

*Olovený bronz:* Je zeleno-hnědý, ale dá se dobře vyleštit do zlaté barvy. Do slitiny se olovo (až 30 %) přidává kvůli zlepšení kluzných vlastností [8]. Používá se při výrobě ložisek, která musí vydržet dlouhodobé posuvné akce [3, 4].

*Hliníkový bronz:* Má výbornou korozní odolnost a dobré třecí vlastnosti. Díky tomu, že nejiskří, se používá ve výbušném prostředí. Kromě hliníku může obsahovat železo, nikl nebo mangan [3].

*Beryliový bronz:* Jedná se o výborný pružinový materiál. Obsah berylia je až 2 %. Problémem je ale jeho toxicita [3].

## 2.2 Koroze

Ve styku s okolním prostředím podléhají téměř všechny materiály, kterých člověk používá k výrobě svých potřeb, více nebo méně rychlému rozrušování. Toto rozrušování je způsobováno jednak chemickým vlivem prostředí na materiál, jednak vlivy fyzikálními nebo biologickými. Korozi tedy můžeme definovat jako znehodnocení materiálu způsobené chemickým nebo fyzikálním působením prostředí [9].

### 2.2.1 Podle mechanismů, kterými vznikají korozní produkty

*Koroze fyzikální:* Mezi tyto děje řadíme takové, při kterých je materiál vystaven různým silám a tlakům (vnější i vnitřní), díky tomu dochází k poškození fyzikální struktury. Vznik těchto sil je nejčastěji spojen se změnami teplot, působením vlhkosti a vodných roztoků solí, mechanickými vibracemi a abrazí povrchu [10].

*Koroze chemická:* Za děje vedoucí k tomuto druhu koroze můžeme považovat ty, při nichž se mění chemické složení materiálu reakcí s okolím (nečistoty z atmosféry, z vody, metabolické produkty organismů apod.). Probíhá v elektricky nevodivém prostředí. Výsledkem je zpravidla změna barvy, objemu nebo rozpustnosti [10, 11].

*Koroze elektrochemická:* Probíhá v elektricky vodivém prostředí – v elektrolytu, který může být ve vodě, v půdě nebo ve vlhké atmosféře [12].

*Koroze biologická:* Je označovaná také jako biokoroze, zahrnuje korozní jevy vyvolané nebo podmíněné živými organismy. Působení se v praxi projevuje jako fyzikální (vznikem tlaků, které působí na materiál) nebo chemická (chemická přeměna některé ze složek koroze [10]).

### 2.2.2 Podle prostředí, ve kterém dochází k tvorbě korozních produktů

*Koroze atmosférická:* Je řazena mezi elektrochemické druhy a to proto, že k ní dochází na povrchu kovů, na nichž vzniká vrstvička elektrolytu. Při běžné elektrochemické korozi je kov ponořen do většího množství agresivního elektrolytu, ale v případě atmosférické koroze probíhají degradující procesy jen v tenké povrchové vrstvičce (5 – 150  $\mu\text{m}$ ). Malý objem elektrolytu způsobuje rychlé nasycování korozními zplodinami, což samotnou korozi zpomaluje [9]. Interakce suchého vzduchu s kovy je za běžných teplot zanedbatelná, tudíž je při atmosférické korozi nezbytná vlhkost. Dostatečný objem elektrolytu vzniká na povrchu kovu při tzv. nadkritické vlhkosti. To odpovídá stavu, kdy je relativní vlhkost vzduchu větší než kritická hodnota 60 – 80 %. Při nižších hodnotách je korozní rychlost malá [13].

*Koroze vodní:* Pouze velmi zřídka se můžeme setkat s působením čisté vody. Ve vodě bývají rozpuštěny plyny, kyseliny, zásady, soli a jiné příměsi. Kromě těchto látek se mohou uplatnit další činitelé jako např. biologická činnost, teplota, pH nebo proudění. Nejčastěji dochází k rovnoměrnému nebo důlkovému napadení (viz dále) [9]. Nejdůležitější je obsah kyslíku, který je stimulatorem koroze, ale zároveň se podílí na tvorbě ochranných vrstev, je-li jeho obsah dostatečný [13].

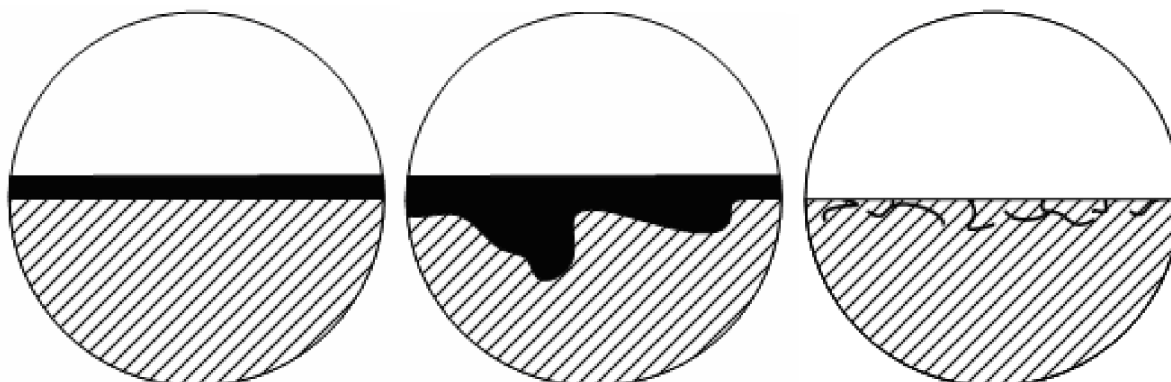
*Koroze půdní:* Jedná se o nejsložitější druh koroze v přírodních podmínkách, a to díky mnohotvárnosti vlastností půdy, změnám klimatickým i biologickým nebo lidské činnosti. Půdní koroze je považována za samostatnou oblast, ačkoliv jde o korozi ve vodě různého složení. Půda je složena ze tří složek: plynné, kapalné a tuhé. Plynná fáze se liší od složení ovzduší a to nižším obsahem kyslíku a vyšším obsahem dusíku a oxidu uhličitého. Tato fáze se významně na korozních procesech nepodílí. Vlastním korozním prostředím je kapalná fáze. Působení půdy na kov není nejnebezpečnější při jejím úplném zavlážení, ale při obsahu vlhkosti v rozmezí 20 – 30 %. Je to dáno dosažením optimálního poměru mezi urychlujícím (udělení potřebné elektrické vodivosti půdě) a zpomalujícím vlivem (zpomalování prostupu kyslíku půdou při zaplňování pórů vodou) [9]. Tuhá fáze rozhoduje o propustnosti. Propustné půdy jsou méně agresivní než ty, které vodu vážou. Většina poruch korozního charakteru se projevuje v půdním prostředí důlkovou nebo nerovnoměrnou korozí (viz dále) [13].

### 2.2.3 Podle druhu korozního napadení

*Koroze rovnoměrná:* Obecně lze korozní napadení považovat za rovnoměrné, když na jakémkoliv místě povrchu ubude za stejnou dobu stejné množství kovu. Toto je ovšem zjednodušená definice [14]. Korozní děj začíná probíhat nejprve na zvláště aktivních místech. Aktivita těchto míst je určena korozními podmínkami a jejich počet (hustota) je závislý na reaktivitě kovu a prostředí za daných podmínek. Při velké vzájemné aktivitě je počet aktivních míst značný a koroze se jeví jako rovnoměrná [9]. Tento druh korozního napadení lze poměrně přesně odhadnout [14].

*Koroze nerovnoměrná:* Napadení zasahuje buď jen část povrchu nebo celý povrch, ale v tomto případě je hloubka korozního napadení v některých místech podstatně větší než v jiných [9].

*Koroze nitková:* Napadení, které neproniká do hloubky, ale sleduje původní povrch kovu. Podle charakteristického tvaru se nazývá nitkové. Vzniká při proniknutí korozního prostředí ke kovu ojedinelým pórem v povrchu [9].

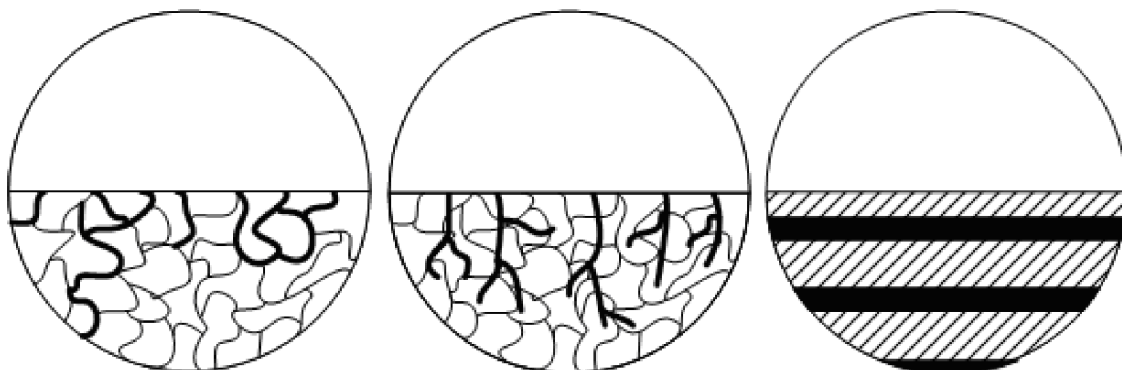


**Obř. 2** Koroze rovnoměrná (vlevo), nerovnoměrná (uprostřed) a nitková (vpravo)

*Koroze mezikrystalová:* Koroze může probíhat na hranicích všech nebo jen některých zrn. Způsobuje snížení obsahu složky slitiny v jejich blízkosti. Projevem je zhoršení soudržnosti zrn a tím i mechanických vlastností. Dá se odhalit pomocí mikroskopů [9, 14].

*Koroze transkrystalová:* Probíhá pomaleji než předešlý druh koroze. Vzniká síť značně rozvětvených trhlinek, která prochází jednotlivými zrny. Trhlinky jsou vytvářeny vnitřním pnutím a agresivitou korozního prostředí [9].

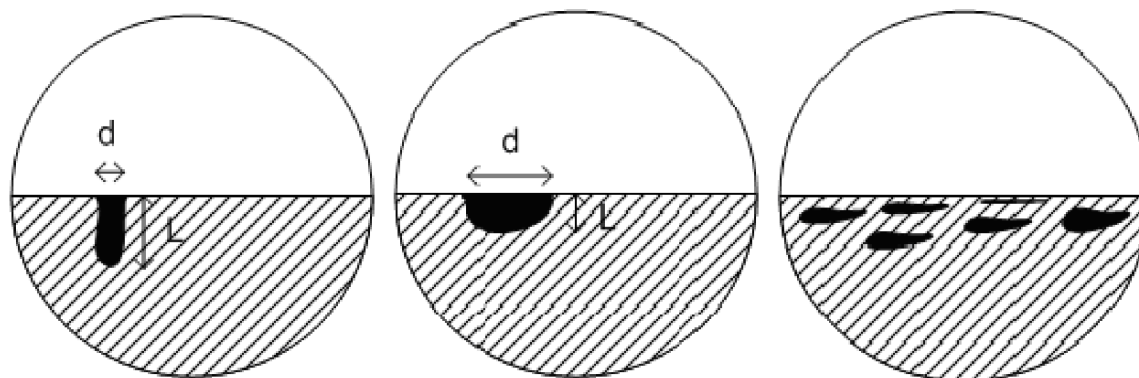
*Koroze selektivní:* Tímto typem koroze se projevují dvou a vícefázové slitiny, kdy koroze probíhá pouze na jedné z fází. Tvar je závislý na rozložení korodující fáze [9]. Příkladem je odzinkování mosazi, kdy zinek jako méně ušlechtilý kov je více náchylný ke korozi [14].



**Obr. 3** Koroze mezikrystalová (vlevo), transkrystalová (uprostřed) a selektivní (vpravo)

*Koroze bodová a důlková:* Vzniká místním zvýšením aktivity povrchu kovu nebo korozních zplodin. Zasahuje jen malou část povrchu, ale napadení proniká do značné hloubky, což v konečném důsledku způsobuje proděravění a tím i znehodnocení materiálu [9].

*Koroze podpovrchová:* Při tomto druhu koroze je vnitřek kovu rozsáhleji napaden než jeho povrch. Napadení je metalograficky zjištěné na kolmém řezu. Korozní pásmo nemusí být spojeno s povrchem [9].



**Obr. 4** Koroze bodová (vlevo), důlková (uprostřed) a podpovrchová (vpravo)

#### 2.2.4 Koroze bronzu

Základní složkou bronzu je měď a při korozi vzniklé sloučeniny mědi. Koroze bronzu je v důsledku toho často zaměňována za korozi čisté mědi. Sloučeniny vzniklé na povrchu bronzu jsou souhrnně označovány jako patina. Z estetického hlediska je patina vyžadována pro svou zelenou barvu.

Obecně je povrchová korozní vrstva bronzových slitin tvořena měďnatou solí pokrývající červenou vrstvu oxidu měďného. V závislosti na druhu korozního prostředí můžeme pozorovat tyto měďnaté soli: malachit (korozním prostředím je půda), brochantit (korozním prostředím je atmosféra) a atakamit (korozním prostředím je mořská voda). Cín se selektivně rozpouští do okolí.

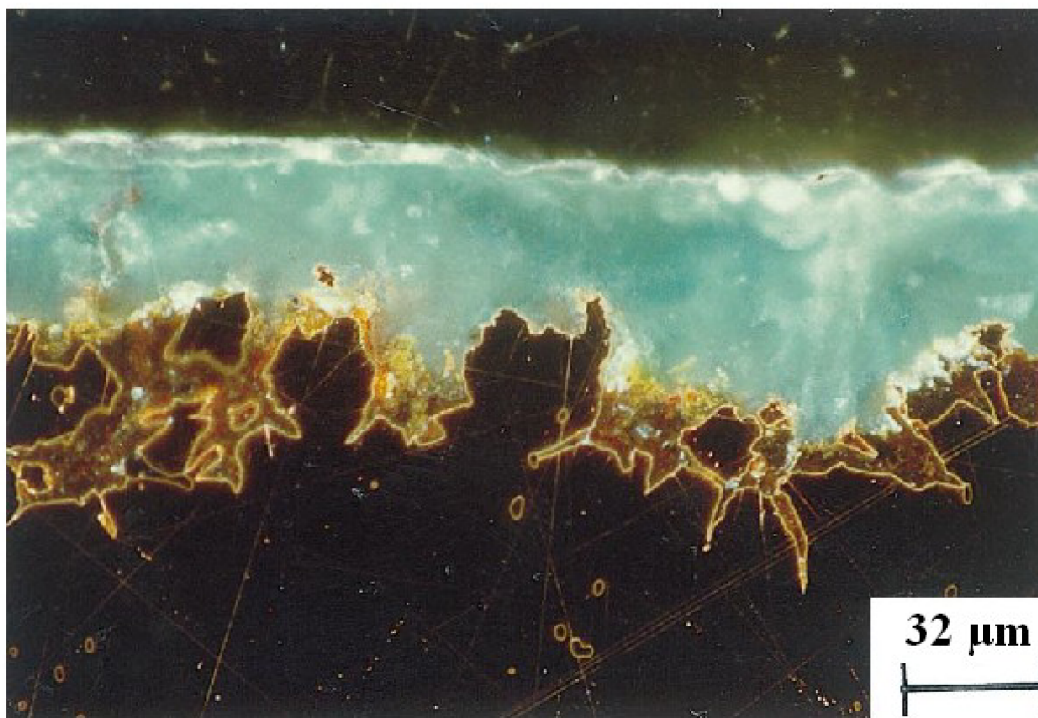
Ale objevily se i případy, kdy se v korozních vrstvách objevily sloučeniny cínu. Tyto neobvyklé případy byly nejdříve pozorovány u bronzů s velkým obsahem cínu, ale později také u bronzů s nižším obsahem cínu pocházejícím z různých prostředí (půda, moře atd.).

Oba druhy patin mohou existovat na jednom artefaktu.

Korozní povrchy lze rozřadit do dvou základních korozních vzorů podle toho, zda na nich lze pozorovat původní povrch nebo ne.

#### 2.2.4.1 Korozní Typ I – rovný povrch.

Povrchové vrstvy mají ochranný charakter a původní tvar artefaktu zůstává nedotčený. Barva může přecházet z různých odstínů modré, zelené až po šedou. Pro estetický a příjemný vzhled bývá tento typ v literatuře nazýván „ušlechtilá patina“.



Obr. 5 Typ I příčný řez, snímek z optického mikroskopu na tmavém pozadí [15]

Struktura je dvouvrstvá (schématické znázornění na Obr. 43 v příloze). Vnější vrstva, tlustá 5 – 50  $\mu\text{m}$ , je typická malým obsahem mědi (méně než v objemu slitiny) a vysokým obsahem cínu (stejně jako v objemu slitiny). Jsou zde obsaženy také prvky z korozního prostředí (O, Si, P, Ca, Cl, Fe).

Vnitřní vrstva je nepravidelného tvaru a tloušťky, charakteristická nižším obsahem mědi než ve slitině (ale vyšším než ve vnitřní vrstvě) a přítomností kyslíku. Někdy tuto vrstvu nelze pozorovat.

#### 2.2.4.2 Korozní Typ II – drsný povrch.

Povrchové vrstvy mají velmi nepravidelný tvar a díky ztrátám materiálu nelze pozorovat původní povrch. Barva může být červená, hnědá nebo zelená.

Struktura je trojvrstvá (schématické znázornění na Obr. 44 v příloze). Vnější zelená vrstva je složena s alkalických sloučenin mědi (malachit, paratakamit, atakamit), hydroxysilikátů nebo hydroxyfosfátů.



Obr. 6 Typ II příčný řez, snímek z optického mikroskopu na tmavém pozadí [15]

Prostřední červená vrstva obsahuje oxid měďný a značné množství chloridových iontů. Vyšší množství chloridových iontů je u hranice s vnitřní vrstvou.

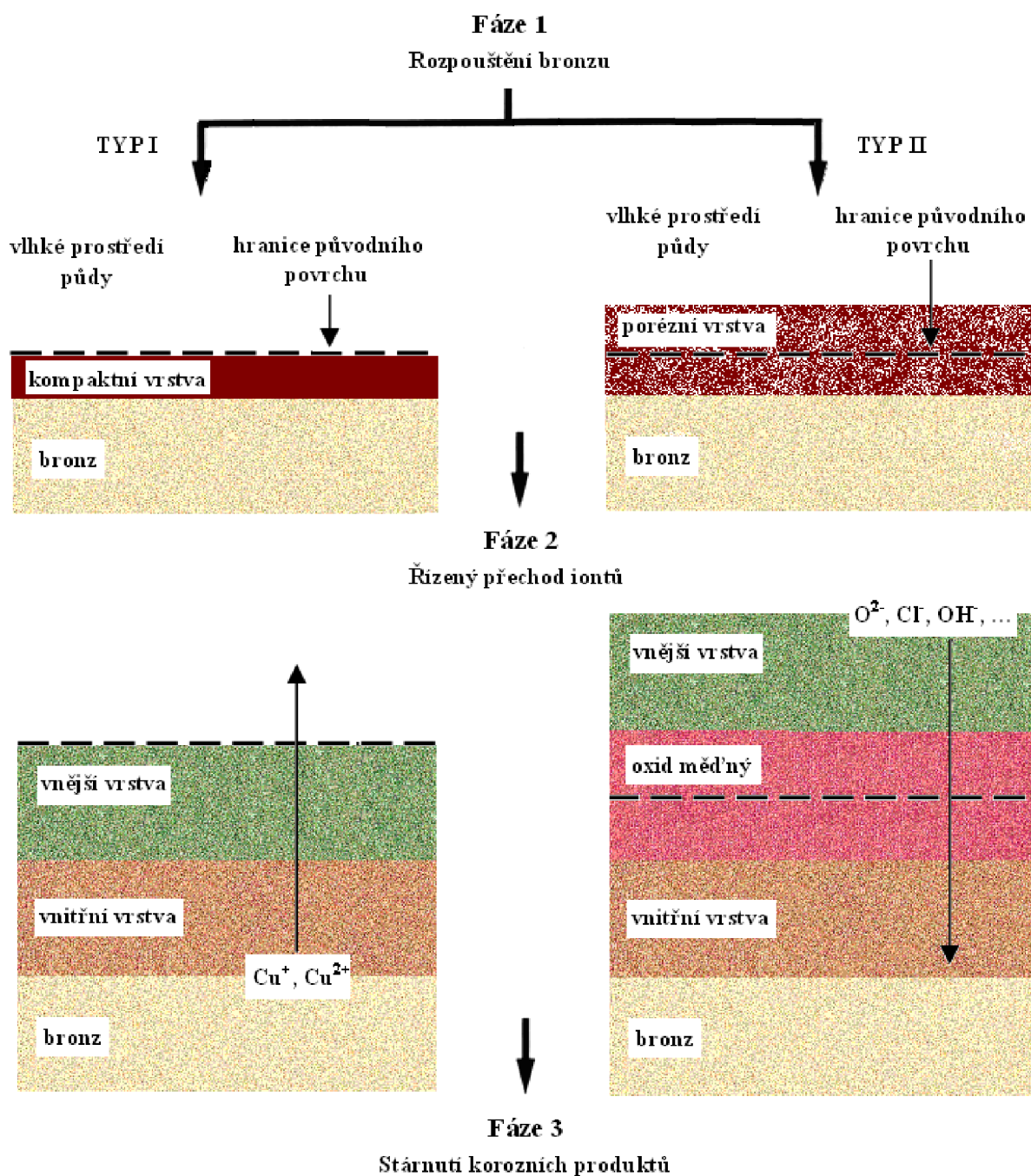
Vnitřní vrstva je charakteristická přítomností malého množství mědi a větším obsahem cínu než je ve slitině. Přítomné jsou také prvky z půdy, jako např. kyslík nebo chlor.

Mechanismy tvorby korozních vrstev na bronzu lze rozdělit do tří fází (viz Obr.7).

*Fáze 1:* V první fázi dochází ke rozpouštění bronzu a k vytvoření pasivovaných nebo nepasivovaných vrstev. Pasivované vrstvy jsou charakteristické pro Typ I a způsobují zastavení růstu korozních produktů. Také ovlivňují korozní rychlost, která je nízká. Dochází k oxidaci, tvorbě nerozpustných sloučenin cínu a k selektivnímu rozpouštění mědi. Naproti tomu u Typu II se vytváří nepasivované porézní vrstvy, které mají za následek vysokou korozní rychlost. Tyto vrstvy vznikají vysrážením měďných/měďnatých sloučenin.

*Fáze 2:* V této fázi rostou korozní vrstvy a dochází k transportu aniontů a kationtů. Kationtová difúze se projevuje u Typu I a má za následek selektivní rozpouštění mědi. U Typu II dochází k aniontové difúzi a tím k růstu porézní vrstvy měďných/měďnatých sloučenin. Výsledkem je ustálený stav a tedy ukončení korozních procesů.

*Fáze 3:* V předchozích dvou fázích došlo ke vzniku a nárůstu korozních produktů. Nyní dochází ke jejich stárnutí, což má za následek např. přeměnu měďných sloučenin na měďnaté, vznik trhlin nebo lokální koroze a postupnou přeměnu Typu I na Typ II [15].



Obr. 7 Schématický model růstu korozních produktů na bronzu [15]

### 2.3 Plazma

V českém jazyce lze pojmem plazma popsat dva druhy různých substancí. Jako první tento termín zavedl J. E. Purkyně (1787-1869). Jednalo se o ženský rod (ta plazma), který popisoval krevní tekutinu [16]. Až v roce 1927 použil I. Langmuir (1881-1957) střední rod (to plazma) ve spojitosti s ionizovaným plynem [17].

Plazma, neboli čtvrté skupenství hmoty, je definováno jako kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. Jedná se tedy o soubor neutrálních částic, volných elektronů a kladných i záporných iontů. Počet kladných i záporných nábojů je stejný, a proto se plazma navenek jeví jako neutrální. Kolektivním chováním je myšlen vztah vůči

vnějšímu elektromagnetickému poli. Pohybují-li se záporné částice jedním směrem, pak se kladné částice pohybují směrem opačným [18].

### 2.3.1 Historie

Využití plazmatu je staré jako lidstvo samo. Plazma lze totiž nalézt v plameni a využití ohně je tedy první praktickou aplikací plazmatu v lidské společnosti. S plazmatem je však spojena ještě mnohem dřívější historie: řídký mrak, z něhož vznikla před pěti miliardami let naše Sluneční soustava, byl plazmatem ohromných rozměrů. Postupně docházelo ke smršťování a vytvoření planet a Slunce [19].

### 2.3.2 Výskyt

Setkat se s plazmatem není v dnešní době vůbec žádný problém. V podstatě lze pozorovat dva druhy plazmatu: uměle vytvořené nebo přírodní. Uměle vytvořené plazma můžeme najít v laboratořích, výrobních podnicích (úprava netkaných textilií, sterilizace lékařských pomůcek, depozice tenkých vrstev, plazmová polymerace) nebo obchodech (plazmové displeje, osvětlovací technika, reklamní poutače).

Taktéž se plazma vyskytuje v přírodě, a to ve formě blesků, plamenů, polární záře atd. Největší množství plazmatu obklopuje naši Zemi, protože 99 % veškeré hmoty ve vesmíru přirozeně existuje právě ve formě plazmatu (hvězdy, mlhoviny, prachové plazma) [20].



Obr. 8 Blesk

### 2.3.3 Druhy plazmatu

*Slabě ionizované* je plazma, ve kterém je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabité částice se tedy převážně srážejí s molekulami neutrálního plynu [19]. Jako *silně ionizované* plazma označujeme plazma, kde převládá koncentrace nabitých částic nad neutrálními částicemi a proto zde dominují vzájemné srážky nabitých částic [21].

S ohledem na střední energii částic v plazmatu lze rozlišit *vysokoteplotní a nízkoteplotní* plazma. Toto rozdělení má charakter konvence, protože neexistují fyzikální důvody, které by stanovili objektivní hranici. Za vysokoteplotní považujeme plazma, kde je střední energie

nabitých částic větší než 100 eV, čemuž odpovídá teplota  $10^6$  K. Příkladem je plazma používané v experimentech s řízenou termonukleární syntézou, vnitřní část Slunce nebo hvězd (astrofyzika). Jako nízkoteplotní pak označujeme plazma používané v plazmových technologiích a ve výbojích i přes fakt, že teplota elektronů často dosahuje hodnoty až  $10^5$  K.

Vysokoteplotní plazma je i silně ionizovaná, ale neznamená to, že nízkoteplotní plazma musí být slabě ionizovaná. Faktory, které rozhodují jsou teplota a ionizační energie molekul plynu. Při teplotách větších než  $10^5$  K je obvykle plazma silně ionizovaná. U plynů s malou ionizační energií může být plazma silně ionizovaná i při nižších teplotách [21].

U nízkoteplotního plazmatu musíme rozlišovat mezi *izotermickým* ( $T_e \sim T_i \sim T_N < 2 \cdot 10^4$  K) a *neizotermickým* plazmatem ( $T_i \sim T_N \sim 300$  K,  $T_i \ll T_e \leq 10^5$  K). U izotermického je teplota elektronů  $T_e$ , teplota iontů  $T_i$  a teplota neutrálních částic  $T_N$  stejná. Na rozdíl od neizotermického plazmatu, kde je totožná pouze teplota iontů a neutrálních částic, zatímco teplota elektronů je výrazně větší [22].

### 2.3.4 Vlastnosti

Kvazineutralita označuje přibližnou rovnost koncentrací kladně a záporně nabitých částic v oblasti plazmatu, ve které jsou všechny tři lineární rozměry podstatně větší než tzv. Debyeova délka  $h_D$  (charakteristická délka elektrostatického odstínění). Plazma se tudíž navenek jeví jako neutrální. V menším rozměru kvazineutralita neplatí. Debyeova délka je vyjádřena následujícím vztahem

$$h_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot k}{e^2 \cdot n_i} \cdot \frac{T_+ \cdot T_-}{T_+ + T_-}}, \quad (1)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua,  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $e$  je elementární náboj,  $n_i$  je koncentrace iontů,  $T_i$  je teplota iontů a  $T_e$  je teplota elektronů.

Počet párů nabitých částic v Debyeově kouli  $N_D$  (koule, která má poloměr rovnající se Debyeově délce) musí být větší nebo roven jedné. Je-li tato podmínka splněna, nazýváme plazma jako ideální (Debyeovo plazma). Je-li  $N_D < 1$ , pak je plazma označováno jako neideální [21].

Frekvence elektronových flukтуаčních oscilací plazmatu, tzv. plazmová frekvence  $\omega$  musí být podstatně větší než srážková frekvence  $\nu$  [16].

### 2.3.5 Vznik

Plazma může být generováno dvěma způsoby. První možností je zahřívání, ať již chemickou cestou (oxidací - hořením, termojadernou syntézou) nebo smršťováním objektu (gravitací nebo elektromagnetickým polem, je-li plynné prostředí vodivé). Druhým typem jsou elektrické výboje, kde dochází k interakci mezi nabitými částicemi s elektrickým polem. Nabitě částice získávají od pole stejnou energii, která je transformována do jejich kinetické energie. Částice jsou urychlovány různým způsobem. Ionty (těžké částice) jsou urychlovány méně, než lehké elektrony, které díky tomu mohou interagovat s ostatními částicemi v prostředí. Dochází ke srážkám, jejichž důsledkem jsou ionizace, excitace, disociace a tím i vznik velkého množství různých částic společně ve stejném objemu [18]. Přehled nejběžnějších reakcí v plazmatu je uveden v Tabulce 1.



**Tabulka 1** *Procesy probíhající v plazmatu [18]*

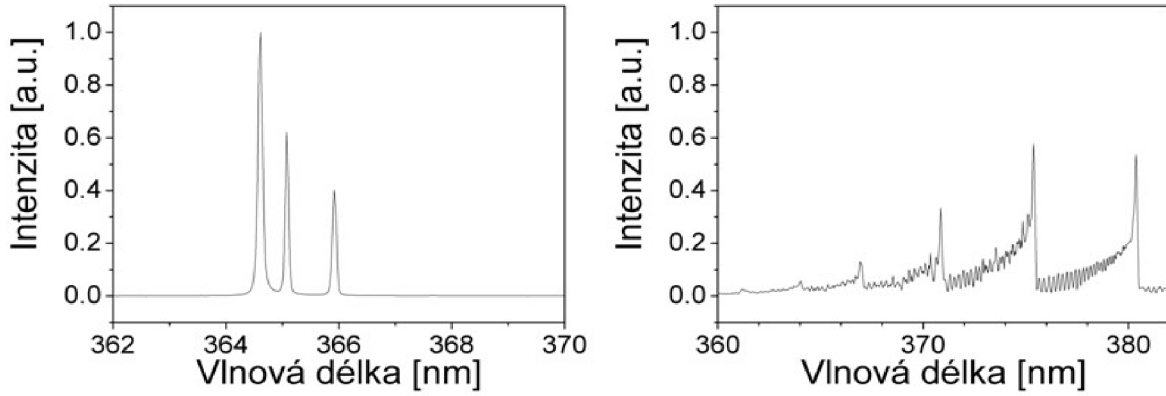
Srážky elektronů s těžkými částicemi		Srážky mezi těžkými částicemi	
$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$	excitace	$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní emise záření
$A^{*/m} \rightarrow A^+ + e^-$	spontánní ionizace	$AB + h\nu \rightarrow AB^*$	absorpce záření
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^-$	deexcitace srážkami	$AB^* \rightarrow AB$	spontánní deexcitace
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	indukovaná ionizace	$A^* + M \rightarrow A + M$	indukovaná deexcitace („quenching“)
$e^- + AB \rightarrow A^* + B + e^-$	disociace molekul	$AB^* \rightarrow A + B$	spontánní disociace
$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$	disociativní ionizace	$AB^* + h\nu \rightarrow A + B$	indukovaná disociace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky	$A + B \rightarrow AB^*$	rekombinace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^{**} + e^-$	postupná excitace	$A + B + M \rightarrow AB^* + M$	třítělesová rekombinace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^+ + 2e^-$	postupná ionizace	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	přenos excitační energie
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů	$A^* + B^* \rightarrow A + B^{**}$	„pooling“
$e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$	odnímání elektronů	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace		
$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$	disociativní rekombinace		
$e^- + A^+ + M \rightarrow A + M$	třítělesová rekombinace		

\* - excitovaný stav, m – metastabilní částice, M - libovolné těleso včetně stěny plazmového reaktoru

## 2.4 Optická emisní spektroskopie

Optická emisní spektroskopie patří mezi základní metody pro diagnostiku plazmatu. Na rozdíl od dalších metod (hmotnostní spektroskopie nebo sondová měření) neovlivňuje procesy v plazmatu. Další výhodou je univerzální použití pro všechny druhy plazmatu při různých podmínkách [23].

Jak už název napovídá, principem je analýza záření emitovaného samotným plazmatem. Zdrojem záření mohou být atomy nebo molekuly (ukázka spekter viz. Obr 9). Identifikace emisní čáry probíhá pomocí vlnové délky, při které je pozorována, a následným porovnáním s atlasem čar. Kromě složení můžeme stanovit i další veličiny: z atomového emisního spektra určíme teplotu neutrálního plynu, teplotu elektronů a koncentraci elektronů. Pomocí molekulového emisního spektra lze spočítat rotační a vibrační teplotu [18].



Obr. 9 Příklad emisních spekter, atomové (vlevo) a molekulové (vpravo) [S]

### 2.4.1 Intenzita spektrální čáry

Intenzita jednotlivé rotační čáry v molekulovém spektru je vyjádřena vztahem

$$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} = N_{n',v',J'} \cdot h \cdot c \cdot \nu \cdot A_{n'',v'',J''}^{n',v',J'} \quad (2)$$

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

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

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

Dále lze ještě rozepsat

$$\sum |R_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}|^2 = |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{v',v''}|^2 \cdot S_{J',J''} \quad (4)$$

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

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

$$N_{n',v',J'} = \frac{N}{Q} \cdot (2 - \delta_{0\Lambda'}) \cdot (2J' + 1) \cdot e^{-\frac{T_n + G_{v'} + F_{J'} hc}{kT}} \quad (5)$$

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

$$E_{ms} = T_e + hc\omega_c \left(v + \frac{1}{2}\right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + hc\omega_e x_e^2 \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots + E_v(J) \quad (6)$$

$$B_v(J) = \left(B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \gamma \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots\right) hcJ(J+1) - \left(D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots\right) hcJ(J+1)^2$$

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

Z výše provedeného rozboru je tedy vidět, že z intenzity spektrální čáry lze určit teplotu. V praxi rozlišujeme dva různé případy, a to teplotu rotační a teplotu vibrační, které odpovídají rozdělení rotačních, resp. vibračních stavů. V experimentu byla počítána pouze rotační teplota, proto si v dalším odstavci uvedeme princip jejího výpočtu. Výpočet vibrační teploty lze nalézt v literatuře [23].

## 2.4.2 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) rotační teplota často v podstatě odpovídá teplotě neutrálního plynu.

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

$$N(J) \sim e^{-\frac{F_J \cdot hc}{kT_R}} \quad (7)$$

Celkový počet molekul nabuzených do rotačního stavu  $J$  pak v prvním přiblížení ( $F_{J'} = BJ(J+1)$ ) bude

$$N(J) \sim N \cdot \frac{e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}}}{1 + 3e^{-\frac{2Bhc}{kT_R}} + 5e^{-\frac{6Bhc}{kT_R}} + \dots} = N \frac{hcb}{kT_R} \cdot e^{-\frac{BJ(J+1)hc}{kT_R}} \quad (8)$$

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

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

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

$$\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{S_{J',J''}} = -\frac{hcF_{J'}}{kT_R} + const. \quad (10)$$

Je vidět, že vyneseme-li tuto závislost do grafu jako funkci  $F_{J'}$ , měli bychom dostat přímkou (tzv. pyrometrická přímkou), z jejíž směrnice lze snadno určit rotační teplotu.

V praxi běžně užíváme nejjednodušší formu vyjádření faktoru  $S_{J',J''}$ , kdy používáme výraz pro Hundův typ  $b$  v případě singletového přechodu pro  $\Lambda = \Delta\Lambda = 0$ . V tomto případě  $S_{J',J''} = B_J'(J+1)$  pro R-větev a  $S_{J',J''} = B_v'J'$  pro P-větev. Hodnotu rotačního termu zpravidla aproximujeme pouze prvními členy. Nejčastěji se omezujeme na aproximaci  $F_{J'} = J'(J'+1)$ , která zpravidla dostačuje vzhledem k přesnosti spektroskopických měření. Pak tedy stačí ze změřených intenzit sestavit graf závislosti  $\ln \frac{I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}}{J'+1}$ , pro R-větev na  $J'(J'+1)$ . Směrnici této

závislosti označme  $K$ . Pak

$$T_R = -\frac{hcB'_v}{Kk}. \quad (11)$$

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, a nebo můžeme využít poznatku, že  $\sum_{J'} S_{J', J''} = 2J + 1$ . Pak lze psát:

$$\ln \sum \frac{I_{n'', v'', J''}^{n', v', J'}}{2J' + 1} = -\frac{hcF_{J'}}{kT_R} + konst. \quad (12)$$

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  $S_{J', J''}$ . V praxi se tento postup příliš často nepoužívá [23].

## 2.5 Elektronová mikroskopie

Základem elektronové mikroskopie je elektronový mikroskop, jehož vynálezem je německý fyzik E. A. F. Ruska (1906-1988). Od optického mikroskopu se liší tím, že využívá elektronů místo fotonů a optické čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými. Vlnové délky urychlených elektronů jsou o mnoho řádů menší než u fotonů viditelného světla. Proto má elektronový mikroskop mnohem vyšší rozlišovací schopnost a může tak dosáhnout vyššího zvětšení (až 1 000 000x) [24]. Nesporně velkou předností je velká hloubka ostrosti, o dva až tři řády vyšší než u optického mikroskopu [25].

Zdrojem elektronů je nejčastěji žhavené wolframové vlákno. Po dopadu elektronového svazku dochází k množství fyzikálních jevů, které jsou základem pro tvorbu různých typů signálů. Patří sem generace elektronů (odražených a sekundárních) a fotonů (charakteristické a brzdné rentgenové záření). Primární elektrony při dopadu na pevnou látku ztrácí pružnými srážkami malou část své energie. K tomu dochází hlavně při vzájemném působení mezi elektrony a jádry. Při těchto interakcích dochází k poměrně velkému odklonění drah elektronů. Když se tyto elektrony dostanou ze vzorku na povrch, tak jsou registrovány jako odražené elektrony. Nepružné srážky se slabě vázanými elektrony ve vnějším obalu atomu vyvolávají emisi elektronů. Tyto elektrony mají energii menší nebo rovnou 50 eV a nazýváme je sekundární elektrony. Nepružné srážky, při kterých dochází k velkým změnám energií primárních elektronů, nastávají hlavně při srážkách se silně vázanými elektrony. Tímto mechanismem vzniká charakteristické rentgenové záření. K výrazným změnám energie primárních elektronů dochází i při srážkách s jádry atomů. Zde se energie uvolňuje ve formě spojitého brzdného záření [25].

Metoda SEM (scanning elektron microscopy) je založena na detekci odražených a sekundárních elektronů. Dochází ke skenování povrchu vzorku linií po linii pomocí fokusovaného elektronového svazku za vysokého vakua. Vakuum je nezbytné pro přenos elektronů a jejich fokusaci. Elektrony jsou registrovány detektorem, který přenáší signál do počítače a následně ho transformuje na obraz. SEM analýza přináší informaci o tvaru povrchu [26].

Druhá metoda je EDX (energy dispersive x-ray spectrometries) založená na detekci rentgenového záření (brzdného a charakteristického). EDX metodou lze provést kvalitativní i kvantitativní analýzu [25].

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.6 Příprava vzorků

Jako vzorky, na kterých se vytvářely modelové korozní vrstvy, byly vybrány bronzové kvádry o rozměrech  $50 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  a hmotnosti cca 80 g (viz. Obr. 1). Protože před zahájením experimentu nebyly vzorky chráněny před okolní atmosférou a neměly definovanou drsnost povrchu, bylo je potřeba obrousit. K tomu byla použita metalografická bruska MTH Kompakt 1031 (Obr. 10). Během celého procesu byla přiváděna voda. Nejprve byl použit brusný papír P 280 (číslo udává počet brusných zrn na čtvereční palec). Poté byl vzorek otočen o  $90^\circ$  a proběhlo druhé broušení, tentokrát s brusným papírem P 600. Takto upravený vzorek byl omyt ethanolem a usušen proudem horkého vzduchu. Aby nedošlo k tvorbě korozních produktů vlivem okolní atmosféry, byly vzorky uloženy do polyethylenových sáčků s uzávěrem.



Obr. 10 Metalografická bruska MTH Kompakt 1031

### 2.7 Korodování vzorků

Ze vzorků s definovanou drsností povrchů byly vytvořeny dvě série. První série vzorků korodovala v parách kyseliny sírové (93%, Lachema Neratovice, 400350391) a druhá v parách kyseliny chlorovodíkové (35%, Lach-ner, s.r.o., 301360203). Korodování probíhalo v exsikátoru (Obr. 45 v příloze), do kterého byla umístěna Petriho miska s 20 ml kyseliny sírové, resp. chlorovodíkové. Na keramický rošt, umístěný nad Petriho miskou, byly položeny obroušené vzorky. Uzavřený exsikátor byl uložen na tmavé místo a průběžně bylo sledováno, zda probíhají korozní procesy. Série vzorků korodujících v parách kyseliny sírové byla po 27 dnech vytažena, druhá série vzorků zůstala v parách kyseliny chlorovodíkové po dobu

34 dnů. Po vyjmutí byly vzorky opět uloženy do polyetylenových uzavíratelných sáčků, ze kterých byly vyjmuty až před samotným ošetřením v plazmatu.

## 2.8 Aparatura

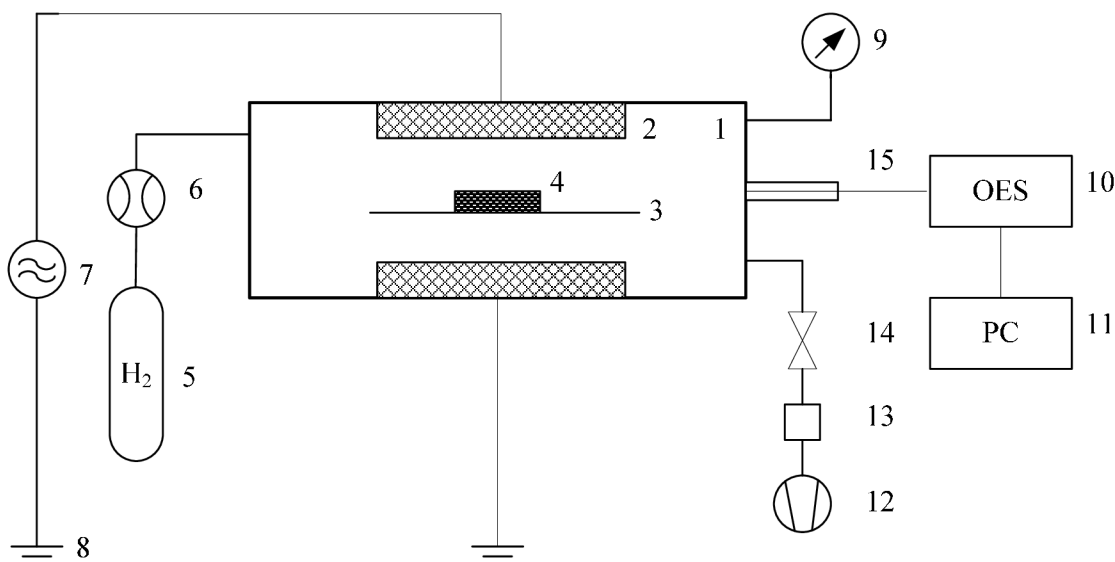
Na Obr. 11 je schématický náčrt aparatury pro redukci korozních vrstev pomocí nízkotlakého vodíkového plazmatu.

Samotné ošetřování zkorodovaných vzorků probíhá v reaktoru tvaru válce, který je vyroben z křemenného skla, je dlouhý 90 cm a má vnitřní průměr 9,5 cm. Uvnitř je držák na skleněný rošt, na kterém se do reaktoru vkládá vzorek spolu s referenčním vzorkem. Ten je vyroben ze stejného materiálu jako vzorky s modelovými korozními vrstvami, ale nebyl vystaven účinkům koroznímu prostředí. Do referenčního vzorku je zasunuto termočidlo, které monitoruje průběh teploty během celého měření.

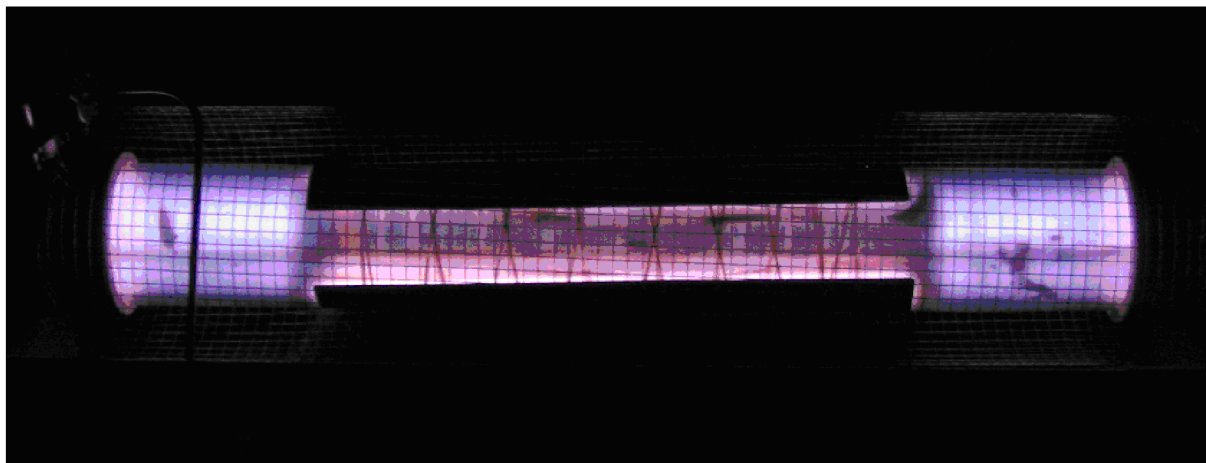
Vně reaktoru jsou naproti sobě upevněny měděné elektrody. Na horní elektrodu je přes impedanční přizpůsobovací člen připojen RF generátor (Advanced energy CESAR 136, frekvence 13,56 MHz, maximální výkon 600 W). Spodní elektroda je připojena na zemněný pól RF generátoru.

Pracovním plynem je vodík přiváděný přes regulátor hmotnostního průtoku (Bronkhorst FMA 201). Vakuum zajišťuje rotační olejová vývěva spojená s reaktorem pomocí dvou ventilů (elektromagnetický a kulový). Tlak je měřen přes manometr druhu kapacitron, typu CRT 90 s maximálním tlakem 10 Torr.

Poslední částí aparatury je systém pro optickou emisní spektroskopii. Světelný signál je z reaktoru veden optickým kabelem do spektrometru. Ve spektrometru Ocean Optics HR4000 s detektorem TCD1304AP je signál zpracován a my tak můžeme sledovat závislost relativní intenzity OH radikálů na čase (čas opracování byl u každého vzorku 90 minut). Z intenzit se vypočítá rotační teplota.

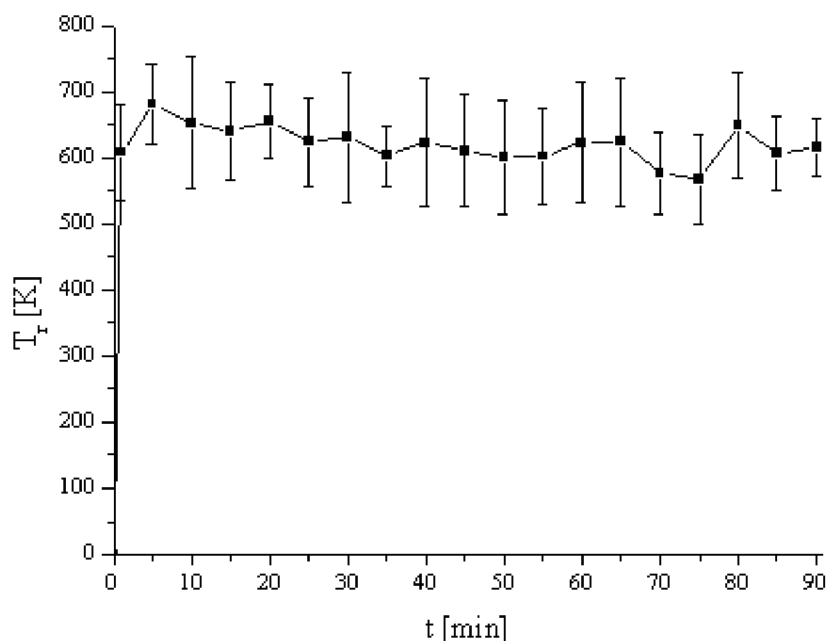


**Obr. 11** Aparatura pro plazmochemickou redukci: 1 – válcový reaktor z křemenného skla, 2 – vnější měděné elektrody, 3 – skleněný rošt, 4 – vzorek, 5 – láhev s vodíkem, 6 – regulátor hmotnostního průtoku, 7 – generátor vf napětí s impedančním přizpůsobovacím členem, 8 – uzemnění, 9 – manometr, 10 – optický emisní spektrometr, 11 – počítač, 12 – rotační olejová vývěva, 13 – elektromagnetický ventil, 14 – kulový vakuový ventil, 15 – optické vlákno



**Obr. 12** Plazmový reaktor v chodu

Bylo provedeno celkem 28 měření (přehled je v Tabulce 2). Z toho 16 vzorků korodovalo v parách kyseliny sírové, tyto vzorky jsou označeny písmenem S a číslem 1-16. A 12 vzorků bylo vystaveno účinkům par kyseliny chlorovodíkové, tyto vzorky jsou dále označovány písmenem C a číslem 1-12. Pro obě série byly zvoleny výkony 50 W, 100 W, 200 W a 300 W. Ke každému výkonu bylo vybráno několik režimů generování plazmatu (kontinuální nebo pulzní se střídou 25 %, 50 %, 75 %).



**Obr. 13** Graf závislosti rotační teploty na čase, vzorek C10

Z grafu na Obr. 13 je patrné, že průběh rotační teploty  $T_R$  je na čase nezávislý. Nejvyšší dosažená hodnota rotační teploty byla v 5. minutě a tomu také odpovídá nejvyšší dosažená hodnota relativní intenzity OH radikálů (Obr.39). V Tabulce 2 jsou uvedeny průměrné hodnoty rotačních teplot, získané během jednotlivých experimentů. Jejich hodnoty nezávisí na střídě, ale mají vzrůstající tendenci se vzrůstajícím výkonem. Chyby těchto teplot jsou však dosti velké, a proto tento fakt nelze považovat za průkazný.

**Tabulka 2** *Přehled experimentů a jejich podmínek*

Vzorek	Režim	Střída [%]	Výkon [W]	Střední výkon [W]	Rotační teplota [K]
S1	Kontinuální	100	50	50	530
S2	Pulzní	75	50	38	500
S3	Pulzní	50	50	25	610
S4	Pulzní	25	50	13	660
S5	Kontinuální	100	100	100	600
S6	Pulzní	75	100	75	600
S7	Pulzní	50	100	50	480
S8	Pulzní	25	100	25	640
S9	Kontinuální	100	200	200	620
S10	Pulzní	75	200	150	660
S11	Pulzní	50	200	100	600
S12	Pulzní	25	200	50	570
S13	Kontinuální	100	300	300	630
S14	Pulzní	75	300	225	620
S15	Pulzní	50	300	150	610
S16	Pulzní	25	300	75	670
C1	Kontinuální	100	50	50	570
C2	Pulzní	75	50	38	640
C3	Pulzní	50	50	25	680
C4	Kontinuální	100	100	100	650
C5	Pulzní	75	100	75	650
C6	Pulzní	50	100	50	650
C7	Kontinuální	100	200	200	640
C8	Pulzní	75	200	150	630
C9	Pulzní	50	200	100	630
C10	Kontinuální	100	300	300	620
C11	Pulzní	75	300	225	620
C12	Pulzní	50	300	150	630



### 3 VÝSLEDKY

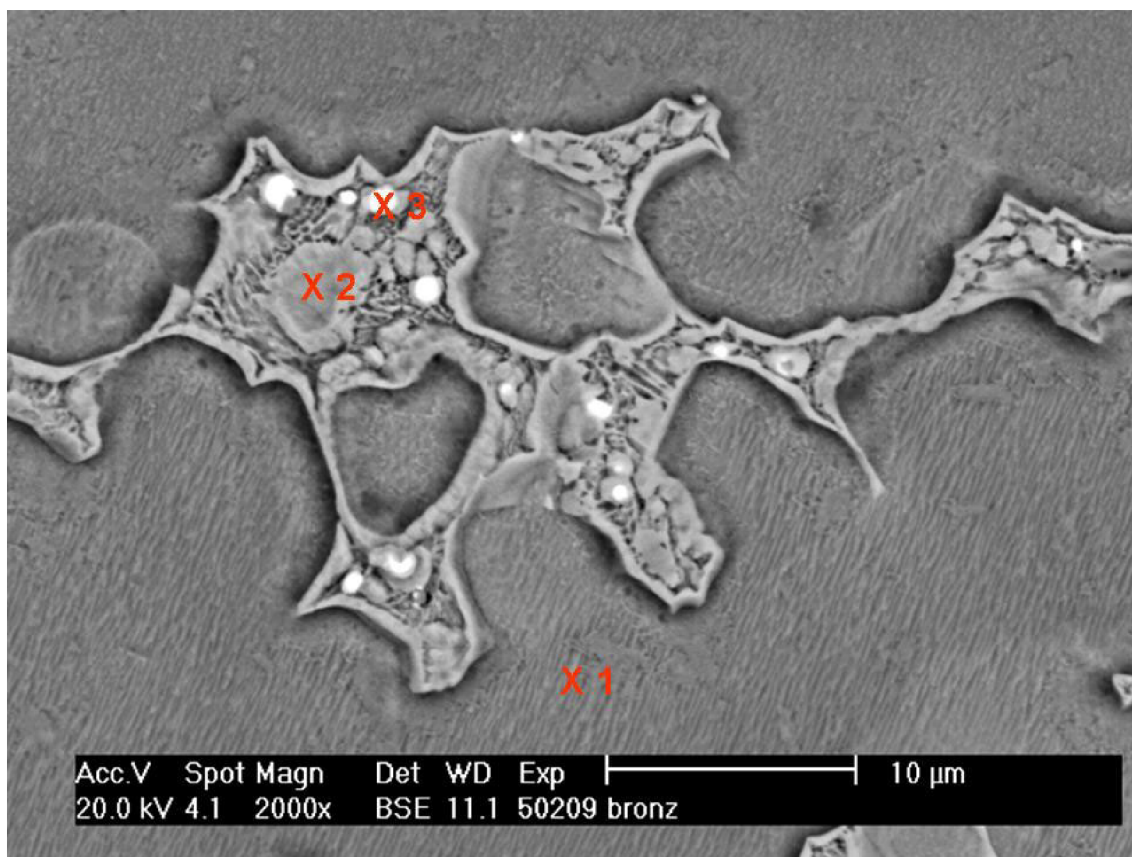
#### 3.1 Materiálová charakterizace použitého bronzu

U vzorku bronzu byl proveden metalografický výbrus, který byl složen ze tří kroků. Nejprve bylo provedeno broušení, poté leštění na látkovém kotouči pomocí pasty s mikročásticemi diamantu (velikost zrn diamantu 1  $\mu\text{m}$ ) a nakonec byla horní vrstva naleptána (50% kyselina sírová + 4 g dichromanu draselného/100 ml, před leptáním přidáno několik kapek kyseliny chlorovodíkové).

Následovala bodová i plošná EDX analýza. Plošná analýza byla provedena při stonásobném zvětšení, z plochy cca 15  $\text{mm}^2$  a uvádí, že bronz obsahuje 87,2 % mědi a 12,8 % cínu. Na povrchu jsou pozorovatelné přibližně 1  $\mu\text{m}$  velké částice olova (slitina je tedy ve skutečnosti třífázová). Detail struktury bronzu pořízený elektronovým mikroskopem je na Obr. 14. Červeně jsou vyznačena místa dopadu urychlených elektronů, ze kterých jsou výsledky bodové analýzy v Tabulce 3. Analýzu provedl Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D. z Ústavu chemie materiálů FCH VUT v Brně [27].

**Tabulka 3** Výsledky bodové EDX analýzy použitého bronzu

	Obsah Cu [%]	Obsah Sn [%]	Obsah Pb [%]
Místo 1	95,7	4,3	---
Místo 2	70,2	29,8	---
Místo 3	14,1	6,5	79,4



**Obr. 14** Detail povrchu bronzového vzorku (SEM Philips XL 30)

### 3.2 Série korodující v parách kyseliny sírové

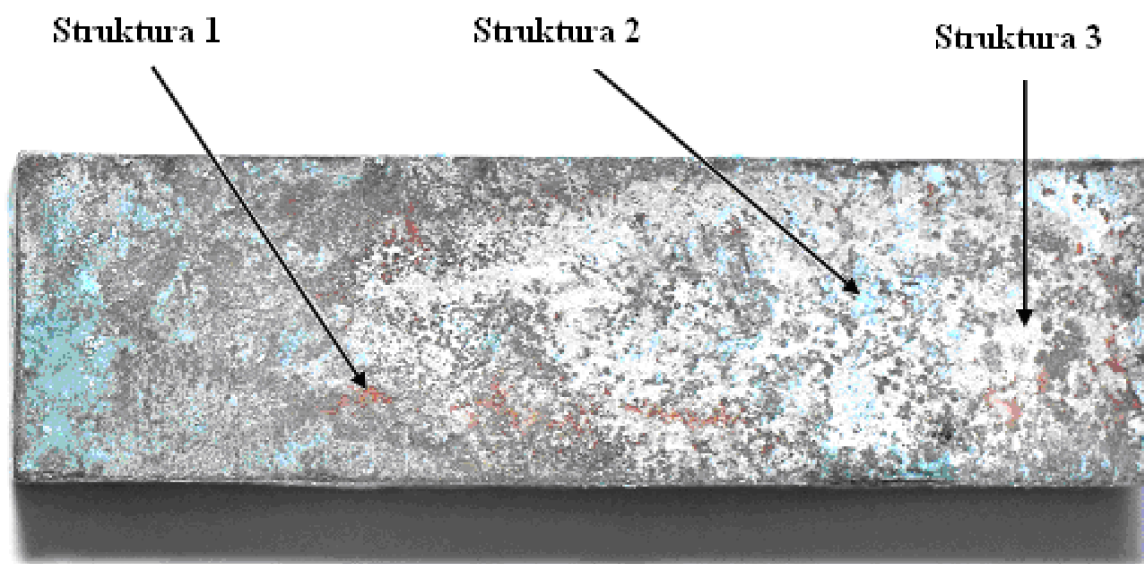
Pro tvorbu modelových korozních vrstev byla použita kyselina sírová. 16 vzorků s definovaným povrchem (viz kapitola 3.1) bylo po dobu 27 dnů vystaveno účinkům par kyseliny sírové. Výsledkem byl vznik vrstev korozních produktů.

Vrstvy na jednotlivých vzorcích si byly velmi podobné, lišily se pouze plochou pokrytí jednotlivých struktur. V podstatě můžeme korozní produkty na vzorcích S1-S16 rozdělit na tři základní struktury (Obr 15):

*Struktura 1:* Je tvořena vrstvou, které kopíruje povrch a nijak výrazně nevybíhá do prostoru. Nejčastěji má tmavou barvu, která u některých vzorků přechází až do červených odstínů.

*Struktura 2:* Tato část korozních produktů je složena ze zelených houbovitých útvarů, které jsou zjevně vytvořeny nad hranicí původního povrchu vzorku.

*Struktura 3:* Skládá se z plošek bílé barvy, které jsou tvořeny krystalky.



**Obr. 15** *Struktura korozních produktů na vzorku S13*

Každý vzorek byl před a po plazmochemické redukci vyfocen digitálním fotoaparátem NIKON D70 s makroobjektivem Micro Nikkor (105 mm, 1:2,8G ED, AF-S).

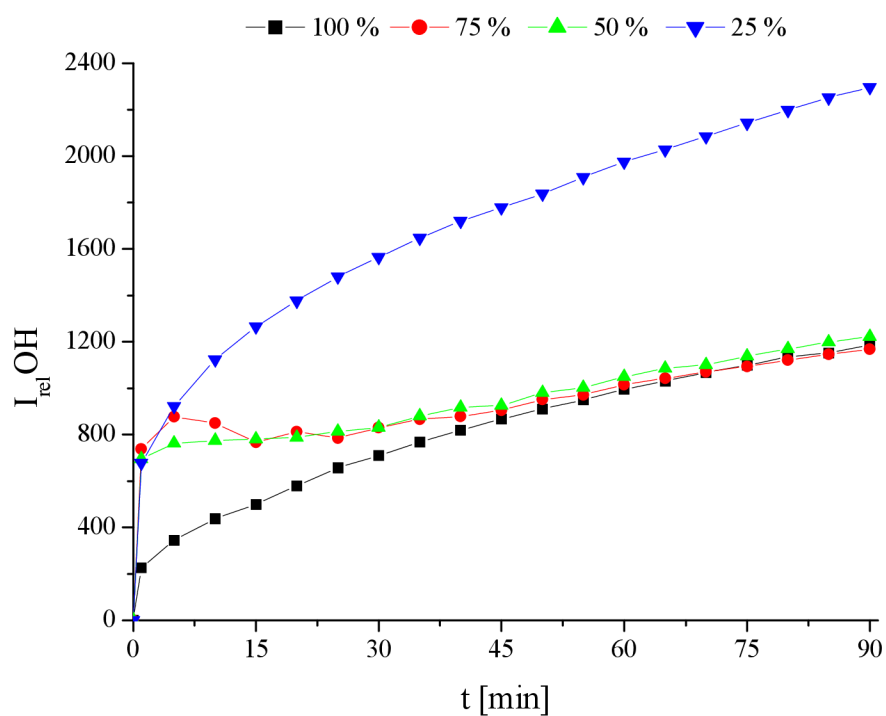
### 3.2.1 Výkon 50 W

Plazmochemická redukce modelových korozních vrstev vzorků S1, S2, S3 a S4 probíhala při dodávaném výkonu 50 W. Tento výkon byl nejmenším, který byl aplikován, a to se také odrazilo ve výsledcích redukce. Vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů a následný pokles poukazuje na redukci korozních produktů. Z grafu časové závislosti relativní intenzity OH radikálů na Obr. 17 je vidět, že ani v kontinuálním, ani v jednom z pulzních režimů, k vytvoření tohoto maxima nedošlo. Z Obr. 16 je patrné, že u vorků S3 a S4 korozní produkty na povrchu po aplikaci vodíkového plazmatu pouze změnilo barvy na tmavší odstíny. U vzorku S1 došlo k zčernání korozní vrstvy, pouze na některých místech je vidět původní zelený odstín. To koresponduje s nejvyšší dodávanou energií během plazmochemického ošetření. Ani jedna z redukováných vrstev nevykazovala porušení soudržnosti a samovolné odpadávání. Během experimentu byly pomocí termočidla naměřeny nejvyšší teploty vzorků 40 °C (S4), 58 °C (S3), 76 °C (S2) a 90 °C (S1). K ustálení teplot došlo kolem 45. minuty.

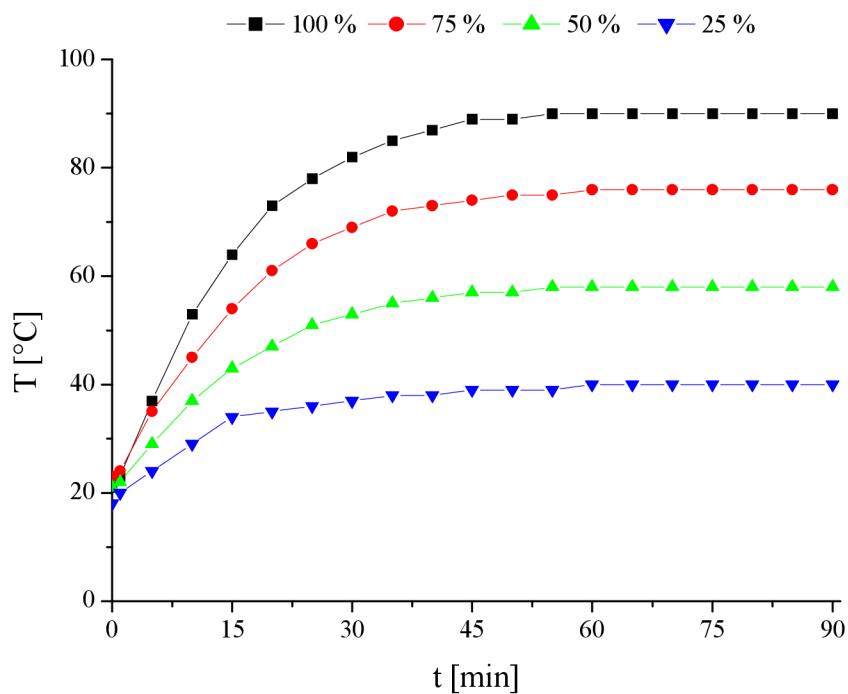
Velká soudržnost vrstev po redukci a fakt, že nebylo pozorováno požadované maximum relativní intenzity OH radikálů, vedou k závěru, že dodávaný výkon 50 W není vhodný pro plazmochemickou redukci korozních vrstev.



**Obr. 16** Vzorky S1, S2, S3 a S4 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování



**Obr. 17** Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků S1 (100 %), S2 (75 %), S3 (50 %), S4 (25 %)

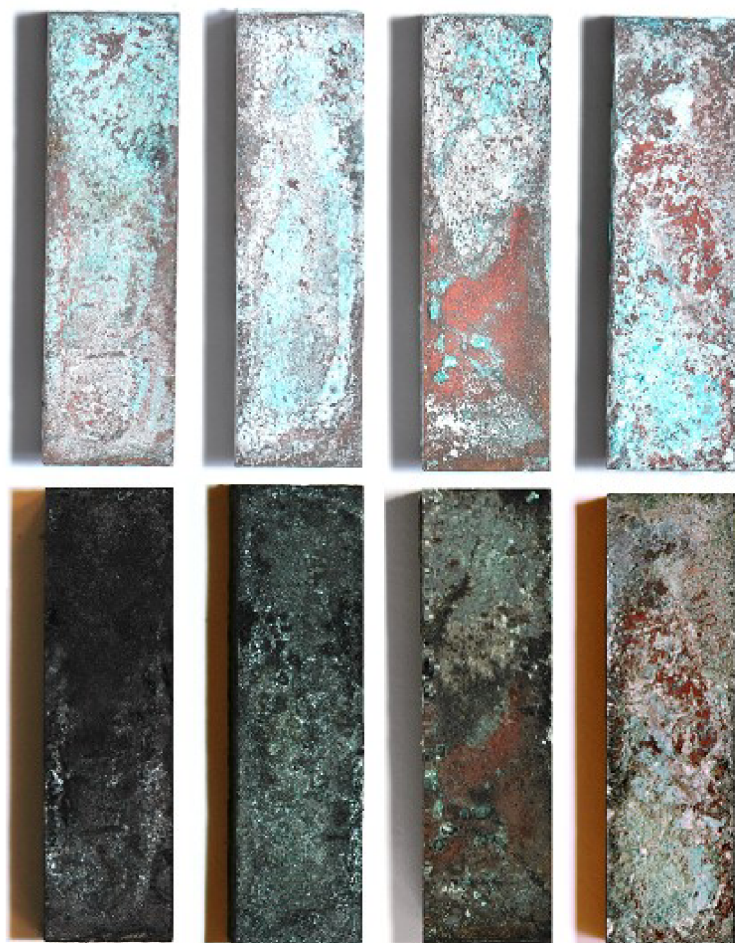


**Obr. 18** Závislost teploty vzorků S1 (100 %), S2 (75 %), S3 (50 %), S4 (25 %) na času

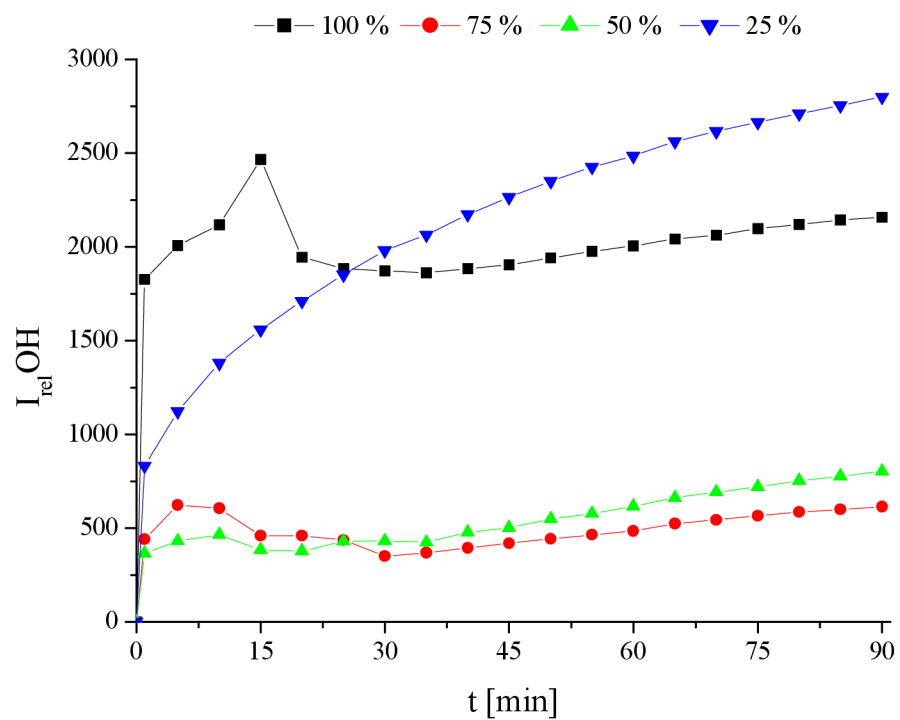
### 3.2.2 Výkon 100 W

Při plazmochemickém opracování vzorků S5, S6, S7 a S8 byla dodávána energie 100 W. Graf na Obr. 20 ukazuje závislost relativní intenzity OH radikálů na čase, a je vidět, že k vytvoření maxima a následnému poklesu došlo pouze u vzorku S1, který byl ošetřován v kontinuálním režimu. Původní modelová vrstva vzorku S1 nepokrývala celý povrch, a po vytažení z reaktoru byla na celém povrchu pozorována kompaktní vrstva černé barvy, což neumožňuje objektivní posouzení míry redukce. U vzorků S6 a S7 došlo kolem 10. minuty k vytvoření nepatrného maxima a poklesu, ale následoval vzrůst. Důvodem mohla být nedostatečně ochlazená aparatura. Ze vzorků ošetřovaných při 100 W byla nejmenší energii dodávána vzorku S8. Tento fakt se projevil na vzhledu povrchu vzorku před a po plazmochemické redukci (Obr. 19). Původní vrstva korozních produktů po ošetření pouze ztmavla a její soudržnost se neporušila. Během experimentů byly zaznamenávány nejvyšší teploty vzorků, u vzorku S5 136 °C, u vzorku S6 101 °C, u vzorku S7 71 °C a u vzorku S8 56 °C.

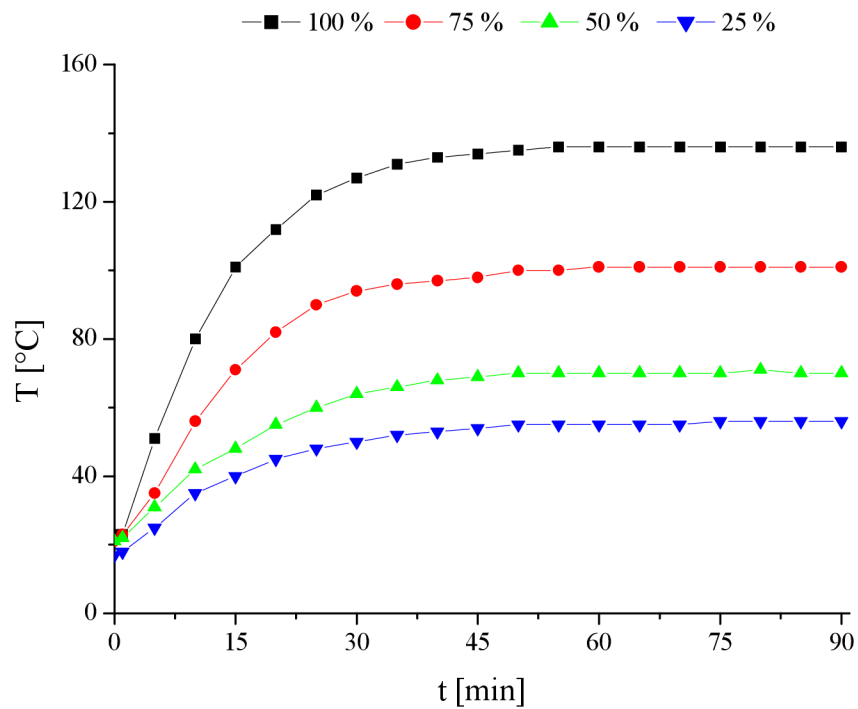
Dodávaný výkon 100 W je nevhodný ve spojení s pulzními režimy, a to se střídou 25 %, 50 % a také 75 %. U kontinuálního režimu bylo zaznamenáno potřebné maximum, ale výsledný vzhled korozních produktů, a zejména jeho velká soudržnost, svědčí o nevhodnosti tohoto výkonu pro redukci korozní vrstev.



**Obr. 19** Vzorky S5, S6, S7 a S8 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování



**Obr. 20** Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků S5 (100 %), S6 (75 %), S7 (50 %), S8(25 %)



**Obr. 21** Závislost teploty vzorků S5 (100 %), S6 (75 %), S7 (50 %), S8 (25 %) na času

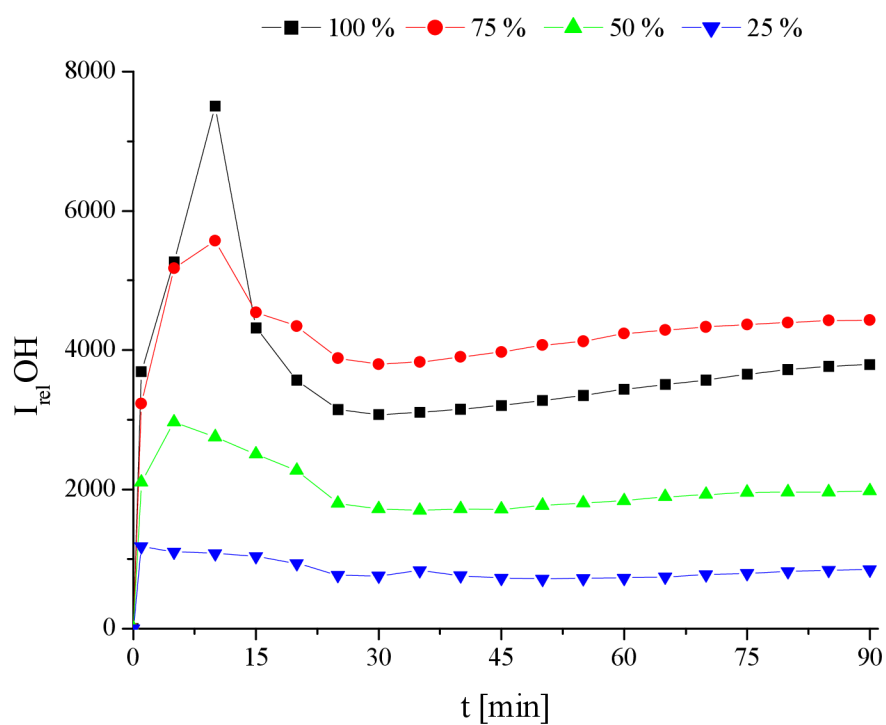
### 3.2.3 Výkon 200 W

Vzorky S9, S10, S11 a S12 byly plazmochemicky ošetřovány při výkonu 200 W. Vznik maxima relativní intenzity OH radikálů a následný pokles můžeme pozorovat v grafu na Obr. 23 kolem 10. minuty experimentu. Při ošetřování vzorku S9 bylo do reaktoru dodáváno největší množství energie, což odpovídá nejvýraznějšímu vytvořenému maximu. Naproti tomu u vzorku S12 byla dodávaná energie nejmenší, k vytvoření maxima vůbec nedošlo a na Obr. 22 je vidět, že původní korozní produkty po redukcí pouze ztmavly. Soudržnost redukovaných vrstev všech 4 vzorků zůstala neporušena. U vzorku S10 se po vytažení z reaktoru vytvořila tmavá krystalická vrstva redukovaných korozních produktů s bílými místy. Ustálení teplot vzorků během experimentů nastalo kolem 35. minuty. Nejvyšší naměřená byla u vzorku S9, a to 146 °C. Následoval vzorek S10 s teplotou 115 °C, poté vzorek S11 s teplotou 96 °C a vzorek S12 s teplotou 67 °C.

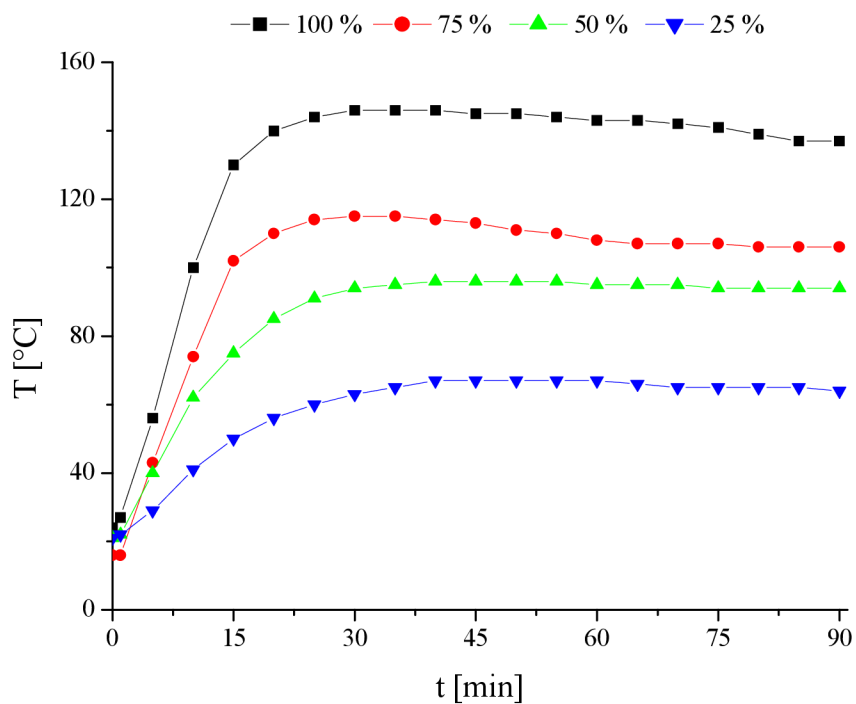
Celkově lze říci, že dodávaný výkon 200 W je opět nevhodný v pulzním režimu se střídou 25 %, a to kvůli tomu, že nedošlo k vytvoření požadovaného maxima relativní intenzity OH radikálů. U ostatních režimů sice k vytvoření maxima, které znamená pozitivní redukcí, došlo, ale vytvořené vrstvy redukovaných produktů byly natolik soudržné, že by k jejich odstranění musely být použity nástroje, a to je u reálných archeologických nálezů nemožné.



**Obr. 22** Vzorky S9, S10, S11 a S12 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování



Obr. 23 Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků S9 (100 %), S10 (75 %), S11 (50 %), S12(25 %)



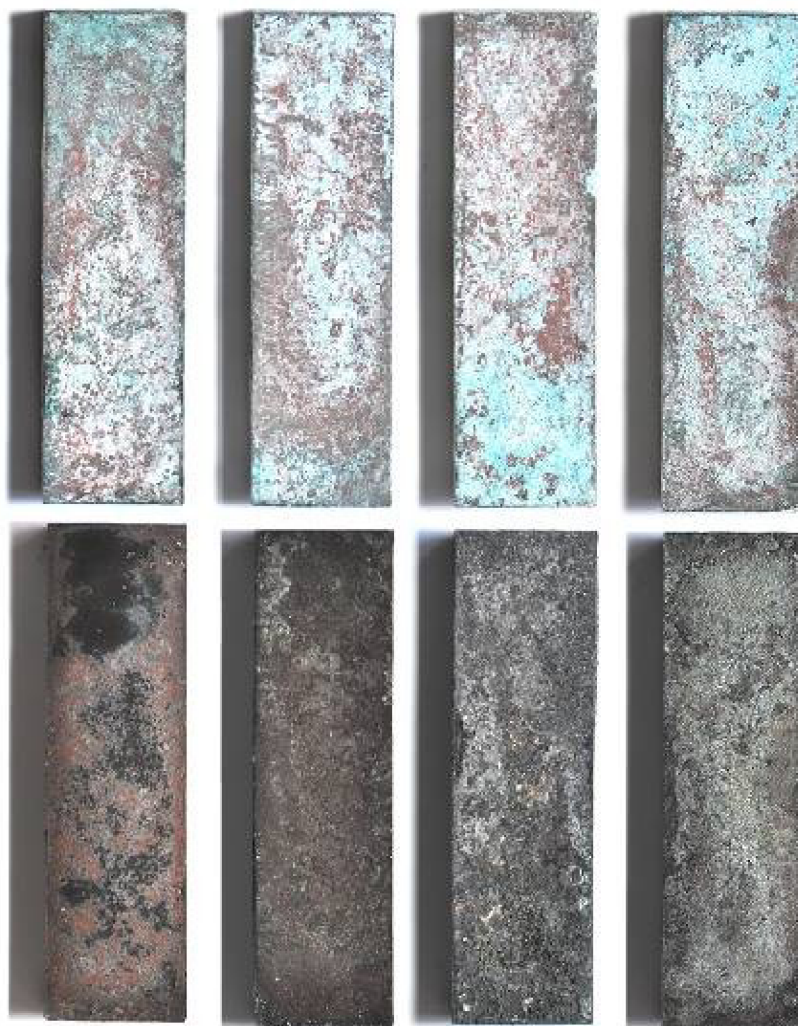
Obr. 24 Závislost teploty vzorků S9 (100 %), S10 (75 %), S11 (50 %), S12 (25 %) na času



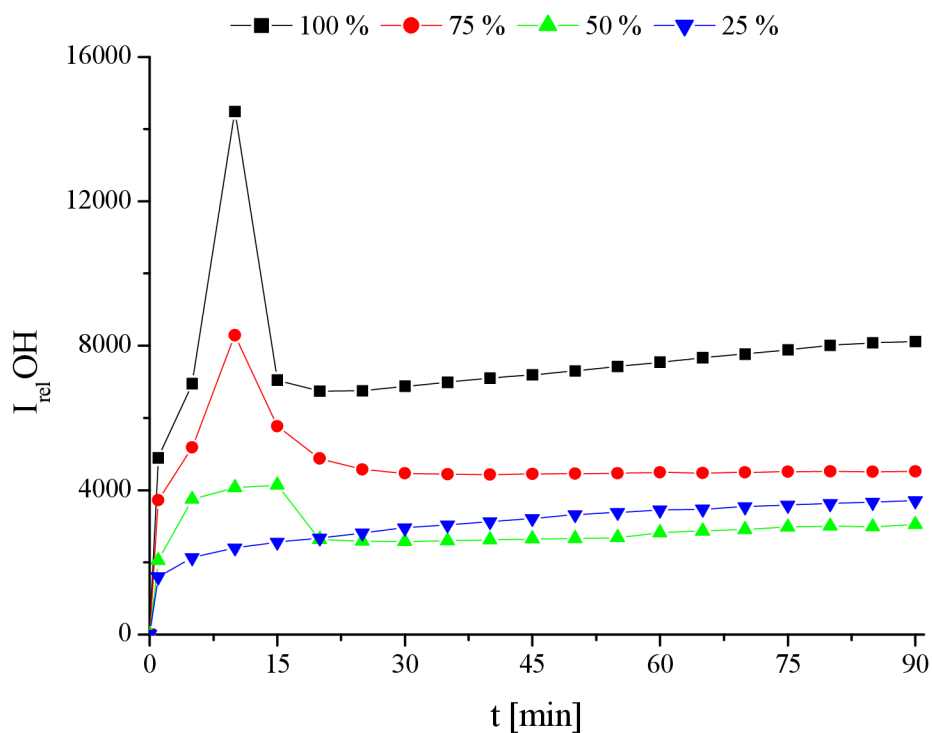
### 3.2.4 Výkon 300 W

Plazmochemická redukce modelových korozních vrstev vzorků S13, S14, S15 a S16 probíhala při dodávaném výkonu 300 W. Časové závislosti relativních intenzit OH radikálů jsou v grafu na Obr. 26 a můžeme pozorovat, že maxima se vytvářela kolem 10. minuty experimentu. Tak jako u nižších dodávaných výkonů, i zde je vidět, že při použití pulzního režimu se střídou 25 % (vzorek S16) nedošlo k vytvoření maxima a k následnému poklesu, což by indikovalo pozitivní redukci korozních vrstev. Při ošetřování vzorku S13 bylo do reaktoru dodáváno největší množství energie, čemuž odpovídá i nejvyšší dosažená teplota vzorku 148 °C. Poté měly nejvyšší teploty vzorků dosažené během experimentů opět sestupnou tendenci se snižující se hodnotou střední dodávané energie, a to 129 °C (S14), 102 °C (S15) a 68 °C (S16). Ustálení teplot nastalo ve 20. minutě plazmochemické redukce.

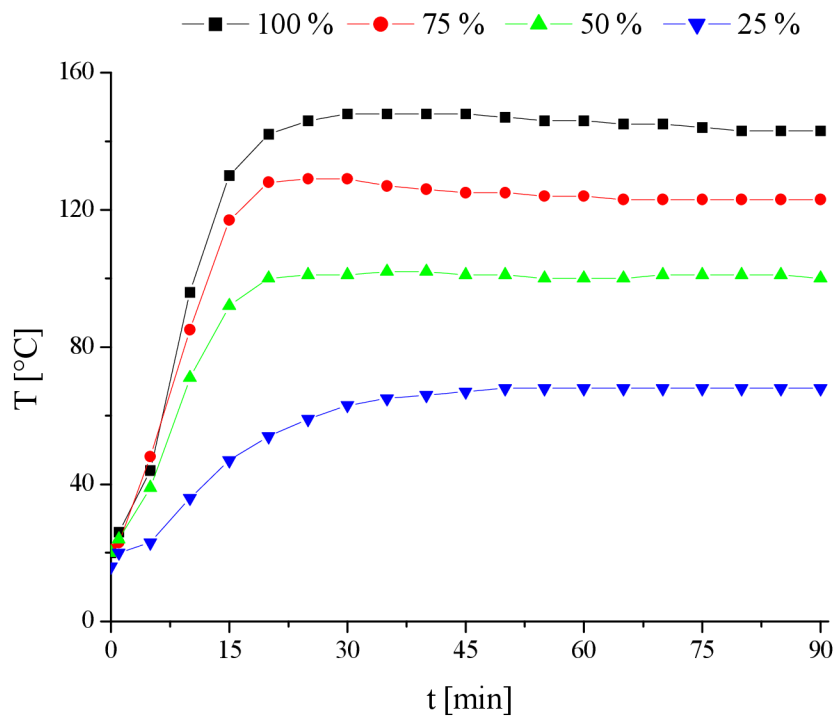
Ani v případě vzorků ošetřovaných při nejvyšším dodávaném výkonu (300 W) nedošlo k požadované redukci modelových korozních vrstev. Sice byla u vzorků S13, S14 a S15 pozorována maxima relativních intenzit OH radikálů, ale vytvořené redukované korozní vrstvy vykazovaly výbornou soudržnost.



**Obr. 25** Vzorky S13, S14, S15 a S16 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování



**Obr. 26** Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků S13 (100 %), S14 (75 %), S15 (50 %), S16 (25 %)



**Obr. 27** Závislost teploty vzorků S13 (100 %), S14 (75 %), S15 (50 %), S16 (25 %) na času

### 3.3 Série korodující v parách kyseliny chlorovodíkové

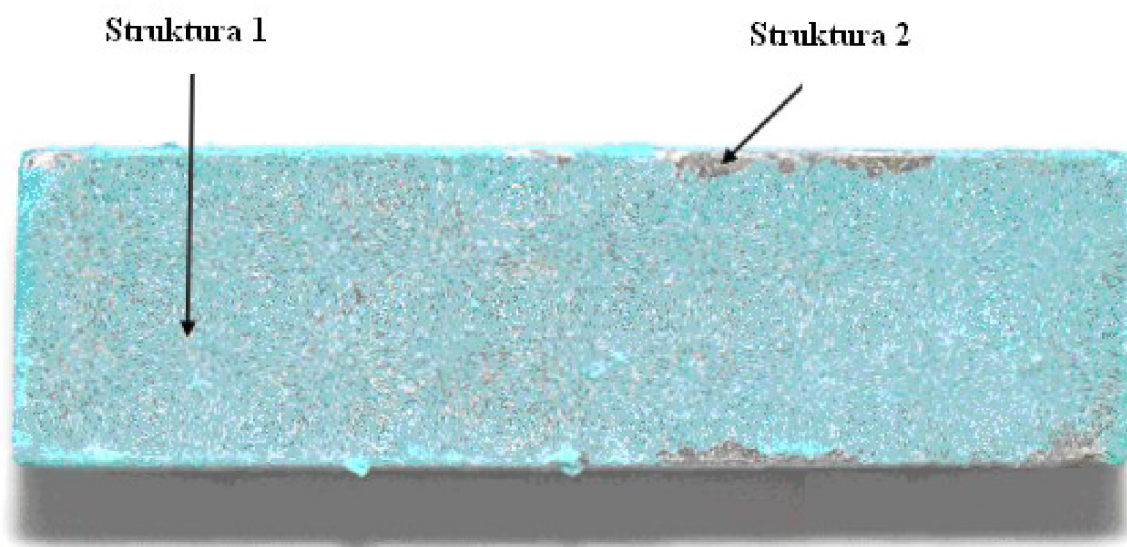
Pro tvorbu 2. série modelových korozních vrstev byla vybrána kyselina chlorovodíková. Účinkům par této kyseliny bylo vystaveno 12 vzorků po dobu 34 dnů. V první sérii tvorba korozních produktů probíhala u 16 vzorků, ale u 4 vzorků, na který byl aplikován pulzní režim se střídou 25 % se redukce ukázala jako zcela neúčinná. Proto pro další sérii bylo použito pouze 12 vzorků.

Na rozdíl od série vzorků S1-S16, u kterých byla vytvořena modelová korozní vrstva nesourodá a pokrývala jen určitou část povrchu, u vzorků C1-C12 se ve většině případů vytvořila jednotná vrstva pokrývající celý povrch. Avšak tato vrstva byla velmi náchylná na manipulaci. Při neopatrném zacházení se vzorkem docházelo k poškození kompaktnosti a následnému opadávání korozních produktů.

Pro ilustraci a popis modelové korozní vrstvy byl vybrán vzorek C10. Můžeme rozlišit dvě základní struktury (Obr. 28):

*Struktura 1:* Tato třpytivá modro-zelená vrstva pokrývá téměř celý povrch vzorku. Je kompaktní, ale velmi křehká a na Obr. 28 jsou pozorovatelná místa, ze kterých již korozní produkty odpadly.

*Struktura 2:* Jedná se o vrstvu kopírující původní povrch vzorku. Má šedou barvu a nedochází u ní k samovolnému opadávání.



**Obr. 28** Struktura korozních produktů na vzorku S13

Každý vzorek byl před a po plazmochemické redukci vyfocen digitálním fotoaparátem NIKON D70 s makroobjektivem Micro Nikkor (105 mm, 1:2,8G ED, AF-S).

### 3.3.1 Výkon 50 W

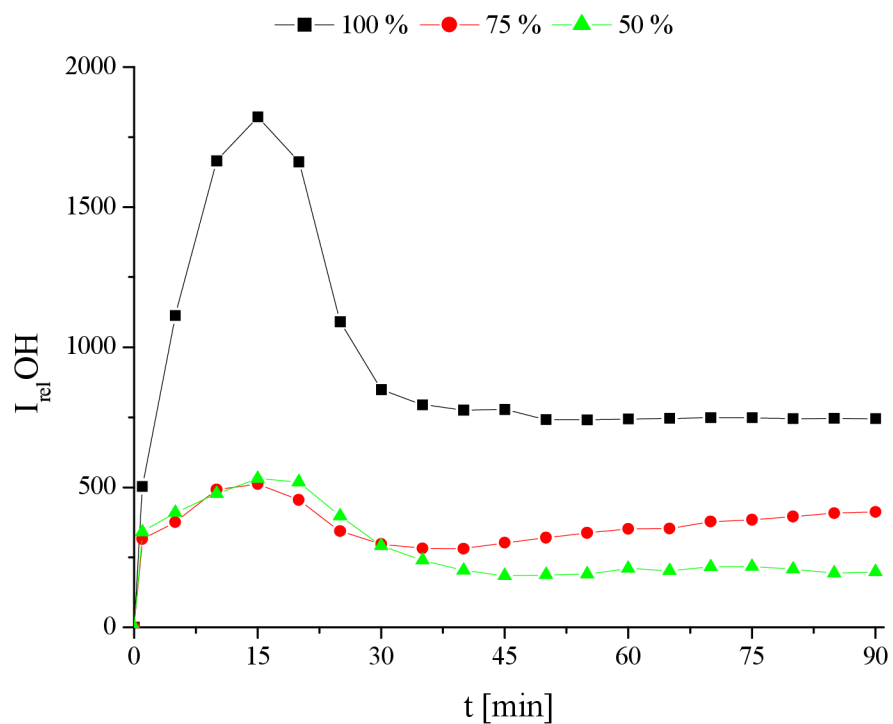
Při dodávaném výkonu 50 W byla plazmochemická redukce provedena u vzorků C1, C2 a C3. V 15. minutě všech tří experimentů došlo v vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů (Obr. 30). Redukce tedy proběhla, ale vytvořené redukované korozní vrstvy vykazovaly soudržnost a samovolně neopadávaly.

Nejvyšší naměřená teplota 86 °C byla u vzorku C1, což odpovídá tomu, že byl ošetřován v kontinuálním režimu a do reaktoru byla dodávána největší střední energie. U vzorku C2 byla naměřena nejvyšší teplota 74 °C a u vzorku C3 teplota 59 °C. K ustálení teplot vzorků během plazmochemického ošetření došlo kolem 45. minuty (Obr. 31).

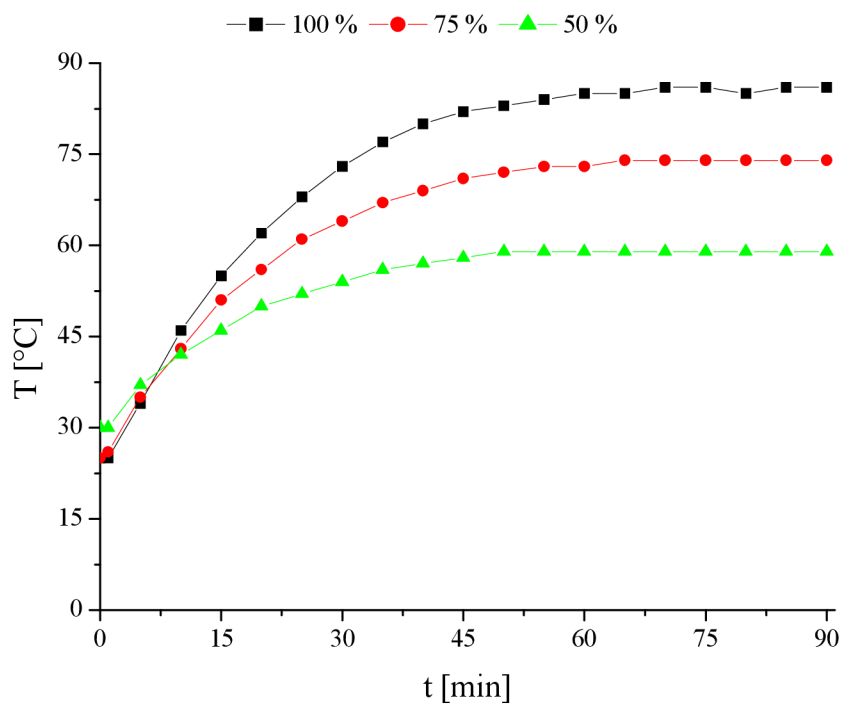
Výkon 50 W se ukázal jako neúčinný pro plazmochemickou reakci korozních vrstev, a to ve všech aplikovaných režimech.



**Obr. 29** Vzorky C1, C2 a C3 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování



Obr. 30 Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků C1 (100 %), C2 (75 %), C3 (50 %)



Obr. 31 Závislost teploty vzorků C1 (100 %), C2 (75 %), C3 (50 %) na času

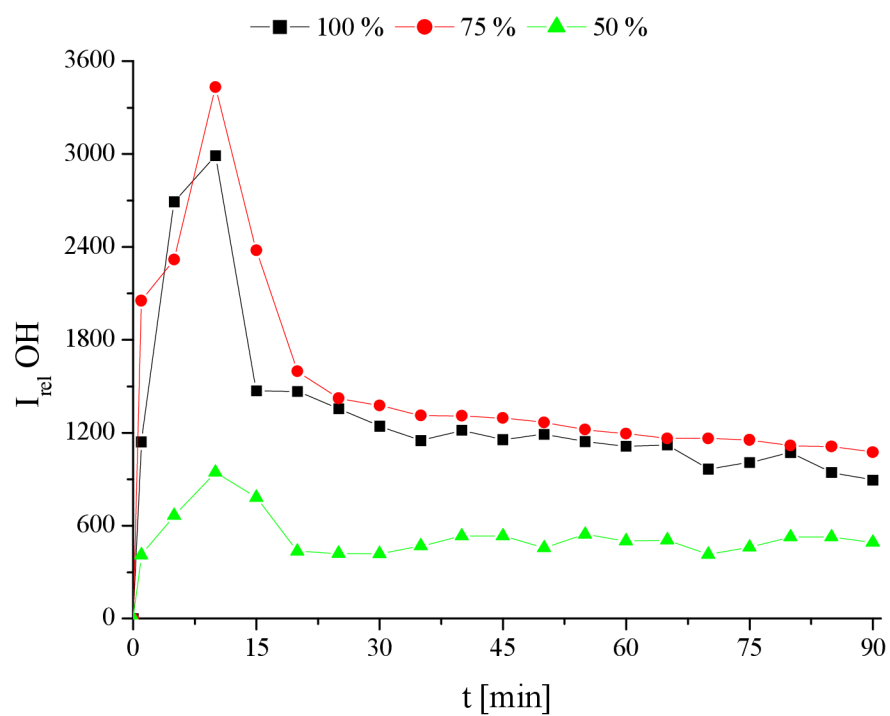
### 3.3.2 Výkon 100 W

Vzorky C4, C5 a C6 byly ošetřovány při dodávaném výkonu 100 W. U všech tří vzorků byl pozorován vznik maxima relativní intenzity OH radikálů v 10. minutě (Obr. 33), což je o 5 minut dříve než u vzorků s dodávaným výkonem 50 W. U vzorků C5 a C6 se vytvořily redukované korozní vrstvy vykazující velkou soudržnost. Opakem byl vzorek C4, který byl opracován v kontinuálním režimu, a tudíž s největším množstvím dodávané energie. Jeho redukované korozní vrstvy po vytažení z reaktoru samovolně opadávaly. Tento vzorek také dosáhl nejvyšší teploty 134 °C během opracování. Tímto by redukce korozních vrstev mohla být považována za úspěšnou, ale došlo k deponování cínu (tzv. zrcátka) na skleněný rošt, na kterém byl vzorek uložen v reaktoru. Tento jev je nežádoucí kvůli odstraňování cínu ze slitiny. Nejvyšší teplota vzorku C5 během experimentu byla 106 °C, u vzorku C6 byla 90 °C.

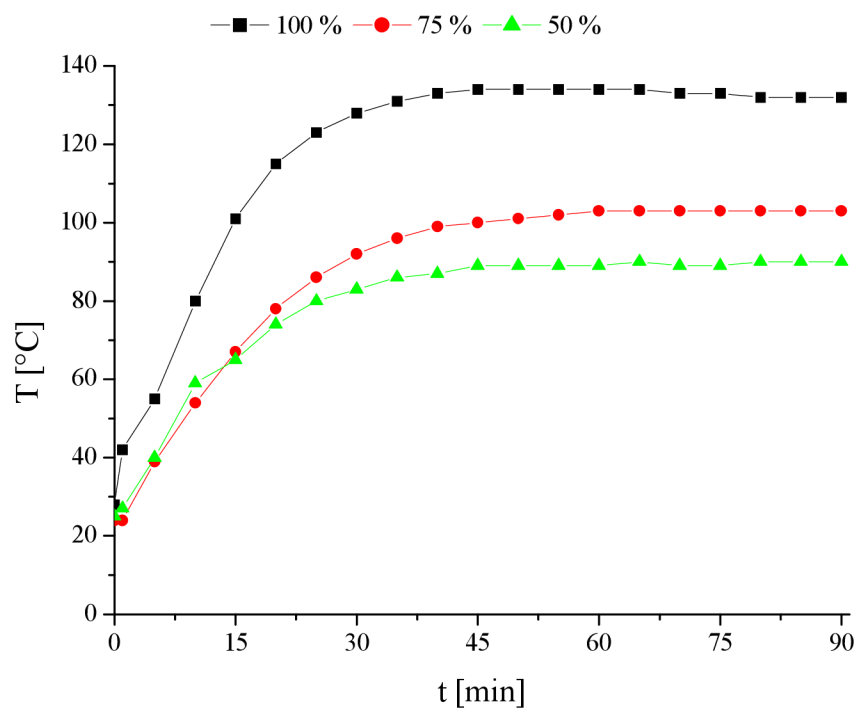
Pulzní výkon se střídou 50 % a 75 % se u výkonu 100 W ukázal jako nedostatečný k tomu, aby vytvořené redukované korozní vrstvy samovolně odpadávaly. U vzorku C4, opracovaného v kontinuálního režimu, bylo pozorováno odpadávání redukovaných vrstev, ale také nežádoucí deponování cínu.



**Obr. 32** Vzorky C4, C5 a C6 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování



**Obr. 33** Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků C4 (100 %), C5 (75 %), C6 (50 %)

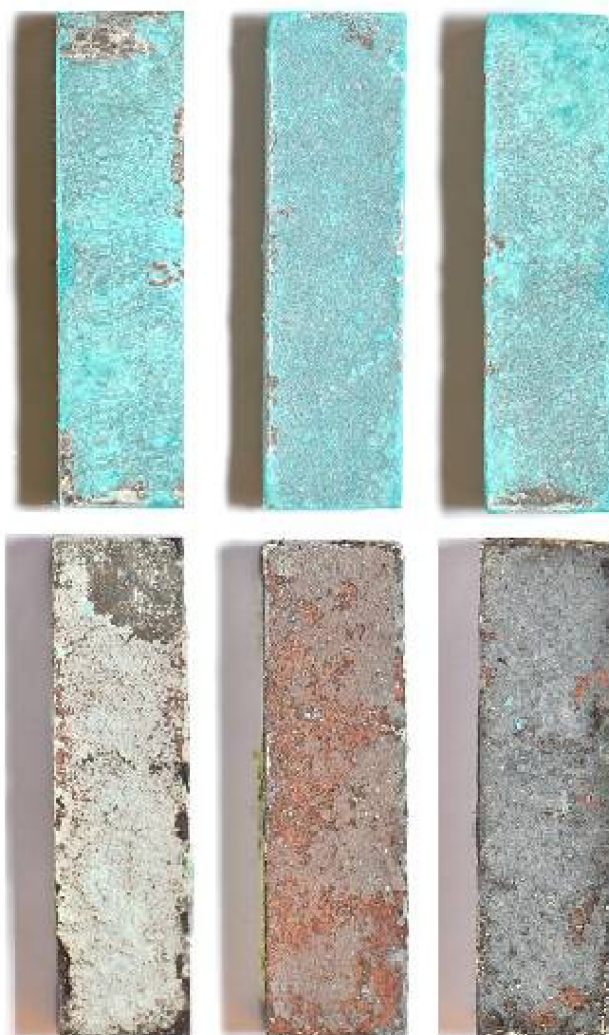


**Obr. 34** Závislost teploty vzorků C4 (100 %), C5 (75 %), C6 (50 %) na času

### 3.3.3 Výkon 200 W

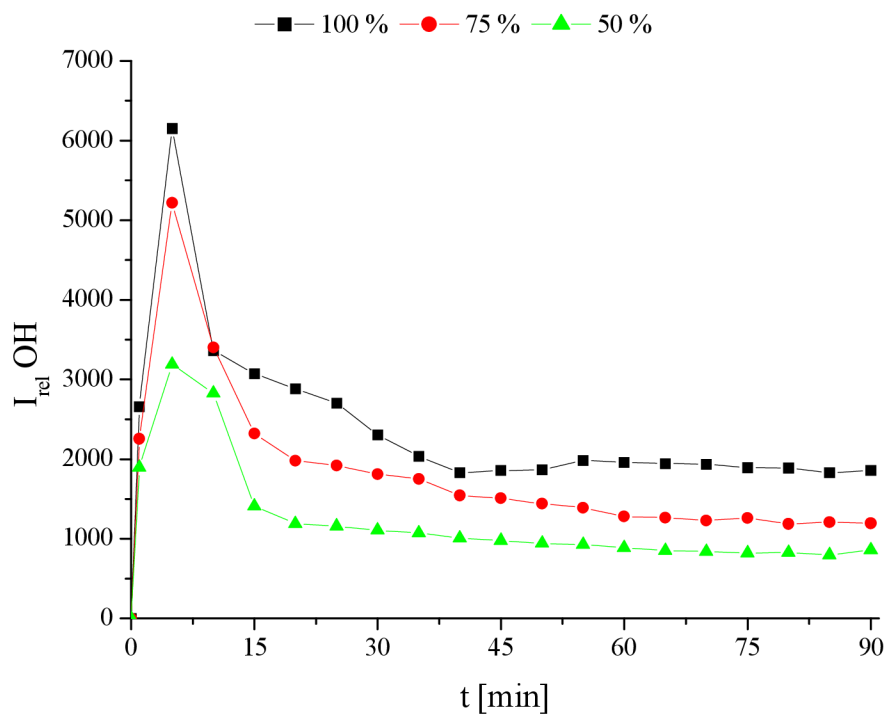
Plazmochemická redukce modelových korozních vrstev vzorků C7, C8 a C9 proběhla při dodávaném výkonu 200 W. U všech tří vzorků se snížila doba dosažení maxima relativní intenzity OH radikálů na 5. minutu experimentu (Obr. 36), oproti vzorkům opracovávaných při dodávaném výkonu 100 W, kde bylo dosaženo maximálních hodnot relativních intenzit v 10. minutě. Redukovaná vrstva korozních produktů vzorku C9 nevykazovala samovolné odpadávání, což je vysvětlitelné nejmenším dodávaným středním výkonem. S tím koresponduje také nejvyšší dosažená teplota vzorku 113 °C. U vzorků C7 a C8 redukované korozní produkty samovolně odpadávaly, ale zároveň byla pozorována tvorba zrcátek. Nejvyšší teplota vzorku C7 byla 164 °C a u vzorku C8 bylo naměřeno 141 °C. K ustálení teplot během experimentů došlo v 35. minutě.

Při výkonu 200 W je pulzní režim se střídou 50 % opět nedostatečný k úspěšné redukci modelových korozních vrstev. Při pulzním režimu se střídou 75 % a kontinuálním režimu dochází k vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů, redukované korozní vrstvy samovolně odpadávají, ale teplotní zatížení vzorků je příliš velké a důsledkem je tvorba zrcátek a nežádoucí odstraňování cínu ze slitiny.

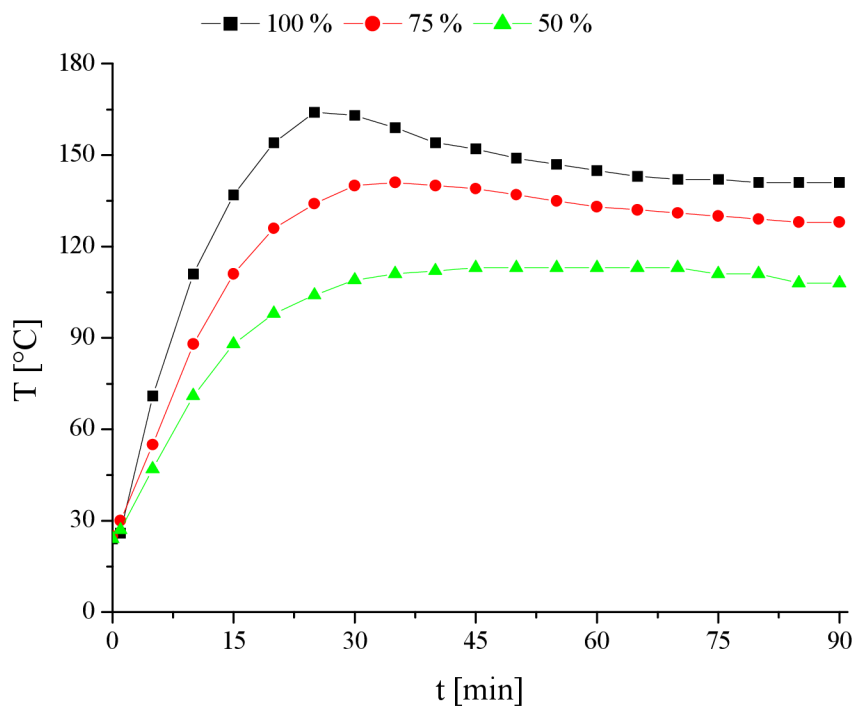


**Obr. 35** Vzorky C7, C8 a C9 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování





**Obr. 36** Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků C7 (100 %), C8 (75 %), C9 (50 %)



**Obr. 37** Závislost teploty vzorků C7 (100 %), C8 (75 %), C9 (50 %) na času

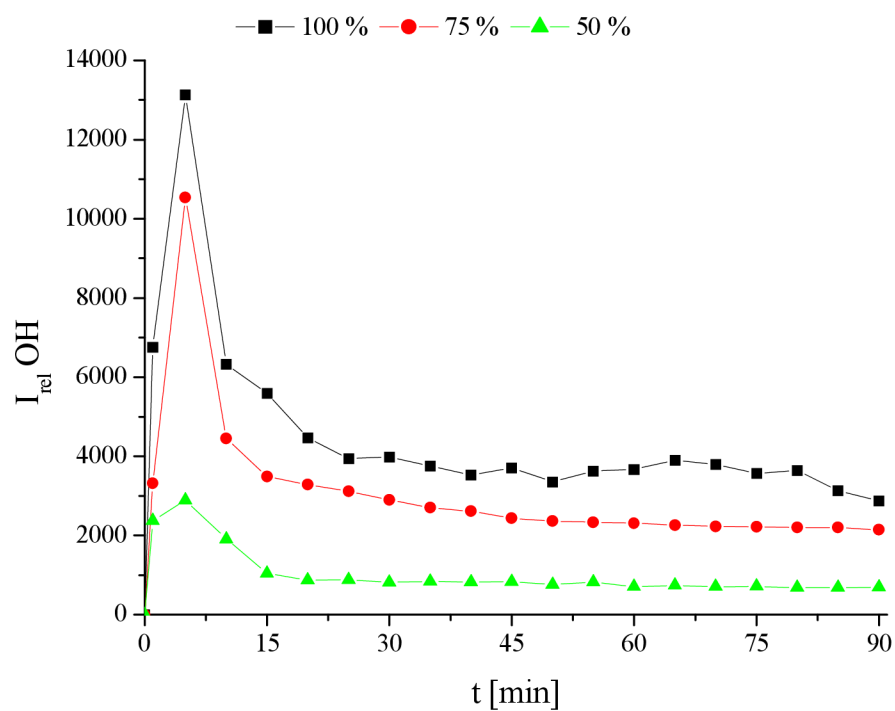
### 3.3.4 Výkon 300 W

Při nejvyšším dodávaném výkonu 300 W byly plazmochemicky ošetřeny vzorky C10, C11 a C12. V 5. minutě experimentu je v grafu na Obr. 39 pozorovatelné maximum relativní intenzity pro všechny tři vzorky. Při tomto výkonu došlo u všech vzorků k vytvoření redukováných korozních vrstev, které samovolně opadávaly. Problémem byla opět tvorba zrcátek na skleněném roštu. Teplotní zatížení bylo největší u vzorku C10, kdy teplota vzrostla až na hodnotu 185 °C. Nejvyšší naměřená teplota vzorku C11 byla 151 °C a vzorku C12 123 °C. K ustálení teploty vzorků došlo v 30. minutě během všech experimentů.

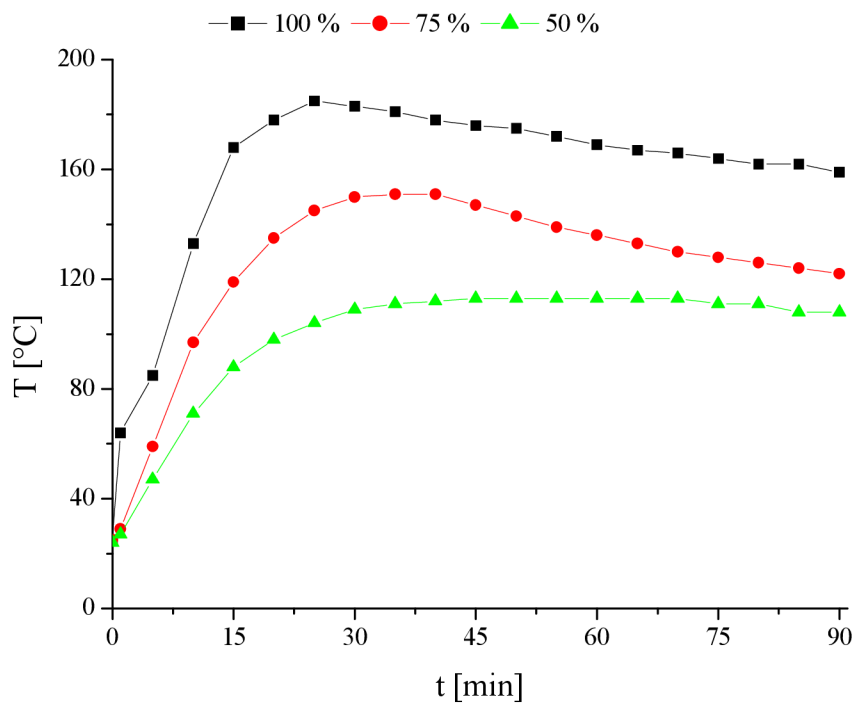
Nejvyšší dodávaný výkon 300 W se ukázal jako nevhodný kvůli vysokému teplotnímu zatížení vzorků během plazmochemického opracování.



**Obr. 38** Vzorky C10, C11 a C12 (zleva) před (nahore) a po (dole) plazmochemickém opracování



**Obr. 39** Časová závislost relativní intenzity OH radikálů vzorků C10 (100 %), C11 (75 %), C12 (50 %)

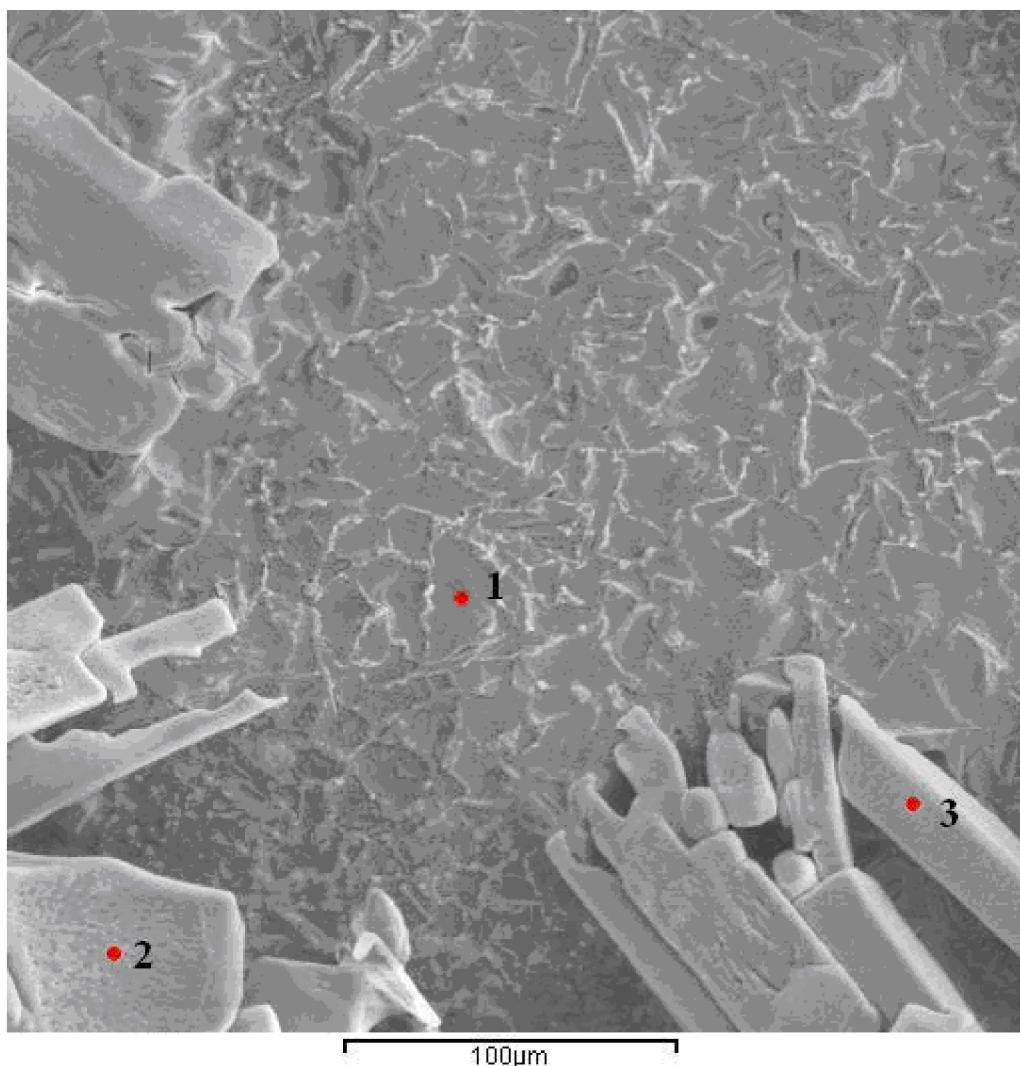


**Obr. 40** Závislost teploty vzorků C10 (100 %), C11 (75 %), C12 (50 %) na času

### 3.4 SEM, EDX

SEM a bodová EDX analýza byla provedena na dvou vzorcích. První byl vzorek bronzu s korozními produkty z par kyseliny chlorovodíkové. Druhý byl ze stejné série, ale navíc byl ošetřen v reaktoru pro plazmochemickou redukci (viz kapitola 3.3). Analýza byla provedena na elektronovém mikroskopu firmy TESCAN, VEGA TS 5136 MM.

#### 3.4.1 Zkorodovaný vzorek C12

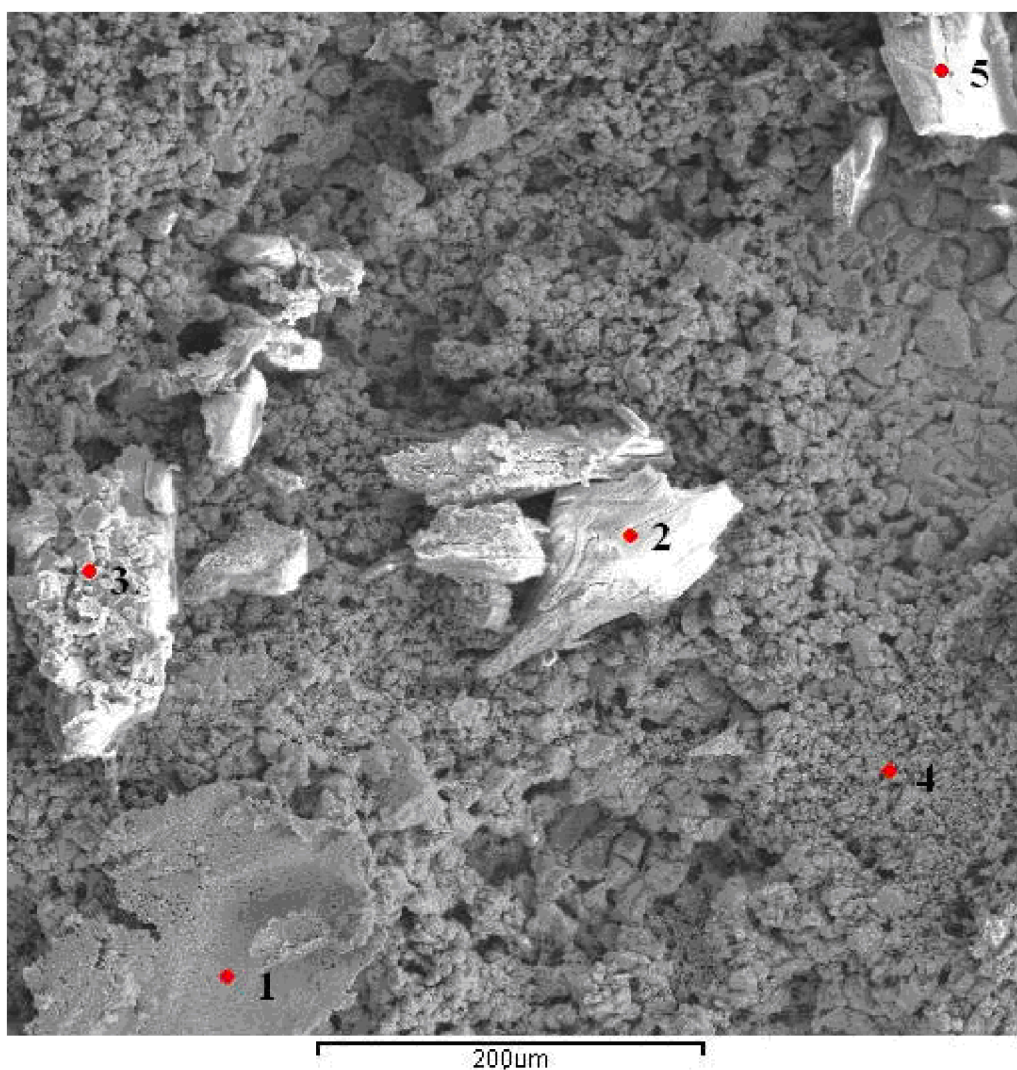


Obr. 41 Detail povrchu zkorodovaného vzorku C12 (VEGA TS5136MM)

Tabulka 4 Výsledky bodové EDX analýzy zkorodovaného vzorku C12

	Obsah Cu [%]	Obsah Sn [%]	Obsah Cl [%]	Obsah O [%]
Místo 1	54,6	0,1	42,1	3,2
Místo 2	17,6	3,7	66,2	12,5
Místo 3	29,0	2,9	45,0	23,1

### 3.4.2 Zkorodovaný a plazmochemicky ošetřený vzorek C12



Obr. 42 Detail povrchu plazmochemicky ošetřeného vzorku C12 (VEGA TS5136MM)

Tabulka 5 Výsledky bodové EDX analýzy plazmochemicky ošetřeného vzorku C12

	Obsah Cu [%]	Obsah Sn [%]	Obsah Cl [%]	Obsah O [%]
Místo 1	35,7	58,3	6,0	---
Místo 2	46,0	0,4	53,6	---
Místo 3	22,8	1,7	75,1	0,4
Místo 4	24,5	69,8	4,9	0,8
Místo 5	53,6	0,7	44,6	1,1

## 4 ZÁVĚR

Předmětem této práce byla plazmochemická redukce modelových korozních vrstev bronzu s využitím nízkotlakého, nízkoteplotního, vodíkového plazmatu buzeného RF zdrojem. Hlavními body bylo seznámit se s bronzem a jeho korozními produkty, připravit modelové korozní vrstvy, na které bylo následně aplikováno plazma, a zhodnotit míru odstranění korozních vrstev.

Příprava modelových korozních vrstev probíhala na bronzových kvádrech a o velikosti 50x10x10 mm<sup>3</sup> a hmotnosti cca 80 g. Nejprve bylo potřeba na vzorcích vytvořit povrch definované drsnosti. Každý vzorek byl obroušen na metalografické brusce. Začínalo se s brusným papírem P280 a následoval brusný papír P600. Vždy mezi výměnou papírů byl vzorek otočen o 90 °, aby bylo zajištěno rovnoměrné obroušení. Při styku s okolní atmosférou by se mohla rozvinout nežádoucí koroze, a proto byl každý vzorek po obroušení omyt ethanolem, osušen proudem horkého vzduchu a uložen do polyethylenového uzavíratelného sáčku. Následovala příprava modelových korozních vrstev. Pro tento účel byly vybrány dvě kyseliny, a sice kyselina sírová a kyselina chlorovodíková. Korodování vzorků probíhalo ve dvou exsikátorech. Na dno každého exsikátoru byla umístěna Petriho miska s 20 ml dané kyseliny. Vzorky byly položeny na děrovaný keramický rošt, který se nacházel na Petriho misce. Uzavřené exsikátory byly ponechány ve tmě a bylo kontrolováno, zde se vytváří korozní produkty. Po 27 dnech byly vytaženy vzorky, které korodovaly v parách kyseliny sírové a byla provedena plazmochemická redukce. Vzorky korodující v parách kyseliny chlorovodíkové byly vytaženy za 34 dnů a následně byly také podrobeny plazmochemickému ošetření.

Dalším krokem tedy byla plazmochemická redukce připravených modelových korozních vrstev. Probíhala v reaktoru z křemenného skla (délka 90 cm, vnitřní průměr 9,5 cm) s vně umístěnými elektrodami. Byly voleny různé podmínky experimentů, a to výkon (50-300 W) a režim (kontinuální nebo pulzní se střídou 25, 50 nebo 75 %). Tlak v reaktoru se pohyboval kolem 160 Pa a průtok vodíku byl nastaven na 50 sccm. Zpracovávaný signál byl přes optický kabel veden do spektrometru a byla sledována časová závislost relativní intenzity OH radikálů. Z této intenzity byla také spočítána rotační teplota plazmatu. Dalším sledovaným parametrem byla teplota vzorku během experimentu. Je důležité znát teplotní zatížení vzorku a to kvůli možnému narušení slitiny, jakým je např. tvorba zrcátek na skleněném roštu, při kterém dochází k deponování cínu.

Vytvořené modelové korozní vrstvy se od sebe zásadně lišily. A to jak barvou, strukturou, tak také kompaktností. Vrstvy vytvářené v parách kyseliny sírové nepokrývaly celý povrch vzorku, byly bílé, červené, zelené a černé barvy a od povrchu neodpadávaly. Zatímco vrstvy vytvořené v parách kyseliny chlorovodíkové pokrývaly většinou celý povrch vzorku, byly zelené třpytivé barvy a při manipulaci se vzorkem někdy docházelo k odlupování.

V důsledku rozdílností v obou sériích modelových korozních vrstev, jsou odlišné i výsledky plazmochemické redukce. U některých vzorků s korozními produkty z par kyseliny sírové vůbec nedošlo k vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů a následnému poklesu. Jednalo se hlavně o vzorky s nízkou hodnotou dodávaného výkonu (50 W) a pulzní režimy se střídou 25 %. Po ošetření došlo pouze k ztmavnutí původních barev korozních produktů. U zbylých vzorků sice maximum zaznamenáno bylo, ale kompaktnost korozní vrstvy nebyla narušena a nedocházelo k samovolnému opadávání. Teplota vzorků během

experimentu se pohybovala v rozmezí 40-148 °C. Ani u jednoho vzorku nebyla pozorována tvorba zrcátek na skleněném roštu.

U vzorků, které korodovaly v parách kyseliny chlorovodíkové, vždy došlo k vytvoření maxima relativní intenzity OH radikálů a následnému poklesu. U výkonů 50 W bylo dosaženo maxima v 15. minutě, u 100 W v 10. minutě a u 200 a 300 W v 5. minutě po začátku experimentu. Barva redukovaných vrstev se změnila na bílou až šedou. U vyšších výkonů docházelo k samovolnému odpadávání korozních vrstev, ale taktéž zde byla pozorována nežádoucí zrcátka. Teplota vzorků se pohybovala v rozmezí 59-185 °C. Maximální teplota je zde o cca 40 °C vyšší než u série kyseliny sírové.

U vzorku C12 (300 W, pulzní režim se střídou 50 %) s korozními produkty z par kyseliny chlorovodíkové byla provedena SEM a EDX analýza. Nejprve pouze u zkorodovaného vzorku a poté u téhož vzorku po plazmochemickém ošetření. Výsledky ukazují, že po redukcii v korozní vrstvě nezůstal téměř žádný kyslík.

Ani u jednoho z vybraných korozních prostředí tedy nedošlo k požadované pozitivní redukcii modelových korozních vrstev. U kyseliny sírové byla redukovaná vrstva příliš kompaktní a při odstranění by bylo potřeba použít větší sílu a nástroje, což je u archeologických nálezů nemožné, kvůli možnému poškození. U kyseliny chlorovodíkové zase docházelo k většímu zahřívání a následnému odstraňování cínu ze slitiny. Pro lepší charakterizaci změn v korozních vrstvách a pochopení jejich vzniku by bylo dobré využít další analytické metody a následně lépe optimalizovat podmínky aplikace plazmatu na archeologické artefakty v praxi.

## 5 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ

$T_e$	teplota elektronů
$T_i$	teplota iontů
$T_N$	teplota neutrálních částic
$h_D$	Debyova délka
$\varepsilon_0$	permitivita vakua
$k$	Boltzmanova konstanta
$e$	elementární náboj
$n_i$	koncentrace iontů
$N_D$	počet párů nabitých částic v Debyově kouli
$\Pi$	plazmová frekvence
$\nu$	srážková frekvence
$N_{n',v',J'}$	populace na rotační hladině $J'$ vibračního stavu $v'$ elektronového stavu $n'$
$h$	Planckova konstanta
$c$	rychlost světla ve vakuu
$\nu$	vlnčet rotační čáry
$A_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$	pravděpodobnost spontánního přechodu
$R_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$	element matice přechodu
$g_{J'}$	stupeň degenerace hladiny
$S_{J',J''}$	síla čáry
$N$	celkový počet molekul
$Q$	partiční funkce
$T$	termodynamická teplota
$I_{n'',v'',J''}^{n',v',J'}$	intenzita rotační čáry
$T_R$	rotační teplota

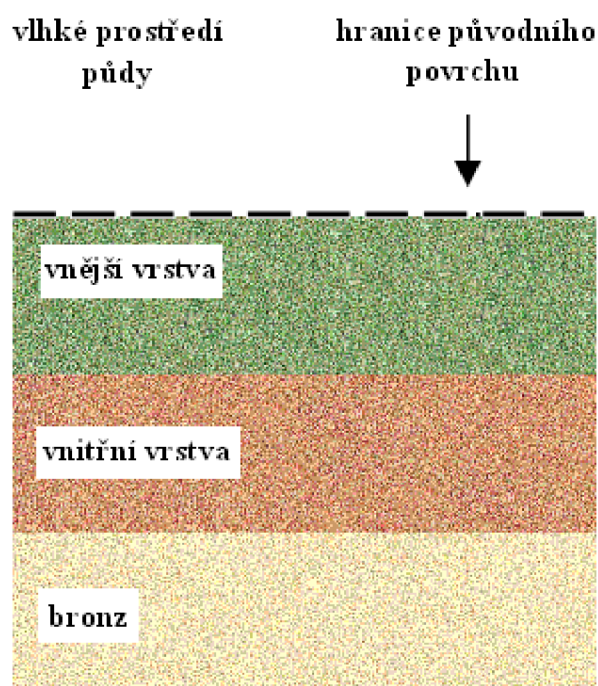


## 6 LITERATURA

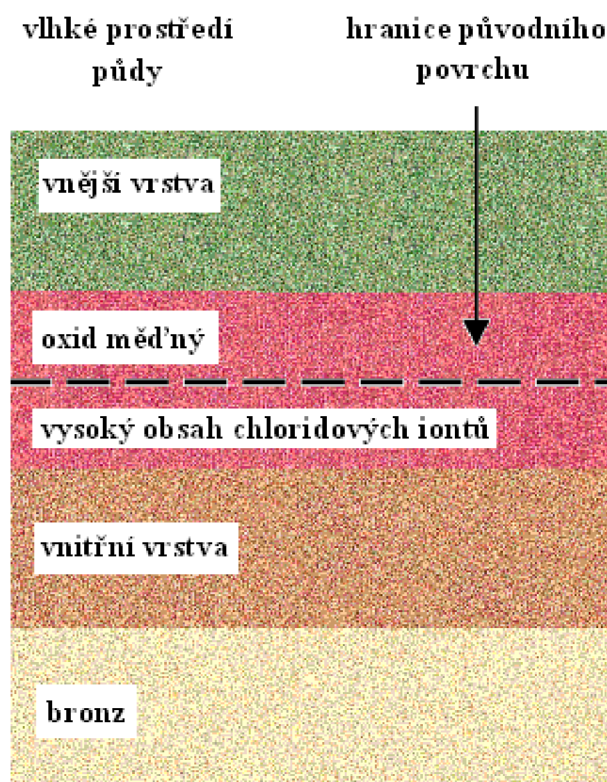
- [1] Rašková, Z.: *Využití plazmochemické redukce pro konzervaci archeologických nálezů*, Zpravodaj České vakuové společnosti, Česká vakuová společnost Praha, 2006.
- [2] *Program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI)* [online], [cit. 2011 05 05], dostupné z: <http://www.isvav.cz/programmeDetail.do?rowId=DF>.
- [3] Vojtěch D.: *Kovové materiály*, VŠCHT Praha, 2006, 185 stran, ISBN 80-7080-600-1.
- [4] De Figueiredo, J. C. D., Lins, V. F. C., De Bellis, V. M.: *Surface characterization of a corroded bronze-leaded alloy in a salt spray cabinet*, Applied surface science, 2007.
- [5] Vojtěch, D. a kolektiv: *Kovové konstrukční materiály II*, VŠCHT Praha, 1999, 260 s, ISBN 80-7080-350-9.
- [6] Topič, F. : *Patero obrázků z dějin knihy*, Praha, 1911, 98 stran.
- [7] *Doba bronzová* [online], [cit. 2011 04 26], dostupné z: <http://www.boiohaemum.cz/view.php?cisloclanku=2008030002>.
- [8] *Some types of bronze* [online], [cit. 2011 04 02], dostupné z: <http://www.bronzework.co.uk/Bespoke/bronzetypes.htm>.
- [9] Bartoniček, R. a kolektiv: *Koroze a protikorozi ochrana kovů*, Academia Praha, 1966.
- [10] Kotlík, P. a kolektiv: *Stavební materiály historických objektů*, VŠCHT Praha 1999, 112 stran, ISBN: 978-80-7080-347-9.
- [11] Kudláček, I.: *Koroze kovů* [online], Výukový materiál k předmětu Ekologie průmyslu, ČVUT Praha, Fakulta elektrotechnická, Katedra elektrotechnologie [cit. 2011 04 02], dostupné z: [http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/EKP/09\\_koroze.pdf](http://martin.feld.cvut.cz/~kudlacek/EKP/09_koroze.pdf).
- [12] Němcová, A., Pacal, B.: *Korozní zkoušení kovových materiálů* [online], Studijní materiál, VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství, [cit. 2011 03 20], dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/oporakoroze4/k2.html>.
- [13] *Korozní inženýrství* [online], Výukový materiál, VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, [cit. 2011 04 26], dostupné z: [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)
- [14] *Formy koroze* [online], Výukový materiál, VŠCHT Praha, Fakulta chemické technologie, Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, [cit. 2011 04 26], dostupné z: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/koratlas/formy.html>.
- [15] Robbiola, L., Blengino, J.-M., Fiaud, C.: *Morphology and mechanism of formation of natural patinas on archeological Cu - Sn alloys*, Corrosion Science, 1998, 2083-2111.
- [16] Janča, J., Kudrle, V., Eliáš, M.: *Fyzika plazmatu I*, Výukový materiál, MU Brno, Přírodovědecká fakulta, 2003.
- [17] Stern, D.P., Peredo, M.: *Plasma physics history* [online], [cit. 2011 04 02], dostupné z: <http://www-spod.gsfc.nasa.gov/Education/whplasma.html>.
- [18] Krčma, F., Slaviček, P.: *Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku*, Zpravodaj České Vakuové Společnosti – Sborník Letní školy vakuové techniky, Malá Morávka 2005.

- [19] Lišková, M.: *Plazmochemie* [online], Výukový materiál, MUNI Brno, Přírodovědecká fakulta, [cit. 2011 03 17], dostupné z:  
[http://is.muni.cz/th/77987/prif\\_m/plazmochemie.pdf](http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/plazmochemie.pdf).
- [20] Schmiedt, L.: *Úvod do fyziky plazmatu* [online], UK Praha, Matematicko-fyzikální fakulta, Katedra fyziky povrchů a plazmatu, [cit. 2011 04 28], dostupné z:  
<http://physics.mff.cuni.cz/ascii.cs/kfpp/s4r/plazma/>.
- [21] Martišovits, V.: *Základy fyziky plazmy*, UK Bratislava, 2006, 192 s, ISBN 80 223 1983.
- [22] Kozáková, Z.: *Plazmochemie I*, Výukový materiál do předmětu Plazmochemie I, VUT Brno, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie, 2011.
- [23] Krčma, F.: *Diagnostika plazmatu pro PACVD*, Sborník Letní školy vakuové fyziky, Bystrianská dolina 1999.
- [24] *Optické metody* [online], Výukový materiál ČVUT Praha, Fakulta stavební, Katedra materiálového inženýrství a chemie, [cit. 2011 04 10], dostupné z:  
<http://tpm.fsv.cvut.cz/vyuka/ychem/optickemetody.pdf>.
- [25] Plecenik, A. a kolektiv: *Moderná mikroskopia a digitálne spracovanie obrazu*, Dokumentace k vzdělávacímu programu, UK Bratislava, Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, 2008, 125 stran.
- [26] *Topografické změny v plazmaticky modifikovaných površích* [online], Výukový materiál pro Laboratorní cvičení z plazmochemie, UTB Zlín, Fakulta technologická, Ústav fyziky a materiálového inženýrství, [cit. 2011 05 01], dostupné z:  
[http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH\\_lab\\_03.pdf](http://ufmi.ft.utb.cz/texty/plazmochemie/PCH_lab_03.pdf).
- [27] Zemánek, N.: *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzi*, Brno, Diplomová práce, VUT Brno, Fakulta chemická, 2008, 100 s, vedoucí diplomové práce Doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

## 7 PŘÍLOHY



Obr. 43 Schématická struktura korozního Typu I [15]



Obr. 44 Schématická struktura korozního Typu II [15]



**Obr. 45** *Exsikator s bronzovými vzorky korodujícími v parách kyseliny chlorovodíkové*