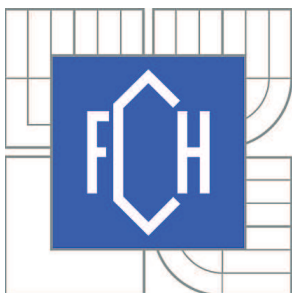


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

## REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV MOSAZI POMOCÍ NÍZKOTLAKÉHO NÍZKOTEPLNÍHO PLAZMATU

BRASS CORROSION LAYERS REDUCTION BY LOW-PRESSURE LOW-TEMPERATURE  
PLASMA

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

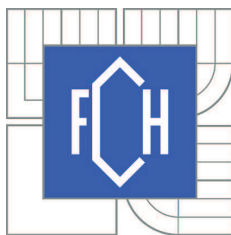
Ing. LUCIE ŘÁDKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2015



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

## Zadání dizertační práce

|                         |                                          |                                  |
|-------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|
| Číslo dizertační práce: | <b>FCH-DIZ0108/2015</b>                  | Akademický rok: <b>2015/2016</b> |
| Ústav:                  | Ústav fyzikální a spotřební chemie       |                                  |
| Student(ka):            | <b>Ing. Lucie Řádková</b>                |                                  |
| Studijní program:       | Fyzikální chemie (P1404)                 |                                  |
| Studijní obor:          | Fyzikální chemie (1404V001)              |                                  |
| Vedoucí práce           | <b>doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.</b> |                                  |
| Konzultanti:            |                                          |                                  |

### Název dizertační práce:

Redukce korozních vrstev mosazi pomocí nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu

### Zadání dizertační práce:

Dizertační práce se zaměřuje na plazmochemické odbourávání korozních produktů na mosazi. Cílem je studium vlivu podmínek výboje generovaného ve vodíku a směsi vodíku s argonem na proces redukce korozních produktů a stanovení optimálních podmínek. Výsledky této práce by měly být základem pro novou metodiku pro praktické využití v konzervátorské a restaurátorské praxi.

1. Seznámení s nejnovějšími trendy v restaurování a konzervování kovových archeologických předmětů.
2. Vypracujte vhodné postupy přípravy modelových korozních vrstev na mosazi.
3. Seznamte se s principem generace nízkotlakého radiofrekvenčního plazmatu ve vodíku a směsi vodík-argon a s jeho diagnostikou, zejména s optickou emisní spektrometrií.
4. Prostudujte vlivy podmínek výboje na redukci korozních vrstev (složení plyné směsi, aplikovaný výkon, střída, teplota).
5. Prostudujte vliv velikosti a tvaru ošetřovaného předmětu na jeho maximální teplotu během plazmochemického ošetření.
6. Na základě materiálových analýz vyberte optimální podmínky plazmochemického procesu.

### Termín odevzdání dizertační práce: 30.9.2015

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

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

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

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

V Brně, dne 1.7.2015

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

## ABSTRAKT

Tato práce pojednává o odstranění vrstev korozních produktů, které se mohou vyskytovat na archeologických nálezích. K redukci korozních vrstev bylo použité nízkotlaké nízkoteplotní plazma.

Experimenty byly provedeny na mosazných vzorcích. Modelové korozní vrstvy byly připravené dvěma různými způsoby. Některé sady vzorků byly připravené v laboratorních podmínkách ve dvou různých korozních prostředích, a to v prostředí amoniaku a parách kyseliny chlorovodíkové. Tyto vzorky korodovaly v exsikátoru. Několik vzorků bylo připraveno s inkrustací přidáním malého množství písku na povrch vzorku. Vzorky obvykle korodovaly 4 týdny. Druhý způsob, který byl použitý k přípravě vrstev korozních produktů, bylo zakopání vzorků do půdy nebo do kompostu. V tomto případě korodovaly vzorky přibližně dva roky.

Vzorky byly ošetřené v nízkotlakém plazmatu (150 Pa) ve válcovém reaktoru z křemenného skla (90 cm dlouhý a 9,5 cm v průměru). Na vnější straně reaktoru byly připevněné dvě měděné elektrody připojené přes přizpůsobovací člen k radiofrekvenčnímu generátoru (13,56 MHz). Průtoky pracovních plynů byly regulovány na sobě nezávislými regulátory hmotnostního průtoku. Mezi rotační olejovou vývěvu, kterou byl systém kontinuálně čerpán, a reaktor byla umístěná vymrazovačka s kapalným dusíkem a hliníkovými pilinami, kde byly zachytávány nečistoty. Vzorek byl během ošetření umístěn na střed skleněného držáku v reaktoru.

Plazma bylo generováno buď v čistém vodíku, nebo ve směsi vodík-argon. Celkový průtok pracovního plynu byl 50 sccm. Byly testovány různé poměry směsi vodík-argon, optimální byl poměr průtoků 30 sccm vodíku a 20 sccm argonu. Radiofrekvenční výboj byl použitý v kontinuálním a pulzním režimu s proměnlivou střídou při frekvenci 1000 Hz.

Teplota ošetřovaného předmětu byla měřená dvěma způsoby. V prvním případě byla teplota měřená termočlánkem typu K, který byl umístěn uvnitř vzorku. Ve druhém případě byla teplota průběžně monitorovaná teploměrem s optickým přenosem dat připevněným ke vzorku malým kouskem nerezového plíšku. Teplota 100–120 °C byla stanovená jako bezpečná teplota pro měď a měděné slitiny. Pokud byla teplota měřená teploměrem s optickým přenosem dat, byl během redukce automaticky upravován výkon (kontinuální režim) nebo střída (pulzní režim) tak, aby nedošlo k překročení této teploty.

Plazmochemická redukce je založená na generaci reaktivního atomárního vodíku. Reakce mezi kyslíkem a chlorem obsaženými v korozní vrstvě a vodíkovými ionty a neutrálními částicemi generovanými v plazmatu patří mezi hlavní reakce během redukce. Při těchto reakcích dochází k vytvoření nestabilního OH radikálu, který je vidět ve spektru v oblasti 306–312 nm. Toto záření bylo detekované pomocí optické emisní spektroskopie (Ocean Optics HR4000 s mřížkou 2400 vrypů/mm). Data získaná z optické emisní spektroskopie byla použita pro výpočet rotační teploty a sledovaného časového průběhu intenzity OH radikálů. Vrstvy obsahující korozní produkty nebyly během plazmochemické redukce odstraněné úplně, ale díky reakcím, které probíhaly v plazmatu, zkrěhly a mohly být po ošetření snadněji odstraněny.

Některé vzorky byly před a po ošetření analyzovány SEM-EDS, další vzorky byly analyzovány pomocí XRD. EDS analýza ukázala, že po ošetření vzorků docházelo ke snížení množství kyslíku a chloru, a to zejména při 400 W pulzním režimu.

## **Klíčová slova**

Plazmochemické ošetření, RF plazma, vodíkové plazma, archeologické nálezy, mosaz, koroze, redukce korozních produktů, SEM-EDS, XRD

## ABSTRACT

This thesis presents results of the corrosion layers removal which could be found on the archaeological artefact surfaces. The low pressure low temperature plasma reduction was used for this purpose.

Brass samples were chosen for this study. Two different ways have been used to form model corrosion layers. Several sets of corrosion layers were prepared in laboratory in two different corrosion atmospheres, namely ammonia atmosphere and atmosphere of hydrochloric acid. These samples were placed into desiccator. Small quantities of sand were added to some sets of samples so samples with sandy incrustation were prepared. The corrosion layers had been usually formed during four weeks. The second way, which was used to prepare model corrosion layer, was the natural corrosion in soil or compost. In this case, the corrosion layers had been formed approximately 2 years.

The samples were treated in the low pressure (150 Pa) cylindrical Quartz reactor (90 cm long and 9.5 cm in diameter) with a pair of external copper electrodes connected via the matching network to a radiofrequency generator (13.56 MHz). The flows of working gases were set by independent mass flow controllers. Whole system was continuously pumped by the rotary oil pump which was separated from the discharge reactor by liquid nitrogen trap with aluminium chips eliminating dust and reactive species from the gas flow. Each sample was placed on a glass holder at the reactor center.

Plasma was generated in pure hydrogen or in mixture of hydrogen and argon. Total flow of working gas was 50 sccm. Different ratios of gas mixture were tested, the ratio 30 sccm hydrogen and 20 sccm argon flows was the best. RF discharge was used in a continuous and pulsed regime. Pulsed mode was carried out with various duty cycle at the frequency of 1000 Hz.

There were two ways of temperature monitoring. The sample temperature during the treatment was monitored by a K-type thermocouple installed inside the sample in the first case. Thermometer optical probe was connected to the sample surface by a small stainless plate and allowed continuous sample temperature monitoring in the second way. Safe object temperature for copper and copper alloys is 100–120 °C. To avoid exceeding this temperature, power control or the duty cycle in pulse mode were automatically controlled if thermometer optical probe was used.

Plasma chemical treatment is based on generation of reactive atomic hydrogen in plasma discharge. The main reactions during reduction were reactions between oxygen and chloride contained in the corrosion layer and the hydrogen ions and neutral atoms generated in the plasma. These reactions create an unstable OH radical, which emits light in the region of 306–312 nm. This radiation was detected by the optical emission spectroscopy using Ocean Optics HR4000 spectrometer with 2400 gr/mm grating. Data obtained from this method were used to calculate rotational temperatures and integral intensity of OH radicals that were used for the process monitoring. Corrosion layer was not completely removed during the reduction, but due to the reactions which occur in the plasma corrosion layer became brittle and after plasma chemical treatment can be removed easily.

The SEM-EDS material analyses were carried out before and after treatment of some samples. Some samples were analysed by XRD analysis. EDS analysis showed that amount of oxygen and chloride was decreased, mainly at 400 W pulse mode.

## **Keywords**

Plasma chemical treatment, RF plasma, hydrogen plasma, archaeological artifacts, brass, corrosion, reduction of corrosion products, SEM-EDS, XRD

ŘÁDKOVÁ, L. *Redukce korozních vrstev mosazi pomocí nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 116 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

#### PROHLÁŠENÍ

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

.....  
podpis studenta

#### Poděkování

Ráda bych poděkovala svému vedoucímu práce doc. RNDr. Františku Krčmovi, Ph.D., dále pak Mgr. Radku Prikrylovi, Ph.D. za pomoc s experimenty, Ing. Drahomíře Janové za analýzy SEM-EDS a Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za XRD analýzy. Poděkování patří také Ing. Haně Grossmannové., Ph.D. z Technického muzea v Brně za konzultace ohledně konzervátorské praxe.

Dále bych ráda poděkovala své rodině, přátelům a všem blízkým lidem za podporu během studia.

Velký dík patří Ministerstvu kultury České republiky, které tento výzkum financovalo v rámci projektu programu NAKI, projekt č. DF11P01OVV004 Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů.

# OBSAH

|       |                                                                      |    |
|-------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1     | ÚVOD DO PROBLEMATIKY                                                 | 10 |
| 2     | TEORETICKÁ ČÁST                                                      | 13 |
| 2.1   | Archeologické nálezy a jejich uchování pro budoucí generace          | 13 |
| 2.2   | Plazmochemická redukce vrstev korozních produktů                     | 15 |
| 2.2.1 | <i>Plazmochemické aparatury užívané pro konzervaci v ČR</i>          | 19 |
| 2.3   | Plazma a jeho vlastnosti                                             | 21 |
| 2.3.1 | <i>Výskyt a použití plazmatu</i>                                     | 21 |
| 2.3.2 | <i>Ionizace a teplota plazmatu</i>                                   | 21 |
| 2.3.3 | <i>Typy částic v plazmatu</i>                                        | 23 |
| 2.3.4 | <i>Debyeova délka a Debyeova koule</i>                               | 23 |
| 2.3.5 | <i>Plazmová frekvence</i>                                            | 23 |
| 2.3.6 | <i>Vznik plazmatu</i>                                                | 24 |
| 2.4   | Mosaz                                                                | 25 |
| 2.5   | Koroze                                                               | 27 |
| 2.5.1 | <i>Typy koroze</i>                                                   | 27 |
| 2.5.2 | <i>Půdní koroze a vlastnosti půdy</i>                                | 30 |
| 2.5.3 | <i>Stratigrafie vrstev korozních produktů archeologických nálezů</i> | 32 |
| 2.5.4 | <i>Koroze jednotlivých složek mosazi</i>                             | 34 |
| 2.5.5 | <i>Koroze mosazi</i>                                                 | 37 |
| 2.5.6 | <i>Mechanismy koroze mosazi</i>                                      | 39 |
| 2.6   | Metody analýzy povrchového/objemového složení nalezeného artefaktu   | 41 |
| 2.6.1 | <i>Optická mikroskopie</i>                                           | 41 |
| 2.6.2 | <i>Rastrovací elektronová mikroskopie</i>                            | 41 |
| 2.6.3 | <i>XRD analýza</i>                                                   | 44 |
| 3     | POPIS EXPERIMENTU                                                    | 46 |
| 3.1   | Plazmochemická aparatura na FCH VUT v Brně                           | 46 |
| 3.2   | Generace aktivních částic v plazmatu                                 | 47 |
| 3.3   | Diagnostika plazmatu                                                 | 48 |
| 3.3.1 | <i>Relativní intenzita OH radikálů</i>                               | 49 |
| 3.3.2 | <i>Rotační teplota a její nepřesnost</i>                             | 50 |
| 3.4   | Teplota předmětu během plazmochemické redukce                        | 52 |
| 3.5   | Příprava vzorků a jednotlivé experimenty                             | 52 |
| 3.6   | Korozní produkty stanovené pomocí XRD                                | 53 |
| 3.7   | Různé poměry směsi pracovního plynu                                  | 56 |
| 4     | VÝSLEDKY A DISKUZE                                                   | 57 |
| 4.1   | Závislost teploty na velikosti a tvaru vzorku                        | 57 |
| 4.1.1 | <i>Rozřezaná mosazná kruhová tyč</i>                                 | 57 |
| 4.1.2 | <i>Rozřezaná mosazná plochá tyč</i>                                  | 60 |
| 4.2   | Vliv složení směsi pracovního plynu                                  | 62 |
| 4.3   | Vliv střídavy na obdourávání produktů koroze                         | 66 |
| 4.4   | Vliv inkrustace na plazmochemickou redukci                           | 69 |
| 4.5   | Ošetření vzorků omezené maximální teplotou                           | 71 |



|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| 4.6 Čištění mincí plazmatem                                 | 81  |
| 4.7 Redukce korozních produktů reálného mosazného artefaktu | 83  |
| 5 ZÁVĚR                                                     | 88  |
| 6 LITERATURA                                                | 90  |
| 7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ                                  | 100 |
| 8 PŘÍLOHY                                                   | 101 |
| 9 PREZENTACE VÝSLEDKŮ DIZERTAČNÍ PRÁCE A SEZNAM PUBLIKACÍ   | 111 |

# 1 ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Archeologické kovové nálezy jsou cennými pozůstatky kultur z minulosti. Jsou součástí kulturního dědictví, které tvoří hlavní zdroje informací o metalurgii a korozním chováním po staletích nalezených kovových předmětů. Nálezy obvykle nemohou být studované ihned po jejich objevení kvůli dramatickým změnám, ke kterým dochází během setrvání předmětu v zemi. Následné konzervování a restaurování musí zanechat znaky artefaktů, jako je např. tvar, dekorace a detaily povrchu, výroba, použití, význam (umělecký styl, náboženské účely, ...), atd., proto má velký význam nalezení původního povrchu, který měl předmět před začátkem koroze.

Informace o fyzikálně-chemickém stavu objektu mohou být zařazené do tří okruhů:

- vlastnosti materiálu objektu;
- tvar objektu, včetně tvarů všech jeho částí (konstrukce nebo vnitřní tvar);
- vzhled povrchu objektu.

Jedním z hlavních problémů při konzervaci artefaktů po jejich nálezů je skutečnost, že některé produkty koroze jsou velmi reaktivní a že rozmanité prostředí může narušit vrstvu korozních produktů vytvořenou na předmětu. Kompletní pochopení koroze vyžaduje zvážení změn, ke kterým dochází, když je předmět zakopaný v půdě, a jak tyto změny ovlivňují korozi po vykopání předmětu. Během těchto procesů hrají významnou roli oxidy a zejména chloridy [1].

Archeologické nálezy jsou jedinečným zdrojem informací pro výzkum dlouhodobého působení koroze. Výsledky ale mají často omezený význam, protože nejsou známé podmínky, v nichž předmět korodoval, nebo proto, že počet zkoumaných předmětů je malý, tudíž je srovnání obtížnější. Proto je velkou vzácností, pokud najdou archeologové dostatečně velkou a dobře diferencovanou skupinu předmětů, na kterých mohou pozorovat korozní procesy, ke kterým došlo v podobných podmínkách [2]. Naopak jako velkou výhodou lze brát to, že se výzkum kovových artefaktů a jejich konzervace v posledních letech značně zdokonalil. V minulosti byly nutné k analýze velké vzorky, zatímco dnes postačí malé množství kovu. Některé analýzy jsou dokonce neinvazivní, nedochází tak k poškození nálezu. Dříve nebyla příliš brána v úvahu integrita artefaktu při čištění kovového povrchu. Díky tomu docházelo často ke ztrátě původního povrchu. V současné době není možný zásah bez respektování původního povrchu obsahujícího jakékoliv archeologické nebo historické informace, které je možné získat během procesu čištění [1].

Existuje několik metod, které mohou být použité k průzkumu artefaktů. U kovů je možné zkoumat mechanické vlastnosti, tvar, strukturu a chemické složení. Velmi důležitými metodami zkoumání jsou ty, jejichž výstupem je obraz. Do těchto metod spadá fotogrammetrie (dokumentuje snímání objekt se všemi prostorovými souřadnicemi, digitalizací obrazu je možné zpracovat získaná data, vhodná k rekonstrukci tvarově složitých objektů), stratigrafie (popisuje posloupnost a strukturu vrstev v příčném řezu studovaného předmětu), metalografie (zkoumá vnitřní strukturu kovů a slitin), optická mikroskopie (studuje zvětšené povrchové struktury zkoumaného materiálu) a stereomikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie, rentgenografie a gamagrafie. Další skupinou metod jsou spektrální metody, které zahrnují rentgenovou fluorescenci, protonem indukovanou rentgenovou emisi (PIXE), neutronovou aktivační analýzu (NAA), atomovou absorpční/emisní spektroskopii a RTG difrakci (XRD) [3].

Po analýze je nutné, aby byl nález maximálně šetrně restaurován a konzervován. Pro použití ochranných systémů v restaurátorské doméně, by měl být výběr z protikorozních úprav založen na hodnocení různých specifických kritérií:

- skladovací podmínky artefaktu (venkovní, vnitřní, řízené nebo neřízené podmínky životního prostředí);
- přítomnost nebo nepřítomnost korozních produktů na povrchu, který může snížit účinnost ošetření;
- konečný vizuální vzhled ošetřeného povrchu předmětu, který by neměl být měněn;
- vratnost (reversibilita) ochranného systému. Odstranění ochranného systému by mělo být snadné, aby bylo možné budoucí ošetření předmětu.

Následující tři kritéria jsou v dnešní době důležitá k vyhodnocení použití ochranné vrstvy:

- dočasný charakter některých ošetření, která mají být, aby byla účinná, použita dvakrát nebo třikrát za rok;
- toxicita chemických látek zodpovědné za vlastnosti inhibice;
- cena ochranného systému [1].

Většina ochranných vrstev, jako jsou keramické a anorganické povlaky, inhibitory koroze, nátěrové hmoty a konverzní povlaky, byla nejprve vyvinuta pro průmyslové aplikace, a teprve následně byla testována v oblasti konzervace [1].

Samotná dizertační práce se zabývá plazmochemickou redukcí, která spadá do konzervátorských aplikací. Plazmochemická redukce je pouze jedním z kroků, které vedou k odstranění vrstev korozních produktů archeologických artefaktů. Zkorodovaný předmět je vložen do plazmatu. Reakcí vodíkových iontů s korozní vrstvou předmětu, hlavně s kyslíkem a chloridy, které jsou v této vrstvě obsažené, vznikají OH radikály a chlorovodík. Korozní vrstva se stává křehčí a po vyjmutí předmětu z plazmochemického reaktoru, je možné ji snadněji odstranit pomocí šábrů, skalpelu a dalších nástrojů.

Tato dizertační práce navazuje na bakalářskou a diplomovou práci se stejnými tématy. Bakalářská práce s názvem Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mosazi (2009) [4] se zabývala základním výzkumem chování zkorodované mosazi ve vodíkovém plazmatu. Nejprve byly vytvořeny modelové korozní vrstvy na mosazi v prostředí kyseliny chlorovodíkové a v prostředí amoniaku. Tyto vzorky byly následně ošetřeny 70–140 minut v kontinuálním režimu ve vodíkovém plazmatu při výkonech 50, 100, 150 a 200 W. Během ošetření byly optickou emisní spektroskopií sledovány změny probíhající v plazmatu. Z takto získaných dat byla spočítána relativní intenzita OH radikálů a rotační teplota plazmatu. V navazující diplomové práci s názvem Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu (2011) [5] byly opět vytvořené modelové korozní vrstvy na mosazi, tentokrát ale pouze v prostředí amoniaku, protože v tomto prostředí mosaz korodovala snadněji, než v kyselině chlorovodíkové. Poté byly vzorky ošetřeny v plazmatu, a to nejen v kontinuálním režimu (střída 100 %), jak tomu bylo v bakalářské práci, ale také v pulzním režimu se střídou 25, 50 a 75 %. Výkon plazmatu byl 100, 200, 300 a 400 W. Takto bylo ošetřeno 16 vzorků o velikosti (50×15×5) mm<sup>3</sup> po dobu 90–120 minut. Proces byl opět sledován optickou emisní spektroskopií a ze získaných dat byla vypočítána relativní intenzita OH radikálů a rotační teplota plazmatu. Kromě těchto dvou parametrů byla sledována u každého vzorku také jeho teplota pomocí termočlánu typu K umístěného uvnitř vzorku. Přehled maximálních teplot dosažených během ošetření je uveden v tabulce 1.

**Tab. 1** Maximální teploty vzorků ve °C o rozměrech (50×15×5) mm<sup>3</sup> ošetřovaných v diplomové práci [5]

| Výkon        | Střída |      |      |       |
|--------------|--------|------|------|-------|
|              | 25 %   | 50 % | 75 % | 100 % |
| <b>100 W</b> | 60     | 108  | 122  | 149   |
| <b>200 W</b> | 83     | 129  | 189  | 209   |
| <b>300 W</b> | 102    | 152  | 185  | 229   |
| <b>400 W</b> | 121    | 197  | 239  | 188   |

Tato dizertační práce je rozdělena do 5 částí: Úvod, teoretická část, experimentální část, výsledky a diskuze, závěr. V teoretické části jsou vysvětlené základní pojmy týkající se čištění archeologických nálezů, plazmochemické redukce a vývoje této metody, plazmatu, mosazi, koroze (převážně půdní koroze a koroze mosazi) a analýzy povrchu. V experimentální části je potom popsána plazmochemická aparatura používaná pro tuto práci, redukční procesy v plazmatu a diagnostika plazmatu. V části výsledky a diskuze jsou rozebrány jednotlivé experimenty, a to jak XRD analýza dlouhodobé koroze, závislost maximální teploty vzorků během plazmochemického ošetření na jeho hmotnosti, určení nejlepšího poměru směsi argon/vodík používaných k plazmochemické redukci, a nakonec plazmochemická ošetření (efektivní výkon 100 W, srovnání parametrů získaných ošetřením vzorků s korozní vrstvou bez písku a s pískem, ošetření vzorků, jejichž korozní vrstvy byly vytvořeny korodováním v půdě a v kompostu a jejichž maximální teplota během ošetření byla 120 °C, ošetření mincí hodnoty 20 Kč a reálného mosazného artefaktu).

Tato práce je koncipována tak, aby byla srozumitelná každému čtenáři, nejen protože je konzervování a restaurování archeologických nálezů velmi zajímavým tématem, ale také proto, že archeologické nálezy nám mohou prozradit mnohé z historie nejen naší země, ale také ze života lidí, kteří tu žili. Cílem této práce je hlubší prozkoumání chování mosazných předmětů v plazmatu a optimalizace procesu jejich plazmochemického ošetření.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Archeologické nálezy a jejich uchování pro budoucí generace

Na začátku práce je vhodné zmínit základní termíny týkající se zásahu, konzervace a restaurování [6]. Zásah zahrnuje všechna opatření prováděná při profesionální ochraně památek. Pod pojem zásah spadají jak aktivity související se stabilizací nebo úpravou materiálu památky, tak i řízení ochranného režimu nebo komplexní průzkum předmětu.

Rozlišují se dva typy konzervace, sanační a preventivní. Podstatou sanační konzervace je ochrana hmoty a konstrukce památky pomocí systému přímých zásahů do materiálů stabilizujících jejich fyzický stav. Cílem této konzervace je nijak neovlivnit historickou matérii památky a předmět uchovat ve stavu, v jakém se dochoval. Toto však není obvykle možné, proto může často sanační konzervace měnit charakter předmětu a redukovat jeho vypovídající schopnost.

Preventivní konzervace se zabývá ochranou památek systémem nepřímých opatření, tzn. optimalizací podmínek uložení a minimalizací předvídatelných rizikových faktorů. Jedná se o trvalou péči. Preventivní konzervace je účinná a hospodárná možnost, jak zachránit kvalitu památek a jak snížit nutnost intervenčních zásahů na minimum. Preventivní konzervace je upřednostňována před sanační.

Restaurování zahrnuje doplňování chybějících a silně poškozených prvků a odstranění součástí předmětu, které omezují jeho srozumitelnost nebo funkčnost [6].

Popis jednotlivých metod čištění archeologických nálezů je převzat z [6]. Čištění je ireverzibilní proces, který spadá jak do sanační konzervace, tak do restaurování. Cílem čištění je obvykle odkrytí původního povrchu předmětu. Metody čištění je možné rozdělit do tří hlavních skupin, na metody mechanické, metody na bázi rozpouštědel a na chemické metody. Při mechanickém čištění přichází předmět do kontaktu pouze s čistícím médiem, které zprostředkovává přenos síly potřebný k čištění. Ruční odstraňování prachu se obvykle provádí pomocí jemné textilie. Problém může nastat, pokud už je v textilií obsaženo mnoho nečistot, protože ty mohou předmět poškrábat. Čištění vzduchem může probíhat dvěma způsoby, vysáváním nebo ofukováním. Při vysávání je vzduch spolu s částicemi nečistot vtahován do vysavače, kde jsou obvykle zachytávány nečistoty na filtru. Opakem vysávání je ofukování vzduchem. Při ofukování vychází vzduch z trysky a proudí kolem povrchu předmětu, a tím odnáší částice nečistot. Odstraňované částice musí mít dostatečně malou soudržnost k povrchu. K mechanickému čištění mohou být použité i ruční nástroje, jako je skalpel nebo šábr (škrabák používaný k odstranění otřepů po vrtání, frézování nebo soustružení [7]), atd. Ruční nástroje se nejčastěji používají pro tvrdé a křehké vrstvy nečistot. Tlakem ostří na povrch vrstvy vzniká v této vrstvě trhлина a při dostatečné blízkosti u kraje vrstvy nečistot dojde k jejímu odtržení od povrchu. Nefunkční povrchové nátěrové systémy organického původu jsou odstraňovány pomocí tepla (oheň, horkovzdušná pistole). Působením tepla dojde ke změknutí pojiva nátěru a ten může být následně snadněji mechanicky odstraněn. Povrchové vrstvy objektů mohou být čištěny tlakovou vodou nebo párou. Paprsek vody musí být volen tak, aby nebyly odstraněny původní povrchové vrstvy. Jednou z dalších metod mechanického čištění jsou vibrace a ultrazvuk. Při ultrazvukovém čištění dochází k přenosu energie kapalným médii, které je mezi zdrojem vibrací a ošetřovaným předmětem. Výhodou čištění v ultrazvukové vaně je čištění předmětů s těžko přístupnými místy. Při využití vibrací přímo na ostří pracovního nástroje jde o stejný princip jako při čištění skalpelem, ale hrot navíc vibruje. Další technikou jsou abrazivní metody.

Abrazivo se skládá z malých částeczek materiálu, které přichází do kontaktu s povrchem ošetřovaného předmětu. Účinnost abraziva je dána velikostí zrna (obvykle se nepoužívají hrubozrné), tvrdostí materiálu (měkké, středně tvrdé, tvrdé) a tvarem hran (ostré i kulaté hrany). Velmi rozšířené je čištění tryskáním. Tlakový vzduch nebo voda uvádí při tryskání abrazivo do pohybu, abrazivo tak získá dostatečnou kinetickou energii. Podle použité technologie může být tryskací zařízení rozděleno na injektorový a tlakový systém. Běžně používanými abrazivy jsou korund, skleněná balotina, mleté ořechové skořápky nebo plastová drť. V poslední době se stále více prosazuje pevný  $\text{CO}_2$  (suchý led). Jeho výhodou je to, že jej lze použít pouze jednou, a tudíž nemůže kontaminovat ošetřený povrch nečistotami z jiných předmětů. Nerovnost povrchu bývá odstraněna broušením, kvalitního zrcadlového povrchu se dosahuje následným leštěním. K broušení se opět používá abrazivo, k leštění se používají leštící kotouče. Další možností mechanického čištění je ruční nebo strojové kartáčování používané k odstraňování korozních produktů. Ke strojovému kartáčování se používají rotační kartáče. U kartáčování je pracovním nástrojem konec vláknů. Poslední ze zmiňovaných mechanických metod je laser. Povrchová část krusty předmětu je převedena do stavu plazmatu a vzápětí je ochlazená. Prudké změny teploty vyvolají objemové změny, krusta je narušena a oddělí se od kovového povrchu. Výhodou laseru je rychlé čištění; nevýhodou je ale nedostupnost kvůli vyšším pořizovacím nákladům.

Principem čištění pomocí rozpouštědel a roztoků je převedení části nečistot do roztoku a jejich odmytí, zbobtnání a změkčení nečistot a následné odstranění. Pro úspěšné odstranění nečistot je vhodné použít taková rozpouštědla a jejich směsi, která umožní co nejlepší smáčení nečistot. Čím je menší smáčecí úhel (úhel mezi kapkou rozpouštědla a povrchem čištěného předmětu), tím je vyšší smáčivost kapaliny. Rozpouštědlo by mělo mít co nejnižší viskozitu, aby lépe pronikalo do těžko přístupných a porézních míst předmětu. Důležitou roli při ošetřování předmětů rozpouštědly hraje také těkavost. Rozpouštědla s vyšší těkavostí nepronikají při povrchovém ošetření hluboko do předmětu na rozdíl od rozpouštědel s nižší těkavostí, která jsou schopná penetrovat do větších hloubek. Tato vlastnost bývá využívána v případech, kdy je nutné odstranit pouze slabou povrchovou vrstvu (rozpouštědlo s vyšší těkavostí), nebo pokud mají být odstraněny hlouběji položené vrstvy (rozpouštědlo s nižší těkavostí). Metody čištění rozpouštědly je možné dělit na rozpouštědlové metody, kdy jsou nečistoty převedeny do roztoku beze změny jejich chemického složení, a reaktivní metody využívající chemických reakcí, kdy jsou nečistoty převedeny na rozpustnější sloučeniny. Mezi první metody patří čištění vodou a vodným prostředím a organickými rozpouštědly. Korozní produkty kovů i kovy jsou vodou dobře smáčené (hydrofilní), pokud jsou ale nečistoty na kovech organického původu, a nejsou proto vodou smáčené (hydrofobní) používají se roztoky povrchově aktivních látek – tenzidů. Na organické nečistoty, zejména pak na oleje, laky, vosky, je také možné použít organická rozpouštědla.

Principem čištění chemickou reakcí je chemická přeměna nečistot. K odstraňování organických nátěrů a povlaků jsou nejčastěji používány silně alkalické roztoky (např.  $\text{NaOH}$ ). Kyselé roztoky (např. kyselina fosforečná, mravenčí, citrónová, šťavelová) jsou používány k rozpouštění korozních produktů. Při čištění kovů mohou být použité také elektrochemické děje, kdy je kovové jádro ošetřovaného předmětu zapojené jako katoda v rámci elektrochemického článku. K čištění předmětů bývají také používána komplexotvorná činidla. Jedná se o ve vodě rozpustné chemické sloučeniny, které tvoří s ionty kovů dostatečně stabilní vodorozpustné komplexy. Z těchto sloučenin se nejčastěji používá Chelaton III (dvojsodná sůl kyseliny etylendiamintetraoctové EDTA). Nevýhodou Chelatonu III je rozpouštění

samotného kovového předmětu při delší době jeho pobytu v roztoku. Polyfosforečnany, zejména roztoky hexametafosforečnanu nebo tripolyfosforečnanu sodného se používají k odstranění vápenatých krust z povrchu archeologických nálezů. K čištění stříbra se nejčastěji používá thiomocovina ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ). Poslední metodou, která patří mezi čištění chemickou reakcí, je plazmochemická redukce v plynném prostředí za sníženého tlaku, kde je redukčním činidlem atomární vodík. Může být buzen buď vysokofrekvenční, nebo stejnosměrný výboj. Plazmochemická redukce korozních vrstev je často pouze částečná a po ošetření ještě následuje mechanické čištění [6]. Detailnímu popisu a historii plazmochemické redukce je věnována následující kapitola.

Velkým problémem při konzervování archeologických předmětů je chloridová koroze. Korozi je možné zpomalit případně zastavit procesem stabilizace. V naší republice se nejčastěji využívá ke stabilizaci elektrolytická deionizace v destilované vodě (tato metoda byla vyvinutá v Německu) [8].

## 2.2 Plazmochemická redukce vrstev korozních produktů

Už od 70. let 20. století byly realizovány experimenty, kdy byly plazmochemické výboje použité k čištění kovových materiálů. Za prvního vědce, který zkoušel aplikaci plazmatu k čištění kovů, lze považovat V. Danielse [9]. Jeho vědecký tým použil k redukcí dvě různé směsi plynů. První směs obsahovala kyslík a argon (v poměru 1:1), druhá vodík a argon (opět v poměru 1:1). V obou případech byly ke generaci radiofrekvenčního doutnavého výboje plazmatu použité vodorovné tyčové elektrody (1,6 kV, 50 Hz, 23 mA). Teplota předmětu ani v jednom případě nepřesáhla 50 °C. Tlak byl měřen Piraniho měřkou. Ve směsi kyslík/argon byl tlak plynu 17 Pa, ve směsi vodík/argon 13 Pa. Z výsledků vyplynulo, že vodíkové plazma je schopné vyčistit olovo, měď, stříbro a redukovat hematit na magnetit [9].

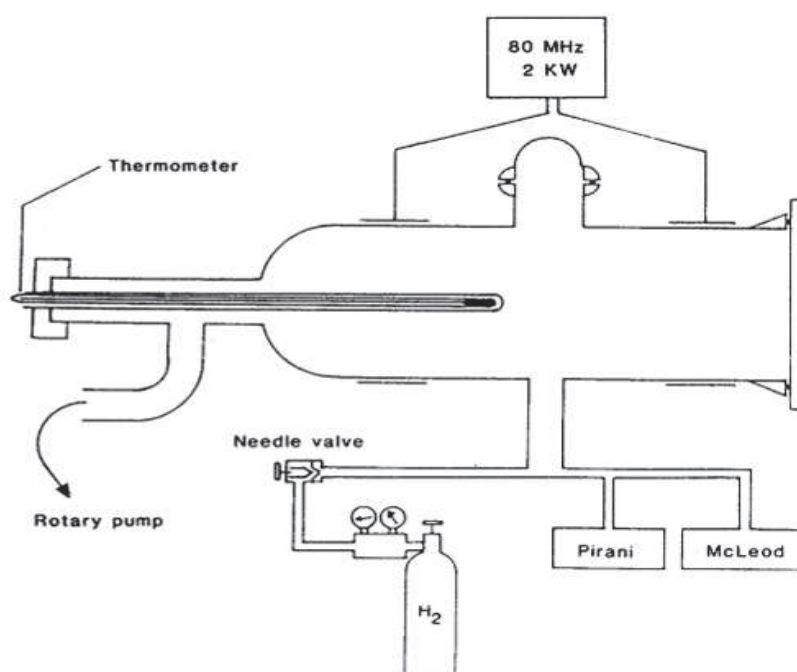
Po předchozích vydařených experimentech vyzkoušel stejný tým vědců aplikovat doutnavý výboj vodíkového plynu k vyčištění Daguerreotypií. Cílem práce bylo redukovat zčernalé stříbro zpět na stříbro. Redukce v plazmatu trvala 5–10 minut při napětí 300–400 V, teplota Daguerreotypií nepřekročila 40 °C [10].

Na práci V. Danielse navázala v polovině 80. let 20. století skupina S. Vepřka v Institutu anorganické chemie na Univerzitě v Curychu [11]. Tato skupina použila nízkotlaké vodíkové plazma k restaurování železných artefaktů. Docházelo k odstranění chloridů, a tím bylo značně sníženo riziko vzniku následné (sekundární) koroze. Teploty předmětů během ošetření nepřesahovaly 400 °C. Díky tomu nedocházelo k nevratným změnám v tepaném železe a zůstalo zachované původní složení a morfologie předmětu, a tím i důležité informace o původu a metodách výroby artefaktů.

Ošetření probíhalo v křemenné výbojové trubici o délce 35 cm a průměru 10 cm, jejíž schéma je na obr. 1. Na trubici byly umístěny z vnější strany 2 vodou chlazené měděné elektrody 6 cm široké a 15 cm dlouhé, na tyto elektrody bylo přivedeno vysokofrekvenční elektrické pole. Energie byla dodávána generátorem o frekvenci 80 MHz a výkonu 2 kW. Teplota byla měřená rtuťovým teploměrem umístěným do středu reaktoru. Celá výbojová trubice byla uzavřena do Faradayovy klece, aby se zabránilo vyzařování RF do okolí. Tlak během experimentu byl 0,3–2 torr (40–270 Pa), průtok plynu se pohyboval v desítkách sccm. Tímto způsobem byly ošetřené starověké železné artefakty (hřebíky, keltský nůž). Po ošetření bylo možné odkrýt původní povrch artefaktu pomocí ocelové jehly nebo skalpelu. Na ošetřených předmětech byly provedeny experimenty s následnou korozí. Předměty ošetřené a neošetřené ve vodíkovém plazmatu byly umístěny do válců s deionizovanou

vodou. U ošetřených vzorků nedošlo buď k žádným, nebo k minimálním změnám, zatímco u neošetřeného vzorku se objevilo na stěně a dně válce velké množství červenohnědé koroze a černého magnetitu [12].

V další práci využíval S. Vepřek experimentální aparaturu, která se skládala z výbojové trubice z Pyrexového skla (vnitřní průměr 15 cm, délka 45 cm) se 2 externími vodou chlazenými elektrodami, které byly připojené k vysokofrekvenčnímu generátoru (opět 80 MHz, 2 kW). Měření probíhalo při tlaku okolo 1 Torr. Teplota ošetřovaného předmětu byla měřena rtuťovým teploměrem pokrytým železným plíškem a pohybovala se v rozmezí 350 až 380 °C. Předmět byl během ošetření buď zavěšený na tenkém železném drátě, nebo byl položený na mřížce z křemenného skla. Doba ošetření se pohybovala mezi 20 a 70 hodinami [11]. Takto byl ošetřený například Římský klíč, váhy a jehla; všechny nálezy pocházejí z 2. století n. l. a byly nalezené ve Winterthuru (Švýcarsko).

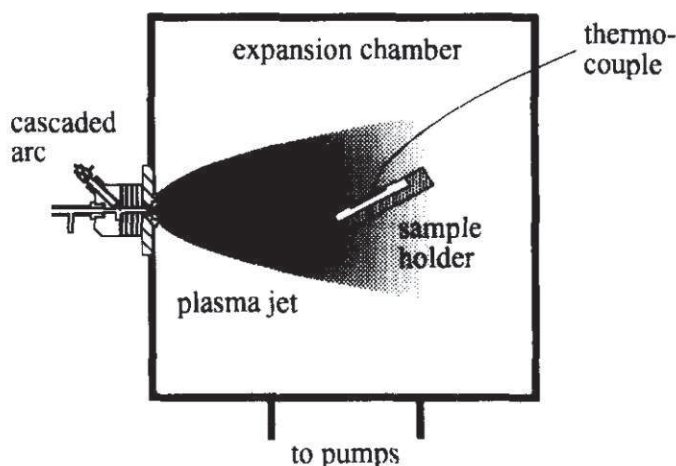


**Obr. 1** Schéma aparatury používané Stanislavem Vepřkem [11]

Další možností je ošetření železných artefaktů kaskádovým obloukem, jak bylo ukázáno v 90. letech 20. století. Plazma bylo generováno v kaskádovém obloukovém zdroji a expandovalo tryskou anodovým prostorem do vakuové komory (obr. 2). Vzorek byl umístěn na speciálním držáku. Teplota předmětu byla měřena termočlánkem. Teplota stoupala pomalu ke své koncové hodnotě, které bylo dosaženo během 10–15 minut [13].

Povrch předmětů byl po ošetření vodíkovým plazmatem porézni, což usnadnilo následnou impregnaci (impregnace roztaveným mikrokrystallickým voskem při teplotě okolo 100 °C; impregnace epoxidové pryskyřice při teplotě okolo 80 °C). Ošetřené předměty byly uchovány v muzeu při relativní vlhkosti 40–60 %. Po roce nedošlo na ošetřených předmětech k významné korozi. Lepší výsledky byly pozorovány u předmětů s epoxidovou pryskyřicí [14].





**Obr. 2** Schéma aparatury s kaskádovým obloukem [13]

Katarina Schmidt-Ott a kol. se od roku 1990 zabývali plazmochemickou redukcí ve vodíku v Národním muzeu ve Švýcarsku [15]. Plazmochemický reaktor se skládal z výbojové trubice z Pyrexového skla (průměr 40 cm, délka 150 cm). Na vrchní a spodní straně reaktoru byly umístěné 2 vodou chlazené válcové měděné elektrody. K těmto elektrodám byl připojen radiofrekvenční generátor o frekvenci 27,12 MHz a výkonu 4 kW. Předměty byly během ošetření umístěny na skleněné mřížce uprostřed reaktoru. Nízkého tlaku bylo dosaženo dvou-  
stupňovou rotační olejovou vývěvou. Tlak se během ošetření pohyboval mezi 20 a 90 Pa.

Aparatura byla vybavena 3 různými typy zařízení pro měření teploty.

- a) Rtuťový/alkoholový teploměr umístěný ve skleněné trubici. Byl v kontaktu pouze se stěnou reaktoru, ale nebyl v kontaktu ani s plazmatem ani s ošetřovaným předmětem. Ukazoval vyšší teploty, než následující 2 zařízení.
- b) Infračervený pyrometr, který byl umístěný mimo reaktor, zaměřený na předmět. Měřil absolutní teplotu povrchu artefaktu. Měření nebylo vhodné pro teploty nižší než 110 °C, při vyšších teplotách fungoval dobře pro železné artefakty.
- c) Termočlánek v plazmochemickém reaktoru, který byl ve fyzickém kontaktu s ošetřovaným artefaktem. Předpokládalo se, že teplota je na celém povrchu předmětu stejná [15].

Ve švýcarském muzeu byly ošetřovány železné předměty ve směsi argon/vodík (1:10), ošetření trvalo 6–7 hodin, výkon generátoru byl okolo 1 kW, teplota artefaktů 100–120 °C. Stříbrné předměty byly ošetřeny pouze v čistém vodíku při tlaku 13–40 Pa, ošetření trvalo 5–60 minut, teplota předmětu se během ošetření pohybovala mezi 40 až 90 °C [16].

Při další práci byly ošetřené železné hřebíky a stříbrné lžičky. Struktura artefaktů, resp. jejich korozních produktů, byla analyzována pomocí SEM-EDS [17].

Vodíkové plazma na znečištěné předměty použil také M. Mozetič z Institutu povrchového inženýrství a optoelektroniky na Slovinsku [18]. Experimenty probíhaly v nízkotlakém systému, který byl čerpaný dvou-  
stupňovou rotační olejovou vývěvou. Reaktor byl z borosilikátového skla. Mozetič použil radiofrekvenční generátor (27,12 MHz, 700 W) a parametry plazmatu byly měřené dvojnou Langmuirovou sondou a katalytickou sondou. Ošetřované předměty byly analyzovány Augerovou elektronovou spektroskopií. Tenká vrstva korozních produktů na povrchu vzorku, který byl z Fe-Ni slitiny, byla ošetřena ve vodíkovém plazmatu při tlaku 50 Pa a výkonu 300 W. Po 20 sekundách od začátku ošetření se barva povrchu změnila z hnědé na šedou. Stříbrné spínací kontakty byly ošetřeny 10 minut a jejich

maximální teplota byla 150 °C. AES analýza ukázala, že stříbro bylo vyčištěné, ale v předmětu se nacházelo stopové množství kyslíku a síry. Jako poslední byly ošetřené stříbrné mince při tlaku 100 Pa, ošetření trvalo 10 minut. Vzorek byl analyzován rentgenovou mikrosondou a výsledky ukázaly, že kromě stříbra se na povrchu mince nachází i železo a měď. Předmět byl znovu ošetřen v plazmatu a očištěn v ultrazvuku. Tento postup byl opakován 4× a poté už mince obsahovala pouze stříbro a nepatrné množství mědi [18].

V dalším případě bylo k redukci korozních vrstev použita metoda fyzikálního rozprašování v plazmatu. K ošetření nálezů byl použit systém využívající elektronové cyklotronové rezonance (ECR). Zdroj, kterým byla mikrovlnná trouba (2,45 Hz; 1,3 kW), byl připojen k podtlakové komoře obdélníkovým vlnovodem. Pracovní tlak argonu se pohyboval mezi  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  mbar ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$  Pa). Držák substrátu (průměr 7,6 cm, tantalová deska) mohl být dynamicky polarizován nezávislým RF zdrojem (13,56 Hz, 300 W). Parametry plazmatu, teplota, hustota a potenciál mohly být měněny v oblasti držáku substrátu změnou RF výkonu. Pohyblivá Langmuirova sonda byla vložena do vakuové komory průchodkou v horní přírubě.

Po rozsáhlém testování byly vybrány jako nejlepší pro efektivní čištění artefaktů následující podmínky:

- Elektronová teplota:  $k_B T_e \approx 12$  eV
- Elektronová hustota:  $n_e \approx 5 \times 10^{15}$  m<sup>-3</sup>
- Potenciál plazmatu:  $V_p \approx 25$  V
- RF polarizační výkon:  $P_{\text{bias}} \approx 40$  W

Čisticí cyklus se obvykle skládal ze tří 40 minutových expozičních cyklů v plazmatu. V každé expoziční době probíhalo prvních 30 minut bez RF polarizace a posledních 10 minut probíhalo s RF polarizací, aby se zabránilo nežádoucímu přehřívání artefaktů.

Artefakty nalezené v královské hrobce v Sipánu byly převážně z mědi, proto pro ně byla charakteristická zelená patina tvořená hlavně oxidy a uhličitany mědi, jako je například kuprit, malachit, atacamit, atd., která vznikala během dlouhodobého pobytu v zemi.

Nálezy byly analyzovány těmito metodami [19]:

- PIXE (Proton-Induced X-ray Emission) – analyzovány byly dvě oblasti, a to očištěná a zkorodovaná. Výsledky ukázaly přítomnost Cl, Si, S, Ca a Fe. Srovnání spekter z očištěné a neošetřené oblasti předmětů ukázalo, že matricí je Cl-Cu sloučenina, která obsahuje řadu stopových prvků z půdních residuí.
- RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) využívající protonové nebo alfa paprsky – povrch artefaktu se skládal z 38 % Cu, 15 Cl a 46% O<sub>2</sub>.
- ICP-MS (hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací) – touto metodou byla analyzována 3 místa artefaktu. V hloubce 20 μm pod povrchem byly nalezené tyto prvky Pt, Pb, Hg, Ne, Fe, K a Mg.
- XRD (X-ray difrakce) – byl potvrzen výskyt všech výše nalezených prvků, ale detailní výsledky nebyly v publikaci [19] uvedené.

I. Kozamanidi a jeho kolegové se v Řecku zabývali aplikací vodíkového plazmatu na zkorodovanou ocel a nalezené železné artefakty [20]. Předměty byly analyzovány pomocí XRD.

Reaktor měl tvar válce (o délce 130 cm a vnitřním průměru 40 cm) z Pyrexového skla. Vývěva dokázala reaktor vyčerpávat na  $10^{-2}$  Torr (1,3 Pa). Plyny byly přivedeny do reaktoru prostřednictvím jehlových ventilů a průtokoměrů. Teplota byla měřena rtuťovým teploměrem. Dvě měděné vodou chlazené elektrody (34 × 90 cm) umístěné na vnější straně reaktoru byly připojeny k RF generátoru (27,12 MHz, 4 kW). Vzorek byl umístěn na mřížku z Pyrexového skla v ose reaktoru. Vzorky byly ošetřovány v redukčním doutnavém výboji vodíkového

plazmatu při tlaku 0,8–1 Torr (107–133 Pa) a teplotě 240–280 °C. Předměty byly nejdříve několikrát ošetřeny v plazmatu v rozsahu 1–20 hodin. Během tohoto procesu se vnější vrstva oxidů stala poréznější. Vrstva byla následně odstraněna mechanicky (skalpelem), dokud se neobjevilo kovové jádro předmětu. Poté byly vzorky znovu několikrát ošetřeny, opět v rozsahu 1–20 hodin [20].

Redukcí korozních vrstev bronzu pomocí plazmatu se také v Řecku zabýval tým Jelicy Novakovic [21]. Radiofrekvenční aparatura byla opět velmi podobná té, kterou používal Stanislav Vepřek. Reaktor byl z pyrexového skla, měl tvar zvonové nádoby s vnitřním průměrem 40 cm a délkou 46 cm. Aparaturu bylo možné vyčerpávat na  $10^{-2}$  Torr (1,3 Pa) a vodík byl do reaktoru přiváděn přes jehlový ventil a průtokoměr. Teplota byla sledována pomocí termočlánku, který byl ukrytý v pyrexovém sklu. Dvě měděné elektrody ( $30 \times 32 \text{ cm}^2$ ) umístěny podélně na vnější straně reaktoru byly připojeny k radiofrekvenčnímu generátoru (27,12 MHz, 2,8 kW). Vzorky byly umístěny na pyrexové mřížce v ose výboje. Plazmochemické ošetření předmětů probíhalo ve vodíkovém plazmatu po dobu 1, 2 a 4 hodin při výkonu 650 W, teplotě 190–200 °C a tlaku 0,8 Torr (107 Pa).

Teploty byly vybrány v rozsahu 190–200 °C, protože podle fázového diagramu Cu-Sn by tyto teploty neměly mít žádný vliv na pevnou fázi. Také během předchozích výzkumů bylo prokázáno, že nebyly pozorované změny metalografických charakteristik (růst zrn nebo rekrytalizace) kovových předmětů.

Vzorky byly analyzovány optickým mikroskopem, SEM-EDS a ke zjištění mikrostruktury vzorků bylo použito XRD [21].

### **2.2.1 Plazmochemické aparatury užívané pro konzervaci v ČR**

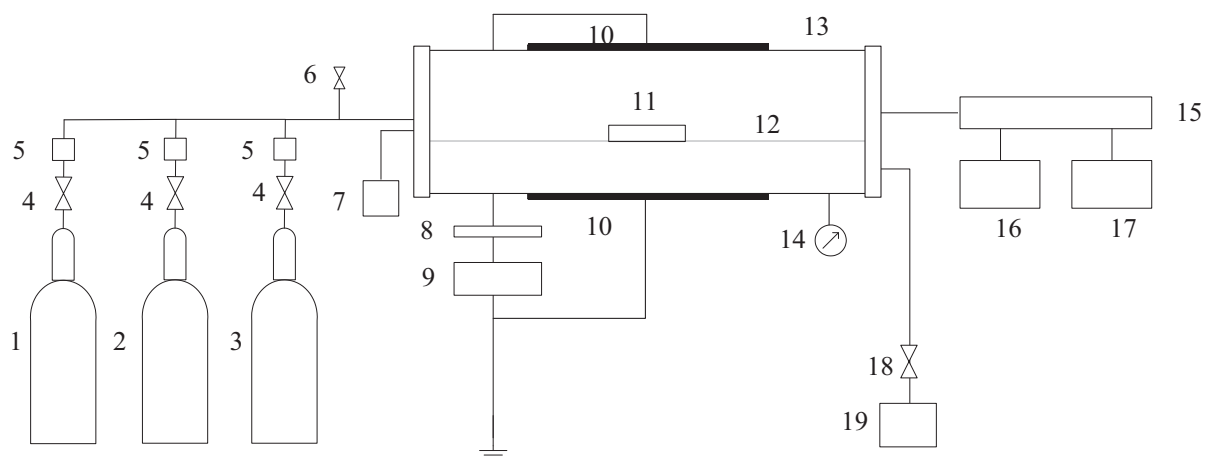
Za první plazmochemickou aparaturu v České republice je možné považovat aparaturu Miloše Klímy na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Radiofrekvenční plazma bylo generované v reaktoru válcového tvaru ze Simaxového skla. Na vnější straně reaktoru byly umístěny elektrody. Pro generaci plazmatu byl použitý vzduch, vodík a argon. Teplota předmětů byla měřena jak rtuťovým teploměrem, tak termočlánkem. Bylo ošetřeno několik stříbrných mincí a teplota předmětů během ošetření nepřesáhla 180 °C [22].

Jedinou metodou, kdy redukce neprobíhala uvnitř reaktoru, bylo použití plazmové tužky. Miloš Klíma z Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity se ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně zabýval účinky plazmové tužky na archeologické kovy a sklo. Plazmová tužka se skládala z plazmové trysky, případně systému plazmových trysek, v nichž byl buzen elektrický výboj. Výboj bylo možné generovat stejnosměrným, nízkofrekvenčním, vysokofrekvenčním nebo mikrovlnným zdrojem napětí za velmi malého dodávaného výkonu (jednotky až stovky W). Plazma bylo možné generovat jak ve volné atmosféře, tak pod hladinou kapaliny. Teplota plazmatu se pohybovala v rozmezí 30–800 °C v závislosti na konstrukční variantě a pracovních podmínkách [23].

Do Středočeského muzea v Roztokách u Prahy byla díky projektu dodána plazmochemická aparatura v roce 1996. Konzervační středisko ošetřovalo železné (při max. teplotě 150 °C) a stříbrné (při max. teplotě 180 °C) předměty v plazmatickém nízkotlakém vodíkovém výboji [24]. Ke vzniku atomárního vodíku, který, jak již bylo zmíněno, je nutný k redukci oxidů železa, docházelo ve vysokofrekvenčním plazmatu (27,12 MHz, 2,8 kW) mezi 2 elektrodami na vnější straně reaktoru. Ošetření železných předmětů trvalo 5 hodin při tlaku 0,4 Torr (53,3 Pa), ve směsi vodíku a argonu. Teplota předmětu byla sledována rtuťovým teploměrem. Původně byly předměty ošetřovány při 400 °C, kdy docházelo k odstranění

chloridových iontů, ale u železných kalených nástrojů docházelo k popouštění, čímž byla narušena metalografická struktura kovu [25].

V Technickém muzeu v Brně je plazmochemická aparatura umístěná v Metodickém centru konzervace (MCK). Tato aparatura, která je schematicky znázorněná na obr. 3, je válcová, průměr válce je 40 cm, délka 150 cm [6]. Jednotlivé části plazmochemického zařízení je možné rozdělit do tří subsystémů; vakuového, plynového a elektrického. Základním prvkem celé aparatury je skleněný SIMAXový recipient, na který jsou připevněné vnější elektrody. Oba konce recipientu jsou zaslepené kovovými víky, která zajišťují těsnost aparatury. Vakuový systém se skládá z dvoustupňové rotační olejové vývěvy s asynchronním motorem a kotvou nakrátko a vakuového solenoidového ventilu, který je úhlový typ LAVAT s elektronikou Termobit. Základem plynového subsystému je plynový rozvaděč a sada tlakových lahví s manuálními redukčními ventily. Tlakové lahve jsou umístěny ve speciální hermetické skříni, která zároveň obsahuje i odvětrávání. Měření a regulace průtoku je řízeno regulátory hmotnostního průtoku Omega. Elektrický subsystém je možné rozdělit do tří kategorií; elektrické části silnoproudé radiofrekvenční, elektrické části silnoproudé síťové a elektrické části slaboproudé. Do elektrické části silnoproudé radiofrekvenční patří RF zdroj s třífázovým přívodem a vodním chladicím okruhem a přizpůsobovací člen, který je také chlazen voním okruhem. Elektrickou část silnoproudou síťovou tvoří rozvaděč, který zajišťuje distribuci, jistění a spínání jednotlivých elektrických zařízení. Do elektrické části slaboproudé spadá systém na bázi PLC, jehož úkolem je řízení, měření a regulace všech subsystémů. Díky tomuto systému je termočlánkem měřena teplota ošetřovaného předmětu, vakuometrem je měřen tlak uvnitř recipientu, regulátory hmotnostního průtoku kontrolují průtoky jednotlivých plynů a navíc je měřen také výkon a odražený výkon na radiofrekvenční části silnoproudé. Zařízení je osazeno dotykovým ovládacím displejem a ovládacím panelem, který sdružuje všechny ovládací prvky celého zařízení na jedno místo [26].



**Obr. 3** Schéma plazmochemického reaktoru: 1, 2, 3 – plynové bomby; 4 – elektromagnetické ventily; 5 – regulátory hmotnostního průtoku; 6 – zavzdušňovací ventil; 7 – termočlánek; 8 – přizpůsobovací člen, 9 – RF zdroj; 10 – elektrody; 11 – ošetřovaný předmět; 12 – držák předmětu; 13 – skleněný recipient; 14 – vakuometr; 15 – PLC; 16 – HMI LCD; 17 – ovládací panel; 18 – solenoidový vakuový ventil; 19 – rotační olejová vývěva [26]

## 2.3 Plazma a jeho vlastnosti

Plazma je částečně ionizovaný plyn, je možné jej považovat za čtvrté skupenství hmoty. Ionizovaný znamená, že alespoň jeden elektron není vázán k atomu nebo molekule, a z atomů nebo molekul se stávají kladně nabitě ionty [27].

Nicméně každý ionizovaný plyn nemůže být považovaný za plazma, protože každý plyn je v nějakém malém stupni ionizován. Plazma je definováno jako kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování [28]. Kvazineutrální znamená, že koncentrace kladně a záporně nabitých částic jsou v dostatečně velkém objemu definovaném Debyeovou délkou (viz. dále) v rovnováze. Kvazineutrální je jak plazma, které se vyskytuje v přírodě, tak plazma uměle vyrobené v laboratoři [27].

Termín plazma poprvé použil Irving Langmuir (1928), protože vícesložkový, silně interagující ionizovaný plyn mu připomínal krevní plazmu. Langmuir napsal: „S výjimkou blízkosti elektrod, kde jsou obaly, které obsahují velmi málo elektronů, ionizovaný plyn obsahuje ionty a elektrony ve stejném množství, takže výsledný prostorový náboj, je velmi malý. Budeme používat název plazma, abychom popsali tuto oblast obsahující vyvážené náboje iontů a elektronů“ [27].

### 2.3.1 Výskyt a použití plazmatu

Plazma se vyskytuje v přírodě, ale může být i vyrobené v laboratoři a průmyslu, kde poskytuje příležitosti pro řadu aplikací, včetně termionizace syntézy, elektroniky (hardware počítačů a telefonů, plazmové televize), laserů, zářivek a mnoha dalších [27].

Plazma je vysoce využívané v praxi. Plazma může být využité v chemii a příbuzných oborech, protože teploty alespoň některých složek plazmatu a hustota energie mohou být výrazně vyšší než u konvenčních chemických technologií. Plazma je schopné produkovat velmi vysoké koncentrace energetických a chemicky účinných složek (např. elektrony, ionty, atomy a radikály, excitované stavy, fotony o různých vlnových délkách). Plazmochemické systémy mohou být v podstatě daleko od termodynamické rovnováhy, poskytují extrémně vysoké koncentrace chemicky účinných složek a udržují v objemu teplotu blízkou teplotě místnosti. Tyto vlastnosti plazmatu umožňují značné zlepšení tradičních chemických procesů a často úspěšně stimulují chemické reakce, které nejsou možné v konvenční chemii [27].

Plazmochemie je dnes rychle se rozvíjející oblast vědy a techniky, aplikace se rychle rozšířily z mikrovýroby v elektronice k vytváření ochranných nátěrů pro letadla, ze zpracování polymerních vláken a fólií k lékařské léčbě ran, a z výroby ozonu na plazmové televize [27].

Plazma se vyskytuje převážně ve vesmíru; z plazmatu jsou hvězdy, mlhoviny a zemská ionosféra. Nejvýznamnějším přírodním projevem plazmatu v zemské atmosféře je blesk.

Přírodní i uměle vyrobené plazma (získané výbojem v plynu) se vyskytuje v širokém rozmezí tlaků, elektronové teploty a elektronové hustoty [29]. Rozmezí teplot uměle připraveného plazmatu se může pohybovat od pokojové teploty až po teploty, jejichž hodnoty jsou srovnatelné s teplotou uvnitř hvězd a elektronové hustoty v rozpětí přes 15 řádů. Pro technologie má obvykle praktický význam plazma s elektronovou teplotou 1–20 eV (1 eV = 11 600 K) a s elektronovou hustotou v rozmezí  $10^6$ – $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [27].

### 2.3.2 Ionizace a teplota plazmatu

Všechny částice v plazmatu nemusí být ionizované, obvykle jsou plyny v plazmatu ionizované pouze částečně. Stupeň ionizace (tj. poměr hustoty nabitých částic a neutrálního plynu) je v běžném plazmochemickém systému v rozsahu  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  [27]. Podle stupně

ionizace se rozlišuje slabě a silně ionizované plazma. Ve slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních částic. V silně ionizovaném plazmatu převládá koncentrace nabitých částic nad koncentrací neutrálních částic [30]. Takové plazma se používá v termonukleárních plazmových systémech [27].

Podle teploty se rozlišuje vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma. Za vysokoteplotní plazma se považuje plazma, v němž je střední energie nabitých částic vyšší než 100 eV, této energii přísluší teplota vyšší než 1 MK. Takové plazma se obvykle vyskytuje v experimentech s řízenou termonukleární syntézou nebo v astrofyzice (vnitřní část Slunce, hvězdy). Nízkoteplotní plazma se vyskytuje ve výbojích a plazmových technologiích (např. zářivky a svítící reklamní výbojové trubice) [30].

Teplota plazmatu je určena průměrem kinetických energií částic v plazmatu, a to jak neutrálních částic, tak částic s nábojem, a jejich příslušnými stupni volnosti. Tyto částice mají velmi rozdílné hmotnosti, tedy i kinetické energie, a proto plazma jako více složkový systém může vykazovat více teplot. V elektrických výbojích je energie z elektrického pole nejprve nahromaděná elektrony mezi srážkami, a poté je přenášena z elektronů na těžké částice. Elektrony přijímají energii z elektrického pole během jejich střední volné dráhy a při kolizi s těžkými částicemi ztrácejí pouze malou část této energie, protože elektrony jsou mnohem lehčí než těžké částice.

Teplotní rozdíly mezi elektrony a těžkými neutrálními částicemi jsou v důsledku Joulova tepla ve slabě ionizovaném plazmatu obvykle přímo úměrné druhé mocnině podílu intenzity elektrického pole  $E$  a tlaku  $p$ . Pouze v případě malých hodnot  $E/p$  se teploty elektronů a těžkých částic k sobě přibližují, což je základní požadavek pro termodynamickou rovnováhu. Takovéto plazma se nazývá termální a v přírodě se nachází např. ve slunečním plazmatu. Ionizace a chemické procesy v plazmatu jsou závislé na teplotě.

Převážná většina plazmatu ale nedosahuje termodynamické rovnováhy. V takovém plazmatu se nachází částice o různých teplotách a o různých stupních volnosti. Teplota elektronů bývá obvykle o dost vyšší než teplota těžkých částic ( $T_e \gg T_0$ ). Takové plazma se nazývá netermální. Ionizace a chemické procesy v takovémto nerovnovážném plazmatu jsou přímo určené elektronovou teplotou, a proto nejsou tak citlivé na tepelné procesy a teplotu plynu. Příkladem netermálního plazmatu v přírodě je polární záře.

Je ještě nutné uvést, že v plazmatu můžeme na základě výpočtu z dat optické emisní spektroskopie získat hodnoty vibrační (excitační) a rotační teploty. Molekuly mohou v plazmatu vibrovat a rotovat a oba tyto pohyby jsou kvantovány. V porovnání jenom se samotnými atomy je množství energií, do nichž mohou být molekuly excitovány, mnohem vyšší. Proto je také počet přechodů v molekulách je mnohem větší, proto vykazují molekulová spektra poměrně komplikovanou strukturu. Vibrační teplotu lze vypočítat z počtu molekul nabuzených do daného vibračního stavu, který je charakterizovaného vibračním číslem, a z energie dané vibrační hladiny. Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekul [29] a dále je popsána v kap. 3.3.2.

Vztah mezi teplotami v netermálním slabě ionizovaném plazmatu je následující:  $T_e > T_v > T_r \approx T_i \approx T_0$ . Nejvyšší teplotou v systému je elektronová teplota ( $T_e$ ), následuje vibrační teplota ( $T_v$ ). Nejnížší teplotu v plazmatu mají těžké neutrální částice ( $T_0$ ), ionty ( $T_i$ ), mezi nejnižší patří také rotační teplota plazmatu ( $T_r$ ). V netermálních systémech bývá hodnota elektronové teploty okolo 1 eV (přibližně 10 000 K), přičemž teplota ostatních složek plazmatu má přibližně pokojovou teplotu [27].

### 2.3.3 Typy částic v plazmatu

Plazma obsahuje v částečně ionizovaném stavu 5 typů částic; foton, elektron, neutrální částici (atom nebo molekulu), kladný iont, záporný iont. Foton nabývá libovolných energií, které jsou přímo úměrné Planckově konstantě ( $h$ ) a frekvenci fotonu ( $\nu$ ). Energie volného elektronu závisí na jeho translační rychlosti. Atomy a molekuly se mohou nacházet v plazmatu v základním nebo excitovaném stavu. Při elektronové excitaci je molekula tvořená atomy, kde je elektron alespoň jednoho z atomů v excitovaném stavu. Kromě elektronové excitace existují ještě další dva vybuzené stavy, a to vibrační, odpovídající oscilacím jader atomů vzhledem k rovnovážné poloze, a rotační stavy, odrážející otáčení molekuly kolem osy, která prochází jejím těžištěm. Kladný iont může být jednou nebo vícekrát ionizovaný a může se nacházet v základním nebo excitovaném stavu. Záporný iont vzniká zachycením elektronu [31]. Jak kladné, tak i záporné ionty mohou být atomární i molekulární.

### 2.3.4 Debyeova délka a Debyeova koule

Teorie silných elektrolytů předpokládá, že se daný systém nachází v termodynamické rovnováze. Dokud na plazma nepůsobí vnější elektrické pole, jsou koncentrace iontů a elektronů stejné a rovnají se  $n_0$ . Po vložení nepohyblivého náboje o velikosti  $q$  do plazmatu se začnou částice se stejným nábojem odpuzovat a částice s opačným nábojem se budou přitahovat. Plazma se polarizuje a dochází k odstínění elektrického pole vloženého náboje. Z tohoto důvodu klesá potenciál elektrického pole. Vzdálenost, do které jsou náboje v plazmatu vnímány jako nestíněné, se nazývá Debyeova délka  $\lambda_D$  a je definována vztahem:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T}{2e^2 n_0}}, \quad (1)$$

kde je  $\epsilon_0$  permitivita vakua,  $k$  Boltzmannova konstanta,  $T$  teplota kladných a záporných částic [K],  $e$  náboj elektronu a  $n_0$  hustota stejně nabitých částic [ $m^{-3}$ ].

S Debyeovou délkou souvisí i počet částic v Debyeově kouli  $N_D$ . Jedná se o bezrozměrnou veličinu, která udává počet párů nabitých částic nacházejících se ve vnitřní části koule s poloměrem rovnajícím se Debyeově délce.

$$N_D = \frac{4\pi}{3} \lambda_D^3 n_0 \geq 1. \quad (2)$$

Tento parametr je velmi důležitý, protože charakterizuje fyzikální vlastnosti plazmatu. Pokud platí, že  $N_D \geq 1$ , tak se jedná o ideální, neboli Debyeovo plazma. Pokud ale platí, že  $N_D \leq 1$ , tak se jedná o neideální plazma [30].

### 2.3.5 Plazmová frekvence

Dalším důležitým parametrem plazmatu je plazmová frekvence, která je způsobená oscilací jednotlivých částic v plazmatu. Elektrony kmitají ve fázi v různých místech. Frekvence plazmatu může být vyjádřena

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_0}{\epsilon_0 m_e}}, \quad (3)$$

dosazením elementárních konstant do této rovnice je získán výraz pro praktické výpočty

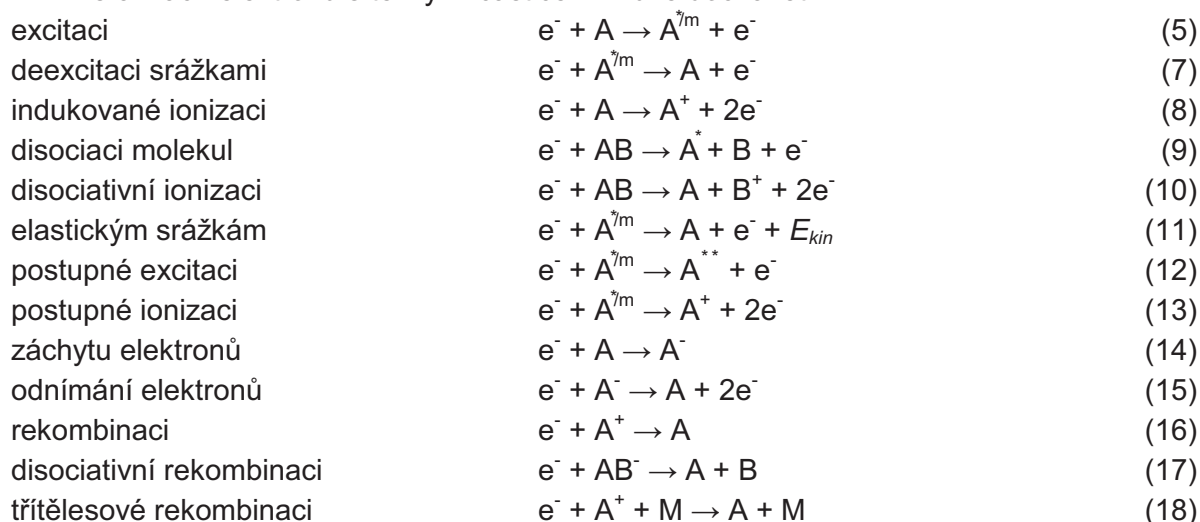
$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 9\sqrt{n_0} \text{ [Hz]}, \quad (4)$$

kde  $n_0$  je hustota záporně nabitých částic [ $m^{-3}$ ] [30].

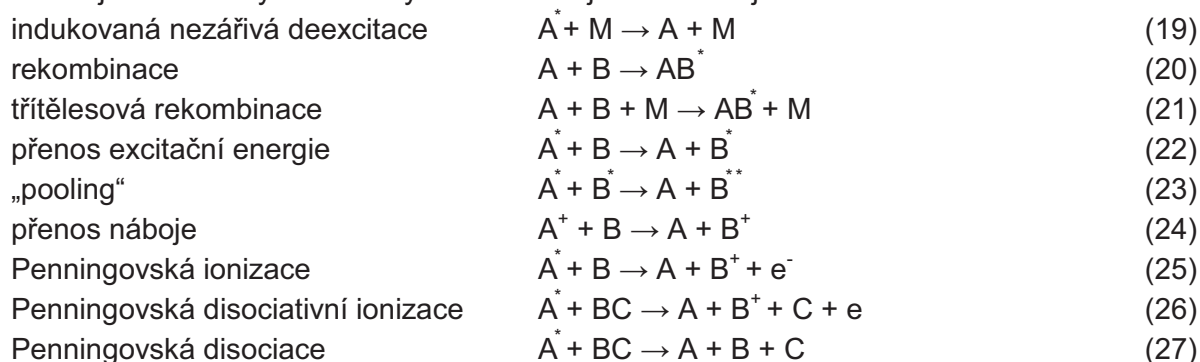
### 2.3.6 Vznik plazmatu

Plazma může vznikat zahříváním nebo elektrickým výbojem. Zahřívání může probíhat chemickou cestou (např. termojadernou syntézou, oxidací) nebo smršťováním objektu (např. gravitací) nebo elektromagnetickým polem, pokud je plynné prostředí vodivé. Při vzniku plazmatu elektrickým výbojem je nutná interakce nabitých částic s vnějším elektrickým polem. Energie, kterou získají nabitě částice od elektrického pole, se přemění na kinetickou energii. Z částic, které se v plazmatu nachází (těžké částice, ionty, elektrony), jsou nejvíce urychlovány elektrony, které jsou nejlehčí, a proto mohou snadno integrovat s ostatními částicemi v plazmatu. Pravděpodobnost jednotlivých interakcí je dána tzv. účinným průřezem. Může docházet buď ke srážkám elektronů s těžkými částicemi, nebo probíhají srážky pouze mezi těžkými částicemi navzájem. V následujících rovnicích \* označuje excitovaný stav, m metastabilní částici, M je libovolné těleso nebo stěna reaktoru [32].

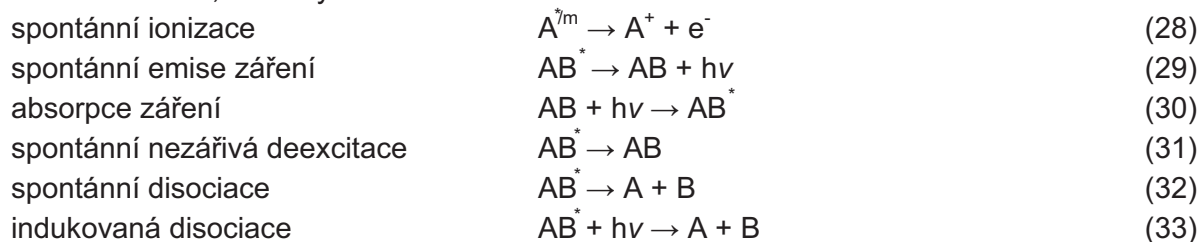
- Při srážkách elektronů s těžkými částicemi může docházet k:



- Vzájemné srážky mezi těžkými částicemi jsou následující:



- Další reakce, ke kterým může docházet:





## 2.4 Mosaz

Kovy se používají ve zcela čistém stavu pouze ve výjimečných případech. Velmi využívané jsou slitiny mědi, které mají vyšší tvrdost, mechanickou pevnost, lepší slévárenské vlastnosti a tvarovatelnost za studena než čistá měď. Podle počtu obsažených prvků se slitiny dělí na binární (2 prvky), ternární (3 prvky), kvartérní (4 prvky), atd. Binární slitina může být v tuhém stavu tvořena tuhým roztokem obou prvků, směsí krystalů obou čistých prvků, směsí krystalů tuhých roztoků obou prvků nebo krystaly sloučeniny obou prvků [33].

Slitina mědi a zinku se obecně nazývá mosaz. Kromě těchto dvou hlavních prvků, může mosaz také obsahovat cín, železo, olovo, antimon a jiné prvky pocházející ze surovin nebo přidané během tavení. Mosaz se často pokládá za moderní slitinu, protože výroba čistého zinku je technologicky velmi obtížná [34].

V praxi se nejčastěji používají mosazi s obsahem zinku do 45 %. V binárním diagramu na obr. 4 je vidět pět peritektických přeměn<sup>1</sup>, během kterých vznikají intermetalické fáze  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  a  $\eta$  [36]. Rovnovážný diagram znázorňuje postup tuhnutí slitin s různým poměrem složek [33].

V tomto odstavci jsou popsány nejvýznamnější fáze mosazi. Fáze  $\alpha$  je substitučním roztokem zinku v mědi. Rozpustnost zinku v tuhém stavu omezena, při 900 °C se rozpustí přibližně 32 % zinku, při 454 °C se rozpustí až 38 % zinku. Slitiny obsahující přibližně do 38 % zinku jsou homogenní a nazývají se  $\alpha$ -mosazi. Pro  $\alpha$ -mosazi je typická vysoká tažnost, maxima tažnosti dosahují slitiny s přibližně 30 % zinku. Intermetalická fáze  $\beta$  je neuspořádanou elektronovou sloučeninou s kubickou prostorově centrovanou mřížkou, která je poměrně tvárná. Fáze  $\beta$  se stává v rozmezí teplot 454–468 °C uspořádanou  $\beta'$  fází, která je křehká. Mosazi, které obsahují přibližně 38–45 % zinku, jsou heterogenní a označují se  $\alpha+\beta'$  mosazi. Pevnost mosazí vzrůstá s rostoucím obsahem zinku a v heterogenní  $\alpha+\beta'$  oblasti při 45% obsahu zinku dosahuje pevnost svého maxima. Výskyt fáze  $\gamma$  ve struktuře vede ke ztrátě houževnatosti slitiny, proto se  $\beta'+\gamma$  mosazi v praxi nepoužívají. Ještě je třeba dodat, že tvrdost mosazí roste s rostoucím obsahem zinku [36].

Mosaz se používala už v době římské. Na našem území začala doba římská na konci 1. století př. Kr. a skončila ve 4. století po Kr. Mosaz té doby nebyla nikdy téměř čistá, často obsahovala olovo, cín nebo další příměsi [37]. Přidáním olova do slitiny se snížila teplota tání a odlévání mosazi bylo snadnější [38]. Byla používána převážně k výrobě spon a dalších předmětů [37].

Ve středověku byla mosaz získávána žiháním mědi s oxidem zinku pod vrstvou dřevěného uhlí. Páry zinku se rozpouštěly v mědi a slitina byla vypouštěna do připravené keramické nádoby. Tento proces potvrzuje nádoba nalezená v Opavě [39].

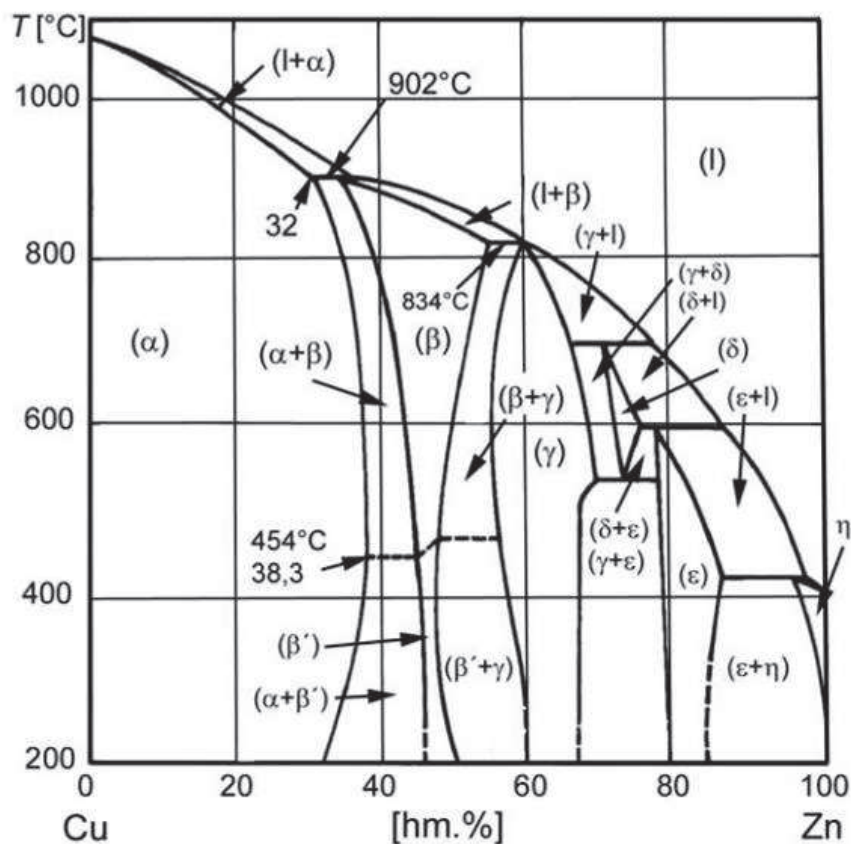
Slitiny také obsahovaly v malém množství olovo, cín, a železo. Olovo a železo mohlo pocházet z rud zinku a je možné je běžně najít ve starověkých mosazích a bronzích. Železo může také pocházet ze špatně rafinovaných starověkých mědí [40].

Významnými vlastnostmi mosazi jsou pevnost a odolnost proti korozi. Mosaz bývá obvykle žlutá a různých odstínů této barvy může být dosaženo přidáním dalších prvků jako je hliník nebo mangan, velkou roli hraje i množství zinku ve slitině [41]. Do moderních žlutých

---

<sup>1</sup> Peritektická přeměna je reakce taveniny se směsnými krystaly, při níž se tvoří směsné krystaly nového typu. Přeměna probíhá při konstantní teplotě. Vyskytuje se v rovnovážných diagramech slitin, jejichž složky mají značný rozdíl v teplotě tání [45].

mosazí se přidává nízké množství hliníku kvůli lepší korozní odolnosti a kvůli zvýšení tekutosti, díky čemuž se získává hladší povrch [40]. V Osmanském období (1516–1918), kdy docházelo k rozsáhlému obchodování s Evropou, se žlutá mosaz stala levnou alternativou pro výrobu šperků, hlavně pro zlatě zbarvené náramky [42].



**Obr. 4** Rovnovážný stavový diagram Cu-Zn [35]

Slitiny, které obsahují více než 50 % zinku, jsou bílé. Bývají velice křehké, proto do nich bývají přidávány další příměsi. Dnes tyto bílé mosazi nejsou tolik používané, velmi byly používané okolo roku 1950 např. k výrobě nákupních vozíků [43].

Koncentrace mědi a zinku se liší artefakt od artefaktu, a tím jsou ovlivněny vlastnosti slitiny. Vzhledem k tomu, že se zinek nevyskytuje v kovové formě, museli dříve metalurgové mosaz nějakým způsobem vyrábět. Předpokládá se, že zinek se získával z rud zinku, jako je  $ZnS$  (blende – sulfid zinečnatý),  $ZnCO_3$  (calamine – uhličitan zinečnatý), a  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$  (hemimorphite). Mosazné artefakty ve světě nejčastěji pocházejí z doby bronzové. Nejstarší mosazné artefakty nalezené v České republice rovněž pocházejí z doby bronzové, ale mnoho dalších artefaktů bylo nalezeno v osadách a pohřebištích z období římské říše [34].

Mosaz se díky obsažené mědi hůře identifikuje, protože měď poskytuje lepší barevné důkazové reakce než zinek. Dříve se mosaz identifikovala tak, že byla měď ze směsi oddělena srážením se sulfanem nebo alkalickým sulfidem. Sulfid zinku byl dobře rozpustný ve zředěné kyselině chlorovodíkové, naopak sulfid mědi zůstal ve formě sraženiny. Zinek poté reagoval s difenyltiokarbazonem (Dithizon) a vznikl červený rozpustný chelát [45]. Dnes existují jednodušší analytické metody, které jsou i nedestruktivní. Optimálně může být předmět analyzován rentgenem.

## 2.5 Koroze

Materiály v průběhu času stárnou, degradují a korodují, až nakonec dospějí do stádia, kdy nemohou vykonávat svoji funkci, trhají se, lámou nebo se mohou zcela rozpadnout. Tyto procesy se nazývají stárnutí, degradace, koroze, eroze a únava. Děje, které probíhají samovolně nebo jsou ve struktuře materiálu předem naprogramovány, se nazývají stárnutí [33].

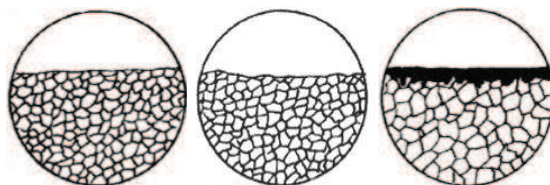
Koroze může být definována jako fyzikálně-chemická interakce, často elektrochemické povahy, kovu a prostředí vedoucí ke změnám vlastností kovu, které mohou vyvolávat významné zhoršení funkce kovu nebo technického systému, jehož složkami je kov. Látka, která ve styku s daným kovem vyvolává korozi, se nazývá korozní činidlo nebo také agresivní složka. Tato korozní činidla bývají obsažena v korozním prostředí.

V souvislosti s korozi je nutné zmínit i pasivaci. Pasivace je omezení korozního působení pasivační vrstvou, což je přilnavá ochranná vrstva vytvořená na povrchu kovu během reakce kovu s prostředím. Opakem pasivace je depasivace. Depasivace je zvýšení rychlosti koroze pasivovaného kovu způsobené celkovým nebo místním odstraněním pasivační vrstvy [46].

### 2.5.1 Typy koroze

Rozlišují se dva základní typy koroze, chemická a elektrochemická. Elektrochemická koroze je koroze s nejméně jednou anodickou (elektrodová reakce, při které dochází k přenosu kladného náboje z elektronového vodiče do elektrolytu) a jednou katodickou (elektrodová reakce, při které dochází k přenosu záporného náboje z elektronového vodiče do elektrolytu) reakcí. Čistě chemická koroze je koroze bez elektrochemické reakce [46].

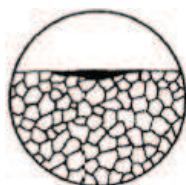
Další dělení koroze je podle vzhledu korozního napadení.



**Obr. 5** Rovnoměrná (celková) koroze [47]

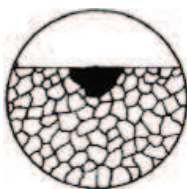
U rovnoměrné neboli celkové koroze (obr. 5) zasahuje korozní napadení rovnoměrně celý povrch. Jak je vidět na obr. 5 u levého a prostředního schématu koroze, liší se tvary korozního napadení pouze nerovností povrchu. U schématu napravo se již může jednat o přechod mezi rovnoměrnou a selektivní korozi.

U nerovnoměrné koroze nezasahuje koroze celý povrch, ale probíhá v různých místech různou rychlostí. Podle toho pak rozlišujeme několik typů korozního napadení.



**Obr. 6** Skvrnitá koroze [47]

Skvrnitá koroze ukázána na obr. 6. Jedná se o nepravidelné mělké korozní napadení, kdy je šířka napadení podstatně větší než jeho hloubka. Rozměr tohoto napadení může být větší než velikost zorného pole i při malém zvětšení.



**Obr. 7** Důlková koroze [47]

U důlkové koroze (obr. 7) se hloubka korozního napadení rovná přibližně jeho šířce.



**Obr. 8** Bodová koroze [47]

U bodové koroze (obr. 8) je hloubka korozního napadení podstatně větší než jeho šířka.



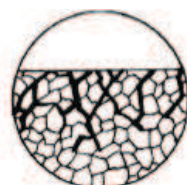
**Obr. 9** Podpovrchová koroze [47]

U podpovrchové koroze (obr. 9) prostorově rozsáhlé napadení zaujímá na povrchu vzorku jen malou plochu. U prostředního a pravého schématu jsou jednotlivá korozní napadení pod povrchem, dokonce mohou být i bez přímého spojení s povrchem, případně probíhá koroze zcela v objemu materiálu bez viditelného propojení s povrchem.



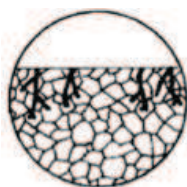
**Obr. 10** Koroze po vrstvách [47]

U korozního napadení koroze po vrstvách (obr. 10) se vyskytují různě velká zrna, odlišné fáze, vměstky, precipitáty, apod., jejichž rozmístění odpovídá rozmístění korodovaných vrstev.



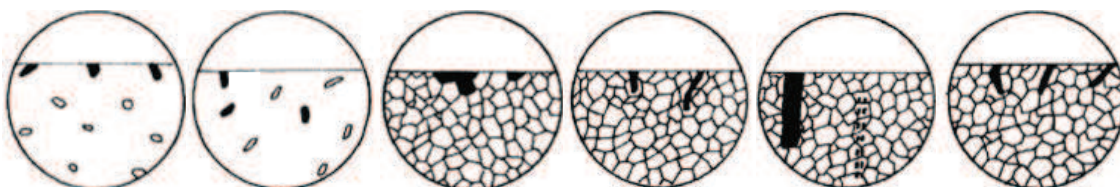
**Obr. 11** Mezikrystalová koroze [47]

Mezikrystalová koroze (obr. 11) se vyznačuje výskytem zkorodovaného pásma podél hranic zrn kovu. Může dojít ke korozi buď všech nebo jen některých zrn.



**Obr. 12** Transkrystalová koroze [47]

Transkrystalová koroze (obr. 12) se projevuje přítomností značného počtu transkrystalových trhlin (současné napadení hranic zrn i vlastních zrn).



**Obr. 13** Selektivní koroze [47]

Dalším typem koroze, která je velmi významná zejména u nehomogenních materiálů, jako jsou například slitiny, je selektivní koroze. Tento typ koroze se může vyskytovat v různých podobách, které jsou zobrazeny na obr. 13. Korozní napadení, u něhož koroduje jen určitá fáze, je na prvním schématu zleva. Korozní napadení, při němž koroduje určitá část kovu i bez přímého kontaktu se zkorodovaným povrchem, je na druhém schématu zleva. U dalšího typu selektivní koroze (třetí schéma zleva) korodují pouze jednotlivá zrna, jejichž fyzikální stav byl nějakým způsobem změněn, např. deformací. Další možností selektivní koroze (třetí schéma zprava) je korozní napadení, u něhož korodují pouze deformované části zrna. Vytváří se tak pásmo korozního napadení probíhající i několika zrny, ale toto pásmo je užší, než tloušťka jednoho zrna. Korozní napadení, při kterém koroduje pásmo v místě řádkovitě vyloučených vměstků, je na druhém schématu zprava. U korozního napadení podle schématu zcela vpravo dochází ke korozi širší části zrna podél jeho hranice [47].

Kromě koroze podle vzhledu je možné rozlišovat i různé typy koroze podle mechanismu, jakým vznikly. Jednotlivé typy jsou uvedeny níže.

- Mikrobiální koroze – vzniká působením mikroorganismů přítomných v korozním systému;
- Bakteriální koroze – mikrobiální koroze vyvolaná činností bakterií;
- Galvanická koroze – vzniká působením korozního článku (korozní článek je nakrátko spojený galvanický článek v korozním systému, v němž je korodující kov jednou z elektrod systému);
- Bimetalická koroze – druh galvanická koroze, elektrody koroze jsou tvořeny dvěma rozdílnými kovy;
- Koroze vloženým proudem – elektrochemická koroze způsobená vnějším zdrojem elektrického proudu;
- Koroze bludnými proudy – je druh koroze vloženým proudem způsobená tekoucím proudem jinými než zamýšlenými cestami;
- Štěrbinová koroze – vzniká v úzkých mezerách mezi kovovým a jiným povrchem (kovovým nebo nekovovým) a probíhá podél nebo v blízkém okolí tohoto rozhraní;
- Koroze pod úsadami – koroze probíhá pod úsadami korozních produktů nebo jiných látek, případně v jejich bezprostředním okolí;

- Koroze svaru – koroze nacházející se ve svarovém spoji nebo v jeho okolí;
- Nožová koroze – projevuje se jako úzká štěrbina na rozhraní základní materiál/přídavný materiál svarového nebo natvrdo pájeného spoje nebo v jeho blízkosti;
- Erozní koroze – společné působení koroze a eroze.

Typy koroze, které vznikly vzájemným působením fyzikálně-chemických vlivů a koroze, jsou následující:

- Kavitační koroze – společné působení kavitace a koroze; nejčastěji se vyskytuje v rotačních čerpadlech nebo na lodních šroubech;
- Vibrační koroze – tento typ koroze vzniká společným působením koroze a vibračního skluzu mezi dvěma styčnými povrchy. Vyskytuje se např. na mechanických spojkách vibrujících konstrukcí;
- Koroze opotřebením – společné působení koroze a tření mezi dvěma posuvnými povrchy, které jsou v kontaktu;
- Korozní únava – společné působení koroze a střídavého mechanického namáhání kovu, kdy často dochází k praskání kovu;
- Koroze za mechanického namáhání (koroze za napětí) – společné působení koroze a mechanického namáhání kovu, které je na kov vloženo nebo je vyvoláno zbytkovým pnutím;
- Korozní praskání – praskání vyvolané korozi za mechanického namáhání;
- Vodíková křehkost – absorpce vodíku kovem, dochází tak ke snížení houževnatosti nebo tažnosti kovu. Vodíková křehkost může způsobit praskání;
- Puchýřování – výsledkem procesu jsou viditelné vypouklé vady na povrchu předmětu, které vznikly místní ztrátou soudržnosti pod povrchem;
- Odlupování – dochází k oddělení a odtržení částí povrchové vrstvy;
- Ztráta lesku (zmatnění) – vznik skvrn nebo změna barvy kovového povrchu způsobená tvorbou tenké vrstvy korozních produktů [46].

### 2.5.2 Půdní koroze a vlastnosti půdy

Další možností, jak rozlišovat různé typy koroze, je prostředí, kde koroze vzniká. Mezi nejznámější koroze podle prostředí patří [48]:

- Atmosférická koroze;
- Koroze ve vodách;
- Půdní koroze;
- Mikrobiální koroze;
- Koroze v betonu;
- Koroze v lidském organismu;
- Koroze ve vodných roztocích průmyslových elektrolytů;
- Koroze v plynech.

Pro archeologické nálezy je nejdůležitější půdní koroze, a tedy také vlastnosti půdy.

#### **Půda**

Zemina se dá klasifikovat jako nositel archeologické informace.

V půdě je možné stanovit její

- a) zrnitost – jednotlivé typy půd se od sebe liší procentuálním zastoupením frakcí zrn. Celý vzorek půdy se nazývá hrubozem, ten se dělí na skelet (částičky větší než

2 mm) a jemnozem (částičky menší než 2 mm). Hrubozem je také možné označit jako koloidní soustavu, protože se jedná o směs obsahující jak jemné, tak hrubé částice.

- b) konzistenci
- c) vlhkost – stanovují se 2 typy vlhkosti, a to objemovou (množství vody je vztažené k objemu odebrané zeminy) a hmotnostní (základem výpočtu je hmotnost suché zeminy a obsah vody se určuje v %)
- d) objemovou hmotnost – poměr hmotnosti objemové jednotky zeminy v přirozeném stavu k jejímu objemu (např. hmotnost zeminy ve zcela naplněném půdním válečku k jeho vnitřnímu objemu)
- e) vodní kapacitu – rozlišuje se retenční a plná. Retenční vodní kapacita je maximální množství vody, které je půda schopna trvaleji zadržet vlastními silami po 24 hodinách v téměř rovnovážném stavu po nadměrném zavlažení. Plná vodní kapacita neboli nasáklivost je vlhkost půdy, kdy jsou všechny póry zaplněny vodou. Je to dočasná vlhkost bezprostředně po dešti.
- f) mez lepkavosti
- g) stabilitu půdních agregátů
- h) barvu

Pro odběr vzorků zeminy se používají tzv. půdní válečky. Půdní válečky jsou speciální sondy pro odběr vzorku, konec sondy je opatřený uzávěrem. Ukázka takového válečku je na obr 14. Z válečku se před odběrem sejme krycí víčko a váleček se zatlačí do půdy. Odstraní se okolní zemina, váleček se rovně odřízne nožem, sloupec zeminy uvnitř se překryje drátěnými sítky, a nakonec se hermeticky uzavře víčky [49, 50].



**Obr. 14** Sada půdních válečků [51]

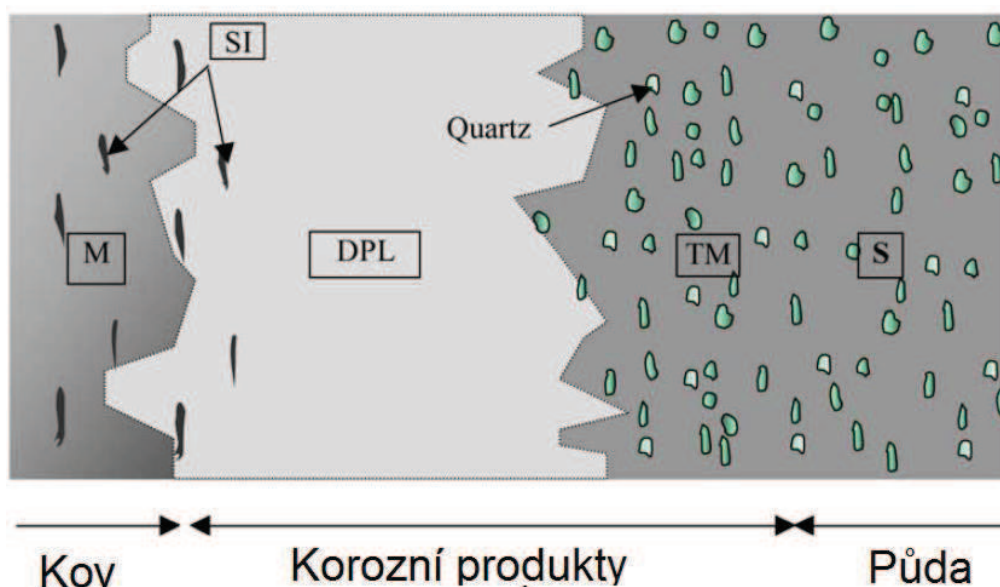
Půdu je možné považovat za agregát minerálů, organické hmoty, vody a plynu (převážně vzduchu). Půda je vytvořená kombinací zvětrávání (působením voda a větru) a ekologického rozpadu. Podíl základní složky je rozdílný pro různé typy půdy. Jako příklad může být uveden rozdíl mezi humusem a plážovým pískem. Humus obsahuje vysoký podíl organické hmoty, zatímco obsah organické hmoty v plážovém písku je téměř nulový. Navíc se vlastnosti půdy liší i v závislosti na hloubce. Pokud je veden svislý řez půdou, je získán tzv. půdní profil; různé vrstvy půdy se nazývají půdní horizonty. Jednotlivé půdní horizonty jsou klasifikovány jako:

- A povrch půdy (obvykle tmavě zbarvený kvůli vysokému obsahu organické hmoty),
- O organický horizont (obsahuje zbytky rozkládajících se rostlin),
- E eluviální horizont (světle zbarvený),
- B akumulární horizont (obsahuje některé oxidy kovů),
- C základní materiál (do značné míry nezvětralé skalní podloží) [52].

Půda je korozivní prostředí, protože obsahuje soli, kyseliny, alkalické a organické sloučeniny. Účinek těchto sloučenin a souhra dalších faktorů, jako je vlhkost, vodivost, odpor, pH, koncentrace kyslíku a bakteriální aktivita ovlivňují proces koroze. Půdy, které obsahují vysoké koncentrace chloridových a sulfátových iontů, jsou obvykle více korozivní [53].

### 2.5.3 Stratigrafie vrstev korozních produktů archeologických nálezů

Jedním z hlavních cílů restaurátorů je najít v korozních produktech původní tvar archeologického nálezu. Bertholon a spolupracovníci zavedli pojem limitu původního povrchu (LIMOTOS). Autoři tento pojem definovali jako hranici mezi povrchem předmětu a okolní půdou před začátkem procesu koroze. „Vnitřní korozní produkty“ mohou obsahovat „vnitřní ukazatele/markery“ vycházející z kovového podkladu (např. struska inkluze) a „vnější korozní produkty“ obsahují „vnější ukazatele/markery“, jako jsou např. nerosty půdy (křemenná zrna). LIMITOS není vždy shodný s původními hranicemi předmětu, protože může dojít k pohybu při tvorbě různých oxidů [54].



Obr. 15 Průřez archeologickým nálezem [54]

Průřez archeologickým nálezem, který je schematicky znázorněn na obr. 15, může být popsán následovně od kovu k půdě:



- kovový substrát (M) obsahující různé množství prvků a inkluzi strusky,
- vrstva korozních produktů z oxidů, oxy-hydroxidů, chloridů a/nebo uhličitánů. Tyto fáze jsou obecně dobře krystalické a kompaktní ve srovnání s vnějšími fázemi korozního systému (DPL). Tato vrstva může obsahovat interní ukazatele/markery, jako je inkluze strusky (SI), pocházející z kovového substrátu,
- přechodová zóna (TM) mezi vrstvou korozních produktů a půdou obsahující jak korozní produkty, tak i částice z půdy (křemenná zrna, na obr. 15 označená jako Quartz). Tato zrna mohou být považována za vnější ukazatele/markery,
- půda (S), kde se nenachází žádné korozní produkty [54].

Nalezené předměty jsou náchylné k poškození, přičemž fyzikální poškození je méně důležité než chemické. Sám kov má tendenci dostat se za vhodných podmínek do původního stavu, zejména minerálního, ze kterého byl extrahován. V případě archeologických kovových nálezů může prostředí půdy generovat vhodné elektrochemické podmínky a kov se tak může vrátit do minerálního stavu. Z různých studií vyplývá, jaká je závislost mezi prostředím a zachováním kovového stavu předmětu, např. menší koroze byla pozorována v důsledku anaerobních podmínek, které vytvářely bakterie, protože dokážou redukovat sírany [55].

Archeologické nálezy bývají obvykle poškozeny chloridovými ionty, které pronikají do předmětu během jeho pobytu v zemi. Po nalezení předmětu, chloridy dále oxidují, a tak vytvářejí značný tlak v korozních vrstvách a mohou způsobit praskání, roztříštění a lámání křehkých předmětů. Navíc je nutné zmínit, že chloridy jsou katalyzátory elektrochemické koroze.

I když základní principy tohoto procesu jsou dobře známé, informace o distribuci chloridových iontů v předmětu a jeho vztahu k praskání a rozvoji koroze známé nejsou. Chloridové ionty jsou obtížně analyzovatelné, protože jsou umístěny hluboko v korozních vrstvách. Analýza je možná rentgenovou fluorescencí, rentgenovou difrakcí a Ramanovou spektroskopií, ale je nutné příčné rozřezání předmětu [56].

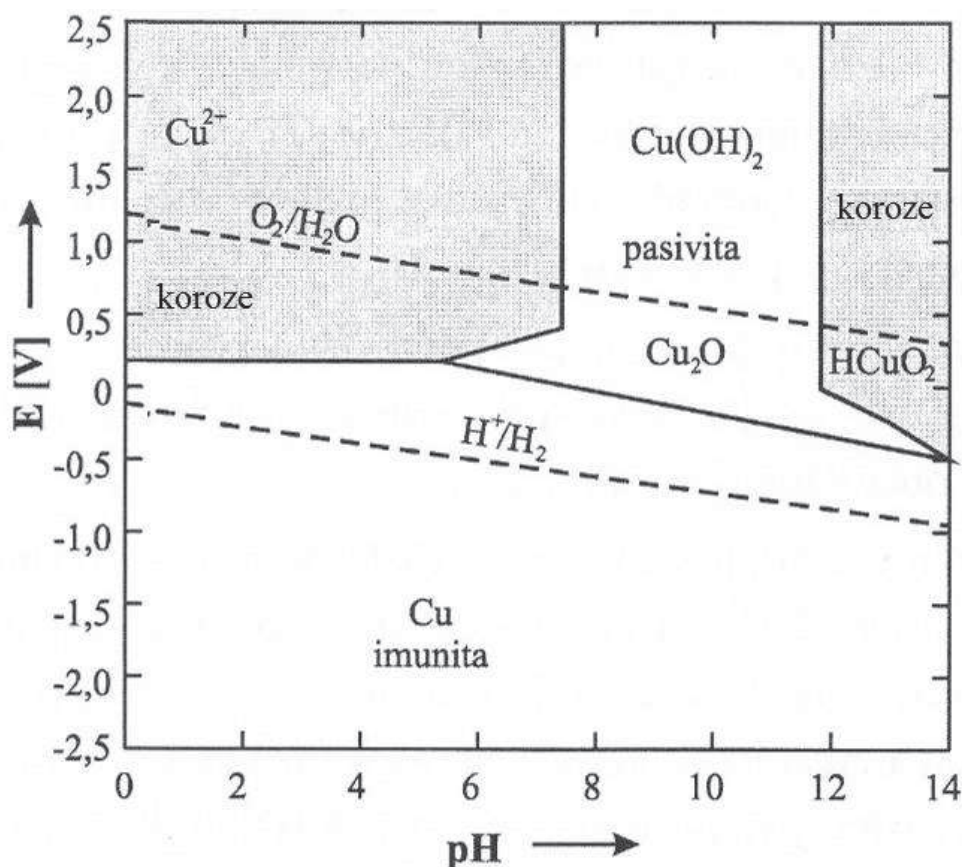
Chloridem kontaminované archeologické železo je nestabilní a problematické pro ukládání v muzejních sbírkách. V práci [57] byly srovnány tři metody odstranění chloridů; alkalický roztok siřičitanu sodného (0,1 M NaOH / 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), při pokojové teplotě a při teplotě 60 °C a roztok hydroxidu sodného (0,1 M) při teplotě místnosti. Extrakce chloridu byla monitorována iontmetrem. V této práci bylo ukázáno, že alkalické ošetření je účinnou metodou, která výrazně snižuje obsah chloridů, a hraje tak důležitou roli v zachování archeologických železných sbírkových předmětů [57].

U měděných slitin se nejčastěji setkáváme s korozními produkty chloridem měďným a sulfidem měďným. Protože tyto korozní produkty neposkytují patinou příjemného vzhledu na povrchu kovu, není důvod pro jejich uchování. Ve skutečnosti dochází k tmavému zbarvení (vzhled olova nebo cínu) povrchu mosazi, které je způsobené sulfidy. Chloridy mědi jsou velmi nestabilní. Stabilní sulfidy mědi odbarvují pouze měď, způsobují nepřírozený vzhled kovu a jsou snadno odstranitelné komerčními čistícími rozpouštědly, kyselinou mravenčí nebo kyselinou citrónovou [58]. Chloridové ionty se z předmětu odstraňují tzv. desalinací [59].

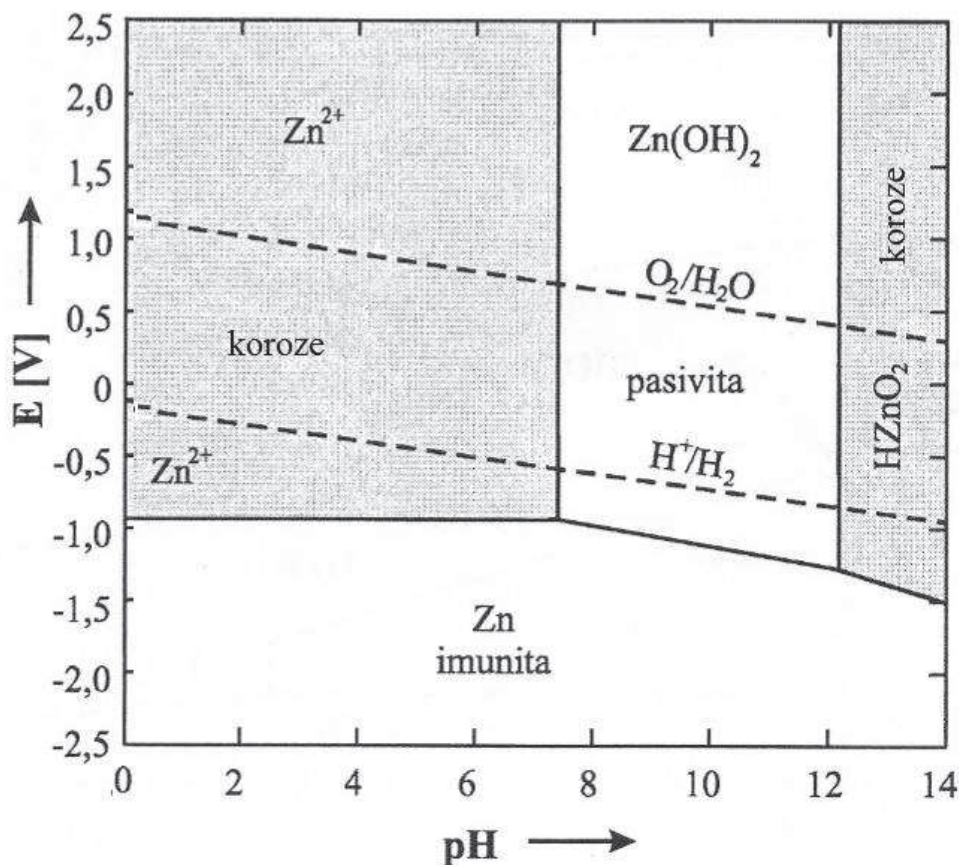
## 2.5.4 Koroze jednotlivých složek mosazi

Mosaz je slitina, a proto je koroze složitější než u jednoprvkových kovů. Proto je nutné brát v úvahu jednotlivé korodující složky této slitiny. To, jak jsou schopné kovy korodovat v závislosti na pH prostředí a potenciálu, vyjadřují tzv. Pourbaixovy diagramy. Pourbaixovy diagramy jsou potenciálové fázové diagramy, které mapují podmínky rozpouštění kovu v závislosti na charakteru vodného prostředí. V E-pH diagramech jsou vyznačené oblasti imunity, pasivity a aktivity. Veličina  $E$  označuje potenciál ve voltech. V oblasti imunity je kov termodynamicky stabilní, nereaguje s prostředím. V oblasti pasivity dochází k reakci kovu s prostředím, vznikají tuhé korozní produkty zpomalující korozní reakce. Podmínky aktivního rozpouštění kovu jsou v diagramu vyznačené v oblasti aktivity [60]. Dále jsou v grafech vyznačeny čáry  $H^+/H_2$  a  $O_2/H_2O$ . Tyto čáry oddělují jednotlivé oblasti stability vodíku (spodní oblast), vody (střední oblast) a kyslíku (horní oblast).

Jelikož nejsou známy Pourbaixovy diagramy pro slitiny, jsou zde uvedené odděleně diagramy pro měď a zinek. Jak je vidět na obrázcích 16 a 17 pro jednotlivé složky mosazi, měď i zinek se pasivují v neutrálních nebo i v slabě zásaditých prostředích. Ke korozi dochází v kyselých a silně zásaditých roztocích. Měď má výraznou oblast imunity, která souvisí s její ušlechtilostí (standardní potenciál mědi je +0,35 V) [60].



Obr. 16 Pourbaixův diagram pro měď [60]



Obr. 17 Pourbaixův diagram pro zinek [60]

Množství korozních produktů mědi, které se nachází na povrchu kovu, se ve srovnání s korozními produkty zinku postupně s časem zvyšuje v důsledku selektivního uvolňování zinku [61].

Měď může tvořit jednomocné a dvojmocné ionty. Měď má nízkou afinitu ke kyslíku, zato se dobře slučuje se sírou. Oxidy mědi jsou obtížně rozpustné ve vodě. Ionty chloridů ovlivňují chování mědi především v kyselé oblasti. Dochází tak k tvorbě iontů  $CuCl_2^-$  nebo  $CuCl$  v tuhém stavu. Amonné ionty se naopak uplatňují v neutrální a alkalické oblasti, dochází tak k tvorbě komplexních diamoměďnatých a tetraamoměďnatých iontů. Může se objevit i vodíková depolarizace vlivem chloridových iontů, kdy se při jejich vysoké aktivitě dostanou elektrodové potenciály mědi v silně kyselých roztocích pod hodnoty elektrodového potenciálu vodíkové elektrody. U mědi je obvyklejší výskyt kyslíkové depolarizace. Pravděpodobnost výskytu pasivace u mědi je velmi nízká, protože pasivita vzniká díky solné pasivní vrstvě. Vzhledem k termodynamické stabilitě a elektrochemické ušlechtilosti je měď dobře odolná proti korozi. Tyto vlastnosti se vyskytují i u měděných slitin. Pokud jsou v mědi přítomné příměsi, které jsou rovnoměrně rozložené, nemohou korozi nějak výrazně ovlivnit, protože po jejich rozpuštění zůstane korozně odolnější složka – měď. Pokud však nejsou příměsi rovnoměrně rozložené, ale vylučují se přednostně na hranicích zrn, může dojít k mezikrystalové korozi. Rychlost rozpouštění mědi závisí na krystalografické orientaci krystalových ploch.

Měď tvoří s dalšími kovy různé slitiny. Mezi nejznámější a pro tuto práci důležitou slitinu patří mosaz. U mosazi posouvá zinek, který je elektronegativnějším kovem, počátek anodického rozpouštění slitiny k negativnějším hodnotám. S rostoucím obsahem zinku

ve slitině se zvyšuje i kritická pasivační proudová hustota. Pokud mosaz obsahuje více než 30 % zinku, nemusí být struktura slitiny jednofázová, ale může být dvoufázová (vyskytuje se fáze  $\alpha$  a  $\beta$ ). Koroze bývá přednostně napadená fáze  $\beta$ , která obsahuje více zinku.

Za hlavní základní prostředí, ve kterých může jakýkoliv kov korodovat, může být považována atmosféra, voda, půda, plyny, roztoky solí, kyselá a anodická prostředí. Atmosférická koroze mědi a jejích slitin může probíhat v nadkritických relativních vlhkostech vzduchu i v suchém vzduchu. U mosazí vystavených městské, mořské nebo průmyslové atmosféře probíhá odzinkování. Odzinkování je možné pozorovat i u mosazí s 92 % obsahem mědi, nicméně v těchto případech je hloubka napadení  $\alpha$  mosazí malá, proto nedochází k výraznějšímu znehodnocení slitiny. V prostředí mořské atmosféry nebo průmyslové atmosféry s obsahem chloridů má na potlačení odzinkování v  $\alpha$  mosazích příznivý vliv příměsi arsenu. Výrazněji se projevuje odzinkování u  $\alpha$ - $\beta$  mosazí a nejvíce se projevuje u  $\beta$  mosazí. V atmosférách, které obsahují amonné ionty nebo amoniak, dochází u mosazí ke koroznímu, resp. sezónnímu praskání, ke kterému nejčastěji dochází v jarních a podzimních měsících.

Pokud se měď nebo její slitiny nacházejí v říčních vodách nebo pitných vodách bez specifického znečištění, je pravděpodobnost výskytu koroze velmi malá, protože se na povrchu kovu/slitiny vytváří ochranné pasivační vrstvy. K většímu rozsahu koroze obvykle dochází ve dvou případech:

- 1) Voda má nízké pH, díky tomu se nemohou tvořit ochranné vrstvy a rovnoměrná koroze se zvětší.
- 2) Pokud voda obsahuje vysoké množství oxidu uhličitého a dostatečné množství kyslíku, takže může docházet k důlkové korozi mědi.

Rychlost koroze mědi a jejích slitin v prostředí půdy není konstantní, ale s časem se mírně snižuje. Korozní rychlost mědi není obvykle závislá na složení půdy, výjimkou jsou ale špatně provzdušněné půdy s vysokým obsahem sulfidů, s vysokou koncentrací organických a anorganických kyselin, s vysokou koncentrací chloridů, kde bývá důlkové a celkové korozní napadení mnohem větší. I v půdním prostředí se vyskytuje odzinkování (selektivní koroze). U tohoto odzinkování platí stejná pravidla jako u odzinkování ve vodném prostředí – intenzita odzinkování se zvyšuje se zvyšujícím se obsahem zinku ve slitině.

V koncentrované kyselině chlorovodíkové může za tepla probíhat koroze mědi s vodíkovou depolarizací, nicméně obsah kyslíku v roztoku je pro rychlost koroze rozhodující [62].

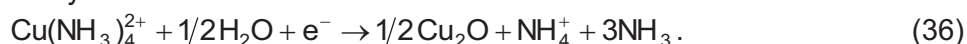
Dalším korozním prostředím, které je zároveň důležité pro tuto práci, je prostředí amoniaku. Korozní praskání mosazí v amoniakálních roztocích probíhá rychle v oblastech, kde je oxid měďný buď stabilní, nebo dobře viditelný na povrchu. Oxid měďný vzniká anodickou reakcí mědi



Katodická reakce může proběhnout dvěma způsoby, buď redukcí tetramoměďnatého komplexu na jednomocný komplex



nebo na oxid měďný



Kyslík vytváří  $\text{Cu}^{2+}$  ionty, a pak zpětně oxiduje diamoměďné ionty na komplex dvoumocné mědi. Amoniak i amonné ionty udržují ionty mědi v roztoku a snižují pH roztoku [62].

Zinek má velmi dobré korozní vlastnosti v prostředí atmosféry i ve vodném prostředí, to znamená, že je velmi odolný proti korozi, proto se zinkové povlaky používají jako antikorozní ochrana. Koroze zinku je závislá na pH, zinek je stabilní v oblasti pH 6–12, mimo tuto oblast dochází k rozpouštění zinku. Vyšší korozní napadení je možné očekávat v kyselých půdách a v půdách obsahujících vyšší množství rozpustných složek [62].

### 2.5.5 Koroze mosazi

Při použití elektronového mikroskopu je možné u mosazi pozorovat dva typy korozní vrstvy – kompaktní dvouvrstevný systém a strukturu houbovitého typu. V houbovitém typu se nevyskytuje měď [63]. Přehled nejvýznamnějších korozních sloučenin mosazi je uveden v tabulce 2.

V zelených oblastech artefaktu, kde je detekována pouze měď, se nejčastěji nachází malachit (uhličitan mědi  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ). V zelených oblastech, kde se kromě mědi vyskytuje i chlor, se může být přítomen v minerálech atacamit, clinoatacamit, nantokit nebo paratacamit. Výskyt nantokitu závisí na mnoha faktorech, včetně stupně chemického nebo mechanického čištění, při němž dochází ke ztrátě horní části korozní vrstvy. Nantokit může být bezbarvý nebo může mít světle šedou barvu, v závislosti na přítomnosti minerálů nebo nečistot může být i nazelenalý [42].

Patina mědi se obvykle skládá ze dvou odlišných vrstev, 5–10  $\mu\text{m}$  silné vrstvy tvořené v podstatě kupritem ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a 5–40  $\mu\text{m}$  silné porézní vrstvy tvořené základním síranem mědi brochantitem ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) nebo základním chloridem mědi atakamitem ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ). Výskyt patiny brochantitu je častější, zatímco atakamit se nachází zpravidla v mořských patinách [64].

Patina zinkové fáze může být tvořena ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ),  $\text{Cu}_5\text{Al}_5\text{Zn}(\text{Zn}_5(\text{OH})_8)\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a/nebo  $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Tyto sloučeniny mohou samostatně nebo v kombinaci působit jako ochranná bariéra proti korozi vyvolané chloridy [61].

Mosaz je známá tzv. korozním praskáním. K tomuto praskání dochází zejména v roztocích s obsahem amonných iontů, které mohou tvořit rozpustné aminokomplexy mědi a zinku. Nejrychleji dochází k praskání v neutrálních roztocích, kde se u povrchu mosazi tvoří vrstva obsahující  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Napadení začíná na místech, kde je porušený oxidový film, nebo na místech, kde poruchy z kovu přecházejí do oxidu, a dochází k přednostnímu rozpouštění zinku ve slitinách CuZn. Díky tomu je povrch slitiny přesycen mědí, která hraje důležitou roli v mechanismu korozního praskání.

Na korozní praskání v amoniakálních prostředích má vliv složení slitiny. Citlivost ke koroznímu praskání snižují prvky podle následujícího pořadí: fosfor, arsen, antimon, křemík, zinek, hliník, nikl. Koroznímu praskání může podléhat i čistá měď a slitiny s 5 % zinku, nicméně slitiny obsahující méně než 15 % zinku praskají zřídka.

Skutečnost, že mosaz bývá zničena korozí, je obvykle výsledkem odzinkování, bodové koroze nebo koroze pod napětím. Lámání mosazi závisí na jejím chemickém složení, zejména na obsahu zinku. Jednofázové mosazi v kontaktu s amoniakem a pod vlivem tahového napětí s přítomností kyslíku nebo jiných depolizátorů praskají podél hranic zrn (mezikrystalová koroze) [65].

**Tab. 2** Přehled nejčastějších korozních sloučenin mosazi, mědi a zinku [67–73]

| Název (v závorce český ekvivalent, pokud existuje) | Molekulový vzorec                                                                     | Barva                                                  |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>Antlerite</b>                                   | $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$                                               | zelený, světlezelený, smaragdově zelený, černý         |
| <b>Atacamite</b>                                   | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$                                                   | zelený, žlutý, žlutozelený, černozeleň                 |
| <b>Aubertite</b>                                   | $\text{CuAl}(\text{SO}_4)_2\text{Cl}\cdot 14(\text{H}_2\text{O})$                     | azurový, modrý                                         |
| <b>Aurichalcite</b>                                | $\text{Zn}_{3.75}\text{Cu}_{1.25}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$                        | světle zelený, blankytně modrý, zelenkavě modrý        |
| <b>Azurite</b>                                     | $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$                                             | azurově modrý, modrý, světle modrý, tmavě modrý        |
| <b>Botallackite</b>                                | $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$                                                   | modrozelený, zelený, světle modrozelený, světle zelený |
| <b>Brochantite</b>                                 | $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$                                               | zelený, smaragdově zelený, černý                       |
| <b>Buttgenbachite</b>                              | $\text{Cu}_{19}\text{Cl}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_{32}\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ | azurový, modrý                                         |
| <b>Cerussite</b>                                   | $\text{Pb}(\text{CO}_3)$                                                              | bezbarvý, bílý, šedý, modrý, zelený                    |
| <b>Cuprite (kuprit)</b>                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                                                                 | hnědočervený, fialovočervený, červený, černý           |
| <b>Gerhardite</b>                                  | $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$                                               | zelenomodrý                                            |
| <b>Hydrokarbonát zinku („bílá rez“)</b>            | $(2\text{ZnCO}_3\cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2)$                                       | bílý                                                   |
| <b>Chalcanthite</b>                                | $\text{Cu}(\text{SO}_4)\cdot 5(\text{H}_2\text{O})$                                   | zelený, zelenomodrý, světlemodrý, tmavomodrý           |
| <b>Chalcocite</b>                                  | $\text{Cu}_2\text{S}$                                                                 | modročerný, šedý, černý, černošedý                     |
| <b>Langite</b>                                     | $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$                    | zelenomodrý, modrozelený                               |
| <b>Lead oxide</b>                                  | $\text{PbO}$                                                                          | červený, oranžový žlutý                                |
| <b>Malachite</b>                                   | $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)\cdot (\text{OH})_2$                                         | zelený, tmavě zelený, černozeleň                       |
| <b>Nantokite</b>                                   | $\text{CuCl}$                                                                         | bezbarvý, bílý, šedý, zelený                           |
| <b>Paratacamite</b>                                | $\text{Cu}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}(\text{OH})_3\text{Cl}$                                | zelenočerný, tmavě zelený                              |
| <b>Posnjakite</b>                                  | $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\cdot (\text{H}_2\text{O})$                     | modrý, tmavě modrý                                     |
| <b>Simonkolleite</b>                               | $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$                         | bezbarvý                                               |
| <b>Smithsonite</b>                                 | $\text{ZnCO}_3$                                                                       | šedobílý, tmavě šedý, zelený, modrý, žlutý             |
| <b>Spangolite</b>                                  | $\text{Cu}_6\text{Al}(\text{SO}_4)\text{Cl}(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | modrozelený, zelený, tmavě zelený, smaragdově zelený   |
| <b>Spertiniite</b>                                 | $\text{Cu}(\text{OH})_2$                                                              | modrý, modrozelený                                     |
| <b>Tenorite</b>                                    | $\text{CuO}$                                                                          | černý, ocelově šedý                                    |
| <b>Tin oxide (oxid cínatý)</b>                     | $\text{SnO}$                                                                          | černý                                                  |
| <b>Zincite (zinkit)</b>                            | $\text{ZnO}$                                                                          | žlutý, oranžový, tmavě žlutý, tmavě červený            |

Odzinkování nebo přednostní rozpouštění zinku u mosazi je proces známý po celá desetiletí. Tento jev vysvětlují dva mechanismy. První je selektivní rozpouštění zinku, druhý je současné rozpouštění zinku a mědi a následná re-depozice mědi. Přednostní rozpouštění zinku vede k porézní a drobné vrstvě korozních produktů na povrchu mědi. Přídavek malého množství cínu a prvků jako je arsen, antimon a fosfor zlepšuje odolnost proti odzinkování mosazi v různých agresivních prostředích [66].

U mosazi se vyskytuje také v prostředí vody odzinkování, neboli rozpouštění aktivnější složky slitiny, kterou je v tomto případě zinek. Se zvyšujícím se obsahem zinku ve slitině se zvyšuje pravděpodobnost výskytu odzinkování mosazi, odzinkování podléhá jak jednofázové, tak dvoufázové mosazi. Proti odzinkování jsou odolné mosazi s obsahem mědi vyšším než 85 %, naopak u dvoufázových mosazí je odzinkování pravděpodobnější, přednostně bývá napadena fáze  $\beta$ . U hliníkových mosazí se převážně vyskytuje napadení důlkového charakteru. Příměs železa a manganu v mosazi odzinkování podporují, naopak příměs arsenu, antimonu, fosforu, bismutu a cínu odzinkování potlačují, ale pouze u jednofázových mosazí  $\alpha$ . U dvoufázových mosazí však tyto příměsi nezabrání odzinkování fáze  $\beta$ . K odzinkování dochází především ve stagnujících vodách nebo ve vodách s velmi malým prouděním, kde je omezen přístup kyslíku k povrchu slitiny. Korozí také urychlují přítomné chloridy. Rychlost odzinkování se zvyšuje i se stoupající teplotou. Pokud jsou ve vodě přítomné amonné ionty nebo volný amoniak, může docházet také ke koroznímu praskání [62].

Slitiny mědi a zinku podléhají odzinkování, i ve zředěných roztocích kyseliny chlorovodíkové, toto odzinkování může být podpořeno přítomností oxidačních činidel, např.  $\text{Fe}^{3+}$  nebo  $\text{Cu}^{2+}$  [62].

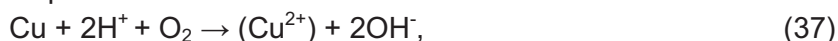
## 2.5.6 Mechanismy koroze mosazi

### *Celková a mezikrystalová koroze mosazi*

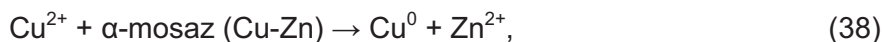
V článku [74] je popsán mechanismus celkové a mezikrystalové koroze mosazi. Korozní mechanismus byl studován na předmětech z doby římské nalezených ve Španělsku. Vrstva korozních produktů (75Cu-25Zn) byla tvořena  $\text{Cu}_2\text{O}$  (kuprit),  $\text{CuO}$  (tenorit) a mědí  $\text{Cu}^0$ . Rozhraní kov/oxid bylo relativně nepravidelné a byla detekována mezikrystalová penetrace [74].

- Celková koroze

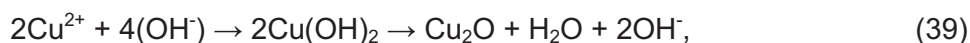
rozpouštění mědi v kyselém prostředí



proces cementace



fáze kupritu



fáze tenoritu



rozpouštění mědi v zásaditém prostředí



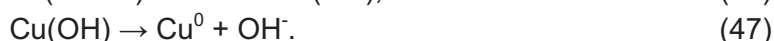
fáze kupritu



fáze tenoritu



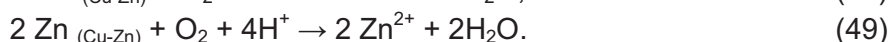
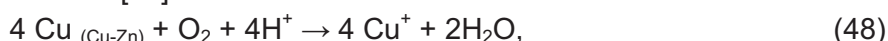
▪ Mezikrystalová koroze  
rozpuštění mědi



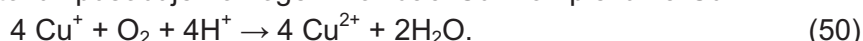
### **Koroze mosazi v prostředí kyseliny chlorovodíkové**

V dalším článku [75] byl popsán mechanismus koroze  $\beta$  mosazi, která obsahovala 47,3 % zinku, v prostředí kyseliny chlorovodíkové. V kyselině chlorovodíkové se díky jejím komplexotvorným vlastnostem rozpouští jak měď, tak i zinek.

V případě, že roztok kyseliny chlorovodíkové obsahuje rozpuštěný kyslík, rychlost koroze mosazi se zvyšuje kvůli rozpouštění zinku a mědi s kyslíkovou depolarizací. Pokud se neberou v úvahu komplexotvorné účinky kyseliny chlorovodíkové na měď a zinek, mohou být probíhající reakce zapsané takto [75]:



Rozpuštění kyslíku v roztoku způsobuje homogenní oxidaci  $\text{Cu}^+$  komplexů na  $\text{Cu}^{2+}$



Zvýšená koncentrace komplexu  $\text{Cu}^{2+}$  v roztoku zvyšuje příspěvek následující reakce



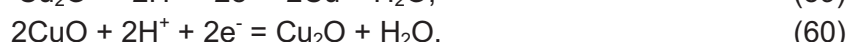
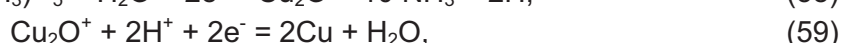
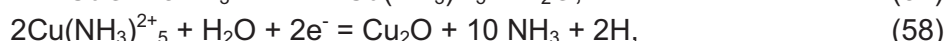
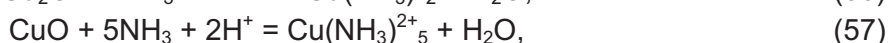
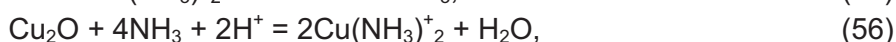
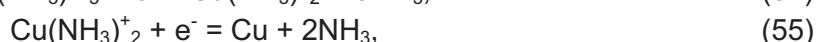
Současně může být měď znovu z roztoku deponována na povrch mosazi



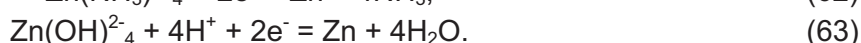
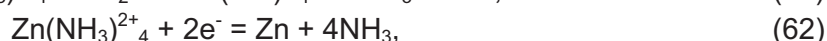
### **Korozní praskání mosazi v amoniaku (SCC)**

Korozní praskání mosazi neboli stress corrosion cracking (SCC) se objevuje v prostředí amoniaku [76]. Nezbytným předpokladem pro zahájení SCC je vytvoření vrstvy oxidu [77].

Dominantními rozpustnými sloučeninami mědi v rovnováze s oxidy jsou komplexy pentaaminu  $\text{Cu}^{2+}$  a diaminu  $\text{Cu}^+$ . Oxidy  $\text{CuO}$  a  $\text{Cu}_2\text{O}$  jsou stabilní v oblastech vyšších hodnot pH. Mezi důležité reakce v systému  $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  patří:



Dominantními rozpustnými sloučeninami zinku jsou při pH nižším než 13,656 tetraaminy zinečnaté  $\text{Zn(NH}_3)_4^{2+}$ ; při pH vyšším než 13,656 to jsou tetrahydroxyzinkáty  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . Důležitými reakcemi v systému  $\text{Zn-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$  jsou [76]:





SCC slitin mědi nejčastěji způsobuje vodný roztok amoniaku. Amonné ionty jsou schopny tvořit komplexní kationty  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ . Tyto ionty reagují s kyslíkem za vzniku komplexních iontů  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Zvýšení koncentrace iontů  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  vede k vysokému množství  $\text{Cu}^{2+}$  a rozpouštění mědi, které je důsledkem reakce:

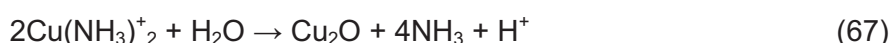


Tento proces je lokalizován díky vrstvě oxidů, která se vytvoří na stěnách trhlin. Rychlost praskání je řízena repasivační rychlostí kovu [78].

Korozní praskání se také projevuje reakcemi anodického a katodického rozpouštění. Reakce anodického rozpouštění mosazi jsou



$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  může být v roztoku nestabilní a může se srážet na povrchu slitiny během katodické reakce [79]:



V literatuře panuje názor, že SCC probíhá pouze při vyšších teplotách [78].

## 2.6 Metody analýzy povrchového/objemového složení nalezeného artefaktu

Každý nalezený artefakt by měl podroben analýze, aby bylo známé jeho složení. Kromě optického mikroskopu, elektronového mikroskopu nebo XRD (tyto metody budou detailněji popsány dále) je možné analyzovat povrch kovu např.:

- Profilometrií – určení morfologie povrchu,
- Skenovací mikroskopii atomárních sil s použitím Kelvinovy sondy – vhodná pouze na extrémně hladký povrch,
- Difrakcí zpětně odražených elektronů – informace o fázích a lokálních krystalografických orientacích,
- Konfokální Ramanova mikroskopii – informace o fázích a funkčních skupinách,
- Infračervenou spektroskopií v reflexním módu – informace o fázích a funkčních skupinách,
- Rentgenovskou fotoelektronovou spektroskopií – informace o složení povrchu [80].

### 2.6.1 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie je nezbytnou metodou pro pozorování různých korozních mechanismů a eventuální stratifikaci (rozvrstvení) korozních produktů. Různé barvy patiny v kombinaci s fázovými morfologiemi přispívají k lepší identifikaci korozních produktů. Mohou být také pozorovány všechny důležité metalurgické vlastnosti slitiny, jako jsou dendritické struktury, mikrotrhliny a mikroinkluzy, které mohou pocházet z odlitků [21].

Rozlišovací schopnost nejlepších mikroskopů se pohybuje okolo 0,2  $\mu\text{m}$ , toto rozlišení je schopné poskytnout dobrý obraz při zvětšení 1000–1500 krát. Kvalita obrazu je dána právě rozlišovací schopností mikroskopu. Mikroskop má 3 hlavní části: statickou, optickou a osvětlovací zařízení. Do statické části spadá stativ, nosič tubusu, stolec mikroskopu, tubus, revolverový měnič objektů. Optickou část mikroskopu tvoří dva systémy čoček (objektivy a okuláry). Úkolem těchto čoček je zvětšení pozorovaných objektů. Do osvětlovací části mikroskopu patří kondenzor, irisová clona, filtry, zrcátko a světelný zdroj [81].

### 2.6.2 Rastrovací elektronová mikroskopie

Elektronové mikroskopy patří mezi optické přístroje, které používají elektrickým polem urychlené elektrony a elektromagnetické čočky. Pozorovaný vzorek musí být umístěn

ve vysokém vakuu, aby nedocházelo k interakci elektronů s atmosférou, která ovlivňuje dráhu letících elektronů.

Elektronové záření má kratší vlnovou délku ( $\sim 0,01\text{--}0,001\text{ nm}$ ) než viditelné světlo ( $400\text{--}700\text{ nm}$ ), a proto může být dosaženo mnohem vyššího rozlišení, než v případě optického mikroskopu. Elektronové mikroskopy mohou poskytnout informace o mikrostruktuře, krystalografii, chemickém složení, atd. a lze je rozdělit na skenovací elektronové mikroskopy SEM (scanning electron microscope) a transmisní elektronové mikroskopy TEM (transmission electron microscope) [82].

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) poskytuje informace o struktuře korozních vrstev na povrchu i v širokém rozsahu hloubek, pokud se provádí na průřezu. Porézní a hustší fáze jsou jasně odlišeny, také vysoké i nízké reliéfy korozních vrstev jsou jasně viditelné. Hlavní výhodou této techniky je, ve spojení s rentgenovskou mikrosondou, ale schopnost získat kvalitativní i kvantitativní elementární analýzu (EDS) téměř všech prvků zjištěných ve zvolené oblasti [21].

První skenovací elektronový mikroskop byl sestaven V. K. Zworykinem a jeho kolegy v roce 1942 a v roce 1965 byl vyrobený první komerčně dostupný skenovací elektron mikroskop [82].

Existují dva základní zdroje elektronů, termoemisní zdroj a autoemisní zdroj (FEG). U termoemisního zdroje dochází na základě průchodu elektrického proudu k zahřátí vlákna a uvolnění elektronů [83]. Celý systém funguje díky tomu, že jsou elektrony urychlené a monochromatizované, mají tedy stejnou energii. Mechanická clona vybírá elektrony, které dopadnou na preparát. Projekční čočka je zodpovědná za to, že zaostřený svazek elektronů dopadne na preparát. Povrch vzorku mohou opouštět následující skupiny elektronů:

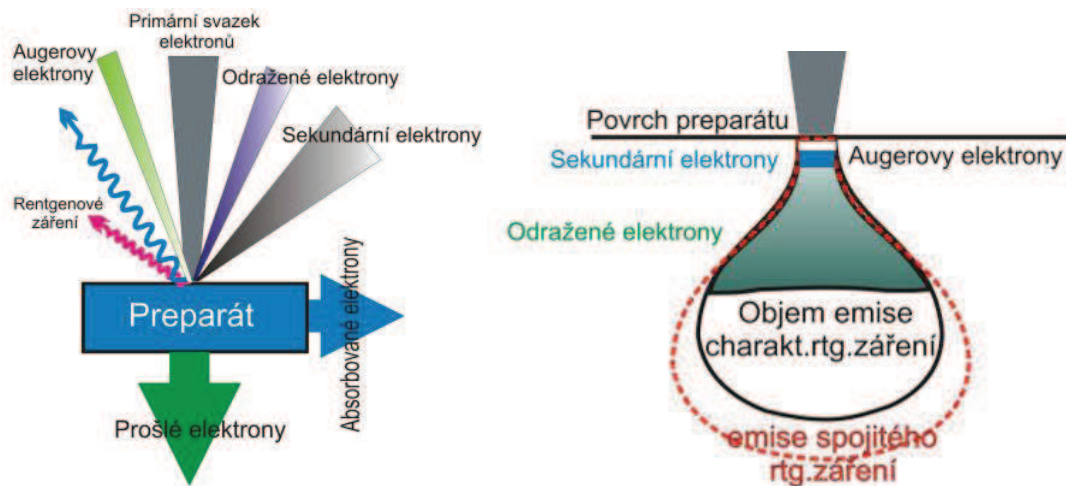
- Primární elektrony – dopadají na analyzovaný předmět,
- Zpětně odražené elektrony – poskytují informaci o reliéfu/topografii vzorku a o materiálovém složení vzorku; rozlišovací schopnost je  $50\text{--}200\text{ nm}$ ,
- Sekundární elektrony – poskytují převážně topografickou informaci; rozlišovací schopnost je  $5\text{--}15\text{ nm}$ ,
- Augerovy elektrony – jsou vyrážené z materiálu a z jejich energie bývá stanovena prvková/kvalitativní analýza.

Je možné detekovat také RTG záření nebo viditelné světlo, které poskytnou další informace o vzorku [84].

Interakce primárních elektronů se vzorkem přináší informace o fyzikálních a chemických vlastnostech analyzovaného předmětu. Energie primárních elektronů je daná použitým urychlovacím napětím a ovlivňuje tvar oblasti (tzv. excitační objem, obr. 18) pod povrchem preparátu. V této oblasti se uvolňují jednotlivé signály. Pokud je předmět tvořený těžšími prvky (např. kovy), bude produkovat více odražených elektronů než předmět tvořený lehkými prvky a hloubka průniku primárních elektronů bude menší. Při dopadu urychleného primárního elektronového svazku na preparát se začnou primární elektrony pod povrchem preparátu pohybovat náhodným a velmi chaotickým způsobem, to je způsobené pružnými i nepružnými srážkami s atomy předmětu.

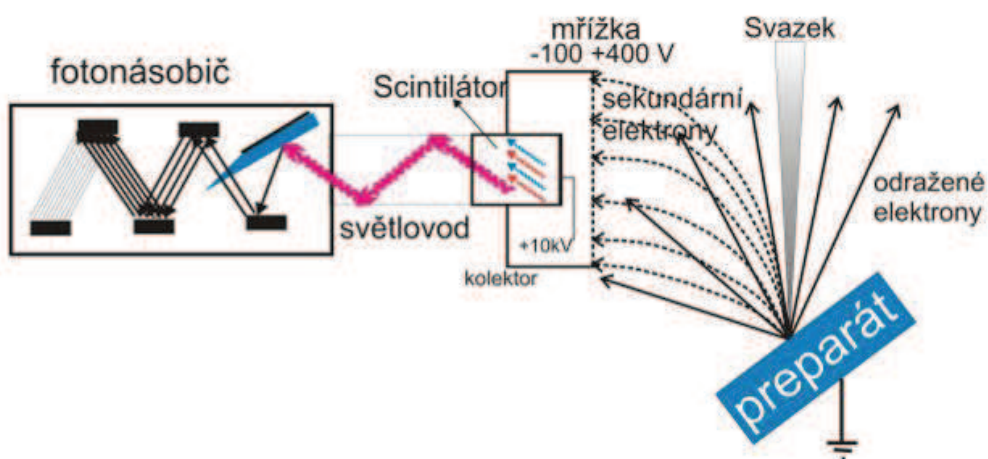
Povrch předmětu bývá v SEM analýze zobrazován díky sekundárním a odraženým elektronům. Energie sekundárních elektronů je přibližně  $50\text{ eV}$  a vystupují z hloubky desítek nm. V podstatě je možné říct, že kopírují povrch předmětu a přináší informace o jeho topografii. Sekundární elektrony je možné rozdělit na „pomalé“ a „rychlé“. Sekundární elektrony mohou být „pomalé“ sekundární elektrony, pokud jsou elektrony uvolněny

z vodivostního či valenční pásu a není potřeba velká energie (méně než 50 eV) k tomu, aby byly elektrony vyraženy primárním elektronovým paprskem. Pokud jsou elektrony silně vázané ve vnitřních hladinách atomu, tak po vyražení mimo jejich hladinu mohou mít významnou část (až 50 %) energie primárního paprsku. Tyto elektrony označujeme jako „rychlé“ sekundární elektrony.



**Obr. 18** Excitační objem (vpravo) a signály (vlevo) uvolněné z preparátu po dopadu primárních elektronů [85]

Zpětně odražené elektrony (BSE) vystupují z větší hloubky než sekundární elektrony a reagují citlivě na změnu složení. Tyto elektrony jsou v podstatě primární elektrony, které se vrací po coulombovské interakci s jádrem atomu a ztrácejí pouze malou část energie. Detekce těchto elektronů probíhá různými způsoby. V elektronových mikroskopech je používán detekční systém konstruktérů Everharta a Thornleyho, složený ze scintilátoru a fotonásobiče, který je na obr. 19.



**Obr. 19** Everhat-Thornleyho detektor (scintilátor-fotonásobič) [85]

Sekundární elektrony poté, co dopadnou na scintilátor, vyvolají emisi fotonů (luminiscenci). Signál fotonů je převeden ve fotonásobiči na elektrický impuls, který se dále zesiluje v elektronickém obvodu detektoru. Jelikož je rozdíl v energiích mezi sekundárními a zpětně odraženými elektrony, jsou sekundární elektrony s nižší energií a rychlostí před dopadem na scintilátor urychleny napětím, které je přivedené na scintilátor. Odražené elektrony jsou naopak tímto napětím bržděny. Detekce obou druhů elektronů probíhá

odděleně, proto je možné si vybrat, zda bude měření probíhat v režimu odražených elektronů či v režimu sekundárních elektronů.

Elektronové mikroskopy, jak skenovací, tak transmisní, mohou být vybavené analyzátozem RTG záření podle energie EDS (Energy Dispersive Spectrometer) nebo podle vlnové délky WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). Běžněji je užíván EDS detektor, který je levnější a jehož spektra jsou získána rychleji než v případě WDS detektoru.

EDS detektory umí registrovat více než  $10^6$  RTG pulzů za sekundu a rozřídít je v mnohokanálovém analyzátoru do podoby charakteristického spektra. Obvykle je v EDS užíván Si(Li) detektor chlazený kapalným dusíkem (LN<sub>2</sub>), který je schopný poskytnout mikroanalýzu s vysokým rozlišením čar charakteristických energií ve spektru. Tyto typy detektorů mají aktivní oblasti 10–50 mm<sup>2</sup>. Energetická citlivost a vysoké rozlišení dovolují přesnou kvalitativní a kvantitativní analýzu.

Detektor pracuje na principu obráceně polarizované P/N diody. Při interakci RTG záření s polovodičem dojde k přechodu elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu a je vytvořen pár elektron-díra. Charakteristické RTG záření má vyšší energii než 1 keV a může vygenerovat tisíce párů elektron-díra. Počet vytvořených párů elektron-díra je přímo úměrný energii přicházejícího RTG záření.

Kromě EDS existuje také EDX, což je Energy Dispersive X-Ray Analysis. EDX mikroanalýza může být kvalitativní nebo kvantitativní. Kvalitativní EDX mikroanalýzou lze detekovat prvky v určité oblasti vzorku. Rozsah detekce prvků záleží na citlivosti konkrétního detektoru, na protonovém čísle studovaného vzorku a na délce expozičního času při načítání EDX spektra. Kvantitativní EDX mikroanalýza porovnává intenzity čar RTG záření měřených prvků ve studovaném vzorku s intenzitami odpovídajících čar produkovaných z určitého standardu.

Z WDS detektoru je možné z charakteristického RTG záření získat mnohem přesnější spektra energií, a tím je možné přesněji stanovit chemického složení analyzovaných mikroobjemů [85].

Analýzy SEM-EDX byly pro tuto práci provedeny na Philips XL 30 s analyzátozem značky EDAX Ing. Drahomírou Janovou na Ústavu materiálových věd a inženýrství Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Plocha analyzovaného místa byla  $(3,45 \times 4,45) \mu\text{m}^2$ .

### 2.6.3 XRD analýza

Rentgenová difrakce (XRD) je obecně metoda pro stanovení krystalové struktury. V případě archeologických nálezů ji lze využít pro detekci a identifikaci krystalové struktury chemických sloučenin získaných v důsledku korozních reakcí, ale i k počáteční identifikaci slitiny [21].

Výsledky XRD poskytují chemickou strukturu z polykrystalických fází. Ukazují, jak jsou prvky propojeny a vytvářejí různé sloučeniny [19]. Rentgenová difrakční analýza vychází z krystalografického uspořádání látek a z interakce rentgenového záření s částicemi, které tvoří krystalickou mřížku látek. Každý krystal obsahuje soubor rovnoběžných mřížkových krystalových rovin. Ty roviny, které jsou rovnoběžné a stejně vzdálené od sebe, jsou označovány jako stejnocenné a jsou identifikovány Millerovými indexy „h, k, l“. Millerovy indexy udávají polohu rovin v prostorové mřížce. Důležitou roli hraje i tzv. mezirovinná vzdálenost těchto rovin „d“, která může být podle potřeby doplněna Millerovými indexy „d<sub>h, k, l</sub>“. Při rentgenové difrakční analýze se používá charakteristické rentgenové záření. Toto záření obsahuje spektrální linie s přesně měřitelnými vlnovými délkami [86].

Rozptyl RTG záření na krystalové mřížce popsali v roce 1912 W. H. Bragg a W. L. Bragg (otec a syn). Rovnice pro výpočet řádu difrakce se nazývá Braggova rovnice:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (68)$$

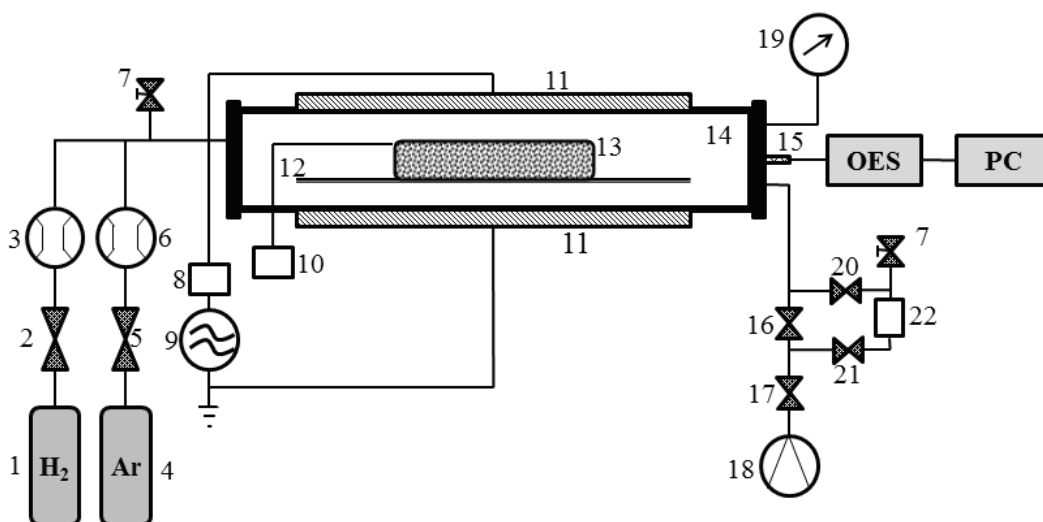
kde  $\lambda$  je vlnová délka (dáno materiálem rentgenky),  $\theta$  je úhel dopadu RTG záření,  $d$  jsou mezivrstevné vzdálenosti a  $n$  řád difrakce [87].

Přístroje sloužící k XRD difrakci se nazývají rentgenové difraktografy. Rentgenové difraktografy se skládají ze tří částí: stabilizovaného zdroje RTG záření, goniometru pro posuv vzorku a detektoru, detekčního a registračního zařízení. Zdrojem záření je obvykle rentgenová trubice (rentgenka). Rentgenka vyzařuje svazek rentgenových paprsků, které jsou monochromatizovány filtry a usměrněny kolimátory, poté dopadají na povrch vzorku, který je umístěn v držáku goniometru. Goniometr se otáčí konstantní rychlostí a díky tomu se plynule mění úhel dopadu  $\theta$  rentgenových paprsků na vzorek. Detektor je umístěn tak, aby byl schopný registrovat paprsky s úhlem rozptylu  $\theta$ , proto se musí pohybovat dvojnásobnou úhlovou rychlostí než držák vzorku. Každý paprsek, který se odrazí od roviny rovnoběžné s povrchem vzorku a dopadá do detektoru, splňuje Braggovu podmínku. Detektor je obvykle připojen k počítači, u starších přístrojů bývá připojen k zapisovači. Počítač, resp. zapisovač, zaznamenává intenzitu sekundárního záření v závislosti na úhlu dopadu primárního záření [86].

Získaný difrakční záznam (difraktogram) poskytuje informace o poloze difrakce, intenzitě difrakce a tvaru difrakčních píků. Poloha difrakcí je daná velikostí, tvarem a prostorovým uspořádáním základní buňky. Tvar difrakčních píků je dán fyzikálními vlastnostmi materiálu (např. krystalinitou), ideální je velmi úzký pík [87].

### 3 POPIS EXPERIMENTU

#### 3.1 Plazmochemická aparatura na FCH VUT v Brně



**Obr. 20** Schéma redukční aparatury: 1, 4 – tlaková láhev s vodíkem/argonem; 2, 5 – uzavírací ventily; 3, 6 – regulátory hmotnostního průtoku; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – přizpůsobovací člen; 9 – generátor vysokofrekvenčního napětí; 10 – termočlánek/teploměr s optickým přenosem dat; 11 – měděné elektrody; 12 – skleněný rošt; 13 – vzorek; 14 – válcový reaktor z křemenného skla; 15 – optický kabel; 16, 17, 20, 21 – ventily; 18 – rotační olejová vývěva; 19 – tlaková měrka; 22 – vymrazovačka s hliníkovými šponami

Na obr. 20 je schéma plazmochemické aparatury pro redukci korozních vrstev. Aparatura je tvořena válcovým reaktorem (délka 90 cm, vnitřní průměr 9,5 cm) z křemenného skla. Plyny jsou do reaktoru přiváděny pomocí automatických regulátorů hmotnostního průtoku (EL-FLOW, BRONKHORST). Čerpání systému zajišťuje dvoustupňová rotační olejová vývěva (LAVAT), do systému je zařazena vymrazovačka chlazená kapalným dusíkem. Tlak je měřen kapacitním manometrem (LEYBOLD VACUUM G.m.b.H, typ CRT 90). Na vnější straně reaktoru jsou umístěny 2 měděné elektrody (40×14 cm). Z radiofrekvenčního generátoru (DRESSLER, typ CESAR 136; frekvence 13,54 MHz, maximální výkon 600 W) je přivedeno napětí na horní elektrodu přes impedanční přizpůsobovací člen. Spodní elektroda slouží jako zemněný pól RF generátoru. Reaktor je odstíněn kovovou drátěnou klecí, tím je omezené záření vyzařování RF pole do okolí. Celý proces je sledován optickým emisním spektrometrem (OCEAN OPTICS, typ HR4000), jehož optické vlákno je umístěné k okénku v ose jedné z přírub reaktoru. Navíc je reaktor zakrytý černou látkou, díky které je omezený vliv okolního záření na měřená spektra. Teplota je během plazmochemické redukce měřena buď termočlánkem typu K (NEWPORT) nebo teploměrem s optickým přenosem dat (OPTOCON). Celý proces je řízen počítačem (program A3).

Před začátkem měření je do předmětu/vzorku zasunutý buď termočlánek, anebo čidlo teploměru s optickým přenosem dat. Pokud nemá předmět přímo otvor pro termočlánek/čidlo teploměru s optickým přenosem dat, což může mít pouze v případě, že se jedná o modelový vzorek a ne o reálné artefakty, je termočlánek/čidlo teploměru s optickým přenosem dat k povrchu předmětu připojeno pomocí nerezového plíšku. Předmět je položen na skleněný držák a zasunut do reaktoru. Reaktor je uzavřený pomocí příruby a zavzdušňovací ventil je uzavřen. Vymrazovačka je naplněna kapalným dusíkem. Díky vymrazovačce, se nedostávají

chloridové ionty uvolněné ze zkorodovaného předmětu do rotační olejové vývěvy, kterou by mohly poškodit, ale zreagují s hliníkovými šponami, které jsou součástí vymrazovačky. Reaktor je vyčerpán rotační olejovou vývěvou na minimální tlak, Po vyčerpání reaktoru jsou otevřeny tlakové láhve s vodíkem a argonem, které přivádějí přes regulátory hmotnostního průtoku do reaktoru požadované množství plynů. Množství plynů je nastavené na počítači v programu A3. Celý systém je kontinuálně čerpaný výše zmíněnou vývěvou. Ještě je nutné připojit optické vlákno optického emisního spektrometru ke křemennému okénku druhé příruby. Spektrometr je ovládán příslušným programem a na počátku měření je nastaven integrační čas (1 s) a počet opakování měření (10). Nakonec je v programu A3 nastavena maximální teplota předmětu během ošetření (pouze v případě, že je teplota měřená teploměrem s optickým přenosem dat OPTOCON), výkon generátoru a kontinuální nebo pulzní mód výboje. Poté může být spuštěn proces plazmochemického ošetření.

Během měření je možné použít kontinuální nebo pulzní mód výboje. V kontinuálním módu je výboj zapnutý po celou dobu ošetřování předmětu. V pulzním režimu je možné nastavit tzv. střidu. Střida je definovaná jako relativní doba, kdy je výkon dodáván. Tato doba je vyjádřena v procentech. 100% odpovídá kontinuálnímu režimu. U pulzního režimu lze kromě střidy měnit také frekvenci střidy, což je frekvence opakování zapínání a vypínání dodávaného výkonu. Nejčastěji je užívána střida 1000 Hz. Výkon plazmatu v pulzním režimu, tzv. efektivní výkon ( $P_{eff}$ ), se vypočítá podle rovnice (69)

$$P_{eff} = P_{total} \cdot \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}}, \quad (69)$$

kde  $P_{total}$  je nastavený výkon plazmatu,  $t_{ON}$  je doba, po kterou je plazma spuštěné,  $t_{OFF}$  je doba, po kterou je plazma vypnuté, a poměr  $t_{ON}/(t_{ON}+t_{OFF})$  vyjadřuje střidu.

Tlak v aparatuře se během experimentů pohyboval okolo 150 Pa a celkový průtok reakční směsi byl 50 sccm.

### 3.2 Generace aktivních částic v plazmatu

Po spuštění výboje dochází ke generaci nejrůznějších aktivních částic (elektronů, iontů). Při spuštěném výboji v pulzním režimu (ON) se generují ionty i neutrální částice. Při vypnutém výboji (OFF) zůstávají pouze neutrální částice, protože ionty mají krátkou dobu života. Nicméně zejména ionty jsou zodpovědné za zahřívání předmětu.

Pro redukční procesy v plazmatu je důležitá přítomnost atomárního vodíku. Hlavní reakce, které probíhají v čistém vodíku, jsou uvedeny níže:

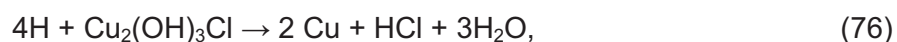


Pokud korozní vrstva obsahuje komplexy amoniaku, což v případě modelových korozních vrstev vzorků mosazi korodujících v prostředí amoniaku bylo, dochází k uvolnění amoniaku. Následná fotolýza může být dalším zdrojem atomárního vodíku [88]:



Protože mosaz obsahuje měď, ale není zatím prozkoumané chování mosazi v plazmatu, je zde uvedeno chování mědi během redukce.

Atom vodíku může během redukce destabilizovat chloridy mědi podle reakce:



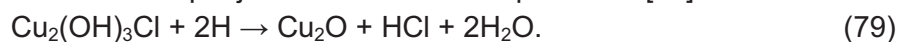
s následným uvolněním kyseliny chlorovodíkové v plynné fázi a tvorbou oxidu měďnatého, který lze považovat za meziprodukt před jeho následnou redukcí na kuprit



a dále na měď ve formě kovu

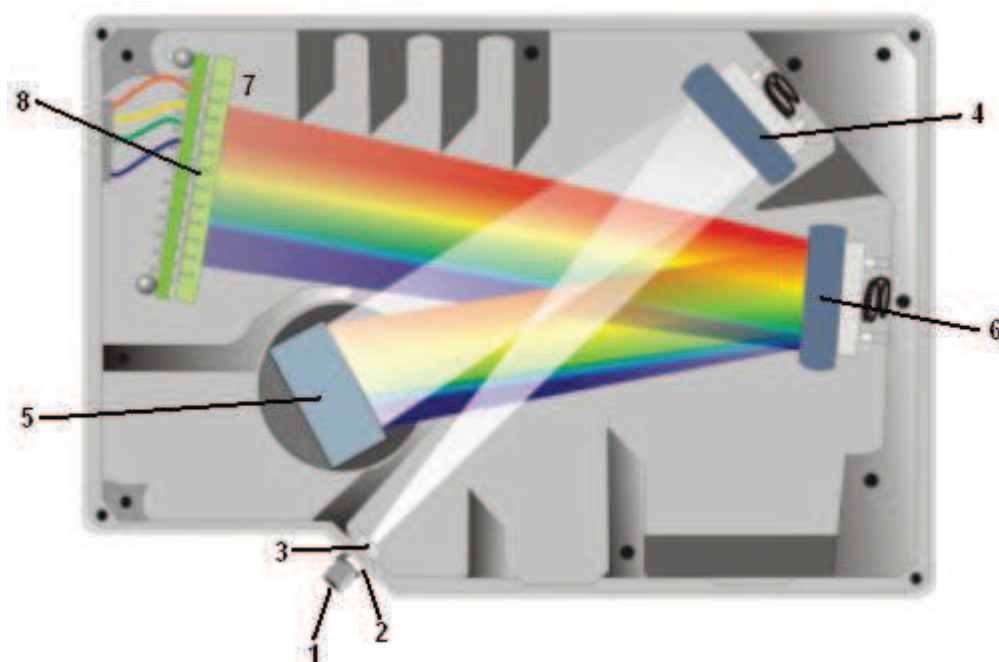


Přímá redukce chloridů mědi na kuprit je také možná tímto způsobem [21]



### 3.3 Diagnostika plazmatu

Děje, které probíhaly v plazmatu během ošetření vzorků, byly sledovány optickou emisní spektroskopií. K tomu byl použit optický emisní spektrometr OCEAN OPTICS HR 4000 s mřížkou 2400 čar/mm. Spektrometr HR4000 byl připojen počítači přes USB port.



**Obr. 21** Schéma Spektrometru HR4000: 1 – SMA konektor, 2 – štěrbinu, 3 – filtr, 4 – kolimační zrcadlo, 5 – mřížka, 6 – zaostřovací zrcadlo, 7 – zaostřovací čočka L2, 8 – CCD detektor [89].

Na obr. 21 je znázorněné schéma spektrometru Ocean Optics HR4000. Záření plazmatu je do spektrometru přivedeno pomocí optického kabelu. Optický kabel je připojen ke spektrometru přes SMA konektor. Záření plazmatu se dostává na štěrbinu, velikostí obdélníkového otvoru se reguluje množství světla, které vstupuje do spektrometru, a kontroluje se spektrální rozlišení. Záření se dostává ve spektrometru na kolimační zrcadlo, z něhož se odráží na mřížku, jejíž hustota určuje spektrální rozlišení a rozsah snímaných vlnových délek. Mřížka světlo rozkládá a směřuje ho k zaostřovacímu zrcadlu, které rozložené světlo fokusuje na detektor. Volba detektoru závisí na konfiguraci spektrometru. Zaostřovací čočka L2 je volitelnou součástí spektrometru, která se váže k CCD detektoru a je používán zejména v aplikacích s nízkou úrovní světla. CCD detektor (UV nebo VIS) shromažďuje světlo ze zaostřovacího zrcadla a převádí optický signál na elektrický. Každý



pixel na CCD detektoru odpovídá jedné vlnové délce světla, které na něj dopadne, a vytvoří digitální signál, který je poté přenesen do aplikace OOIBase32 [89].

### 3.3.1 Relativní intenzita OH radikálů

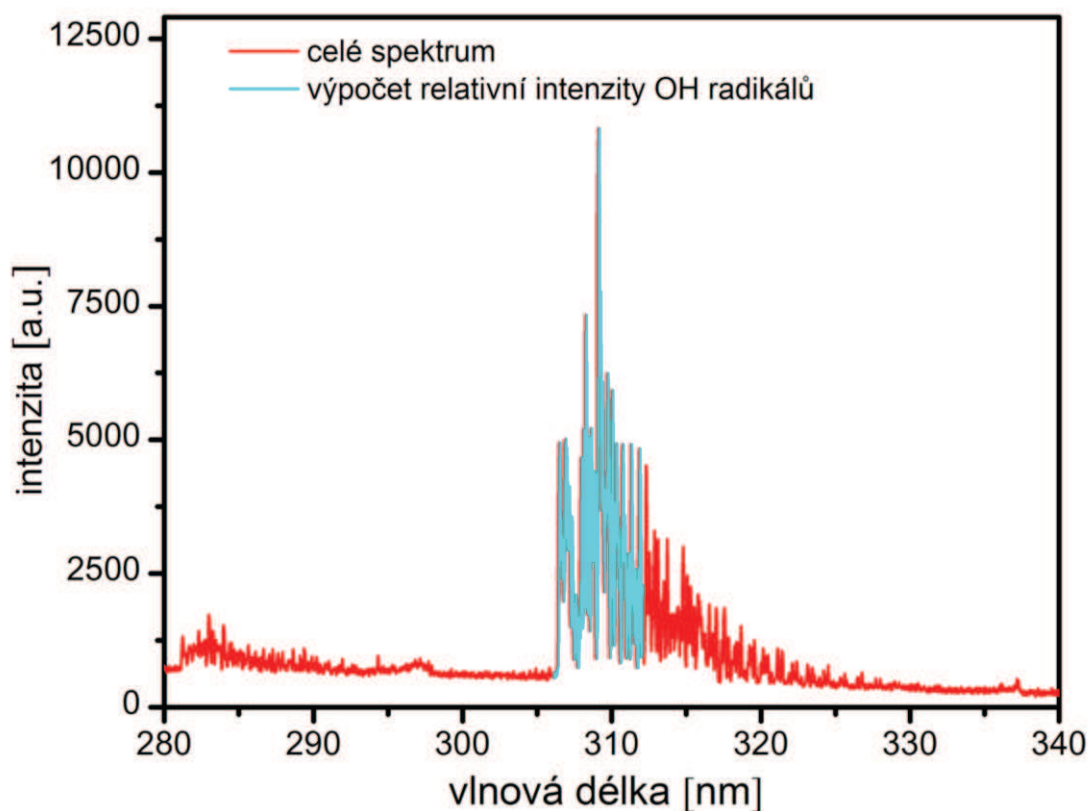
Proces plazmochemické redukce je možné sledovat na základě měření optických emisních spekter, resp. sledováním poklesu intenzity OH radikálů, které jsou indikátory redukčního procesu [90]. Ve vodíkovém plazmatu jsou generované aktivní vodíkové částice. Tyto aktivní částice reagují s korozní vrstvou, která obsahuje různé korozní produkty tvořené převážně oxidy a chloridy. Reakcí aktivních částic s oxidy vznikají OH radikály, které jsou vidět ve spektru v rozsahu vlnových délek 306–312 nm [91].

Integrální intenzita OH radikálů se mění během plazmochemické redukce. V [88] bylo identifikací atomových čar a molekulových pásů zjištěno, že se ve spektru nachází skupiny OH ( $A^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ ) (305–320 nm),  $N_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) (337 nm) a čáry atomárního vodíku  $H^\alpha$  (656 nm),  $H^\beta$  (486 nm), resp.  $H^\gamma$  (434 nm).

Průběh redukčního děje je vyhodnocován z časové závislosti integrálu intenzity OH spekter v rozsahu vlnových délek 306–312 nm (rovnice 80), jak již bylo zmíněno výše [91]:

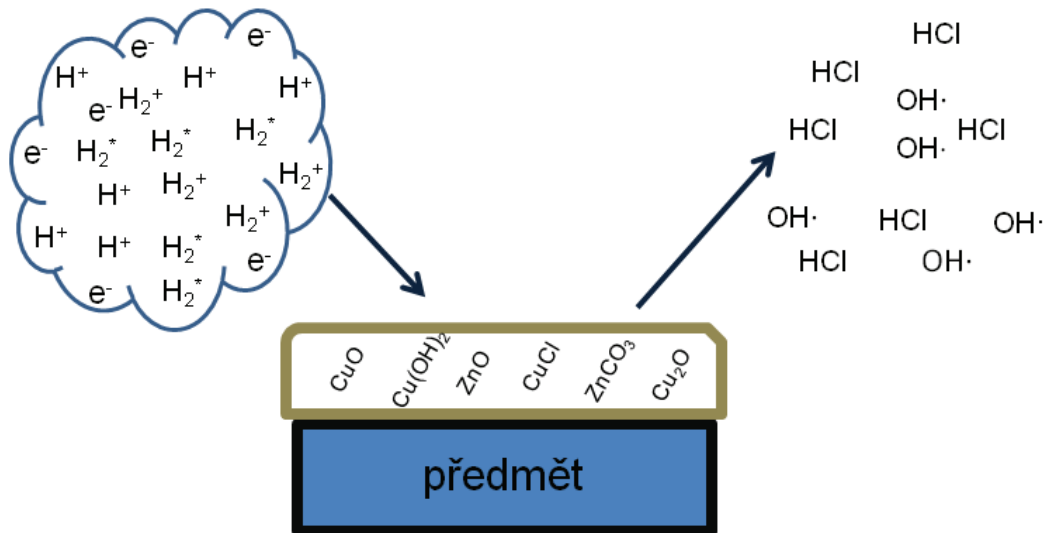
$$\int_{306}^{312} I_{rel} = I_{rel} OH = f(t) \quad (80)$$

Ukázka spektra, sejmutého v 5. minutě vzorku ošetřovaného při výkonu 400 W, pulzním režimu, je na obr. 22. Modře je vyznačená oblast, která byla použita pro výpočet relativní intenzity OH radikálů.



**Obr. 22** Ukázka spektra s vyznačenou částí pro výpočet relativní intenzity OH radikálů

Pokles relativní intenzity OH radikálů souvisí s redukcí korozní vrstvy. Vodíkové ionty a další částice generované v plazmatu bombardují korozní vrstvu předmětu, která obsahuje převážně kyslík a chloridy. Schéma tohoto procesu je na obr. 23. Při reakci kyslíku s atomárním/molekulovým vodíkem vznikají hydroxylové radikály (OH radikály). Klesající množství kyslíku (redukce korozních produktů) je indikováno právě poklesem intenzity OH radikálů. Proces se považuje za ukončený, když zůstává relativní intenzita OH radikálů téměř konstantní, nebo když poklesne na desetinu maximální hodnoty [91].



**Obr. 23** Schéma vzniku OH radikálů a chlorovodíku během plazmochemické redukce

### 3.3.2 Rotační teplota a její nepřesnost

Mezi základní charakteristiky plazmatu patří rotační teplota, která popisuje rotační rozdělení stavů molekuly. Hodnota rotační teploty je téměř shodná s teplotou neutrálního plynu, protože dochází k velmi rychlé termalizaci rotačních stavů. Termalizací se v tomto případě chápá ustanovení Boltzmannovského rozdělení.

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

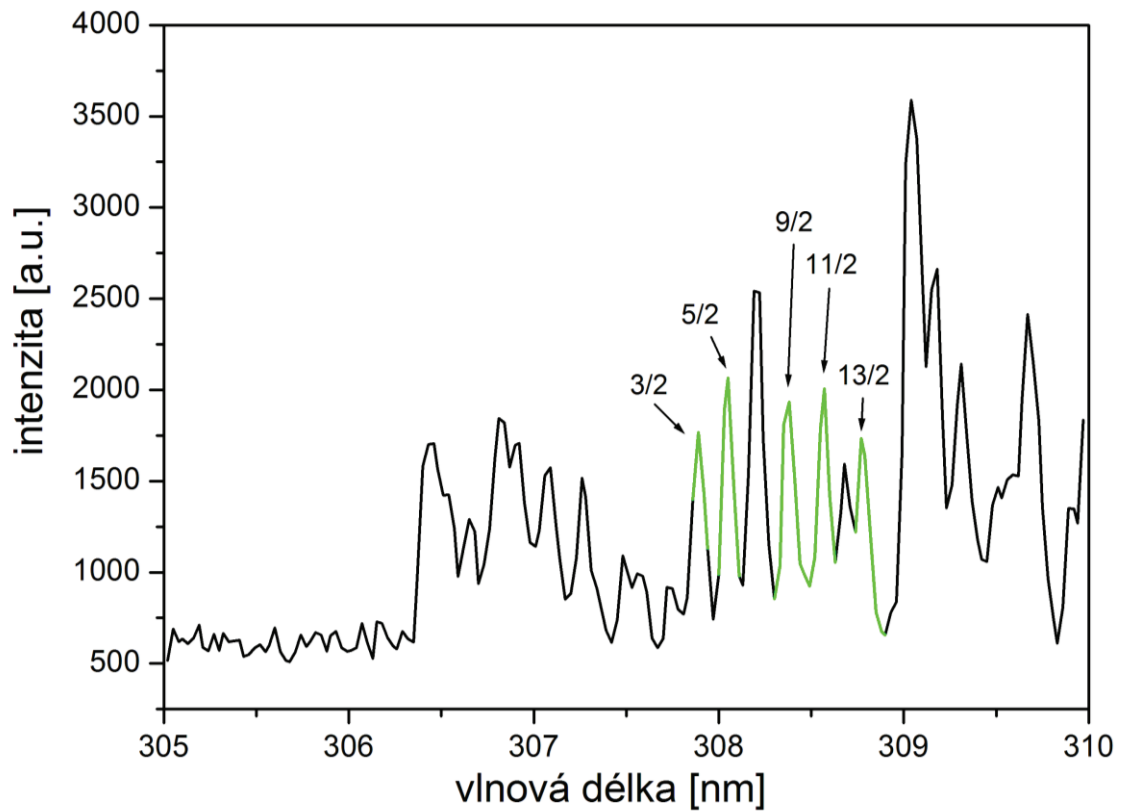
$$N(J) \approx e^{-\frac{E_R(J)}{k_B T_R}} \quad (81)$$

Jedná se o elektronově-vibračně rotační přechody, výsledná intenzita spektrální čáry (obr. 24) proto zahrnuje překryvy elektronových, vibračních a rotačních funkcí. Intenzita rotační čáry může být vyjádřena vztahem

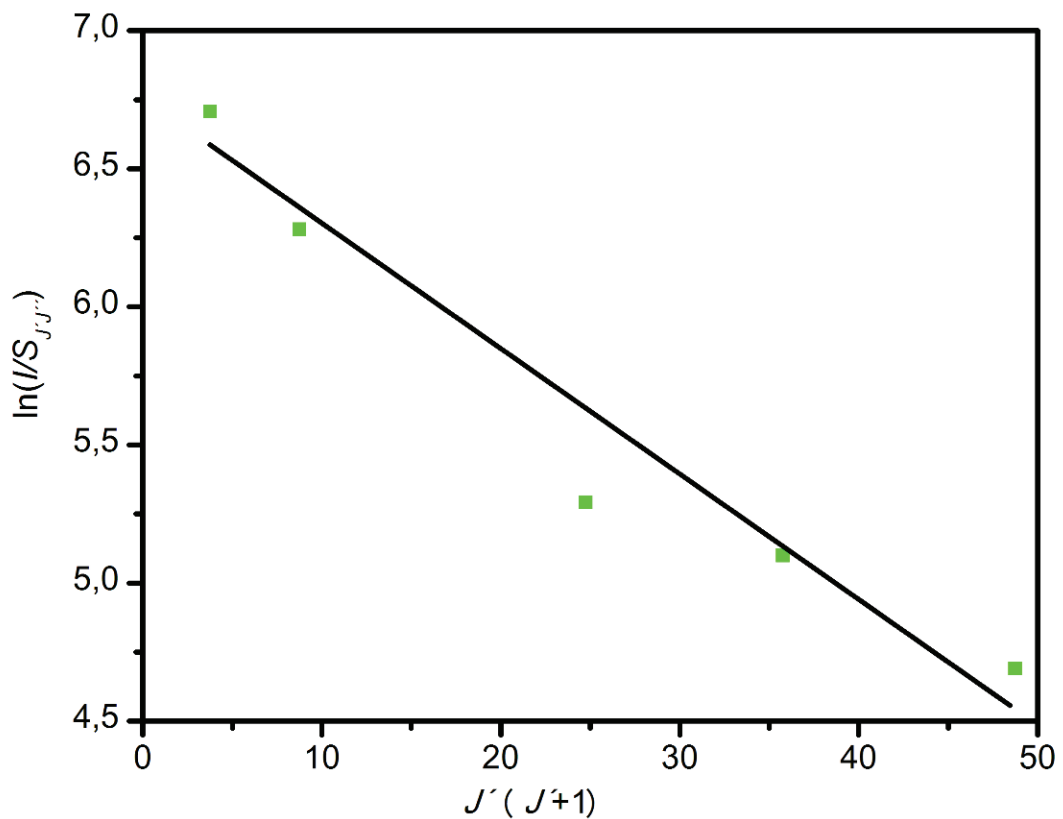
$$I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''} = C \cdot |R_{el.}^{n',n''}|^2 \cdot |R_{vibr.}^{v',v''}|^2 \cdot S_{J',J''} \cdot e^{-\frac{B'J'(J'+1)}{k_B T_R}}, \quad (82)$$

kde  $C$  vyjadřuje konstantu stejnou pro všechny rotační čáry v dané větvi.  $T_R$  je rotační teplota. V absolutních hodnotách jsou uvedeny výrazy, které odpovídají překryvu stavových funkcí elektronových/vibračních stavů a v rámci jednoho vibračně-rotačního pásu jsou konstantní.  $S_{J',J''}$  je konstanta zahrnující degeneraci rotačních stavů a zohledňuje vazbu mezi spinovým a orbitálním momentem hybnosti elektronu v daném stavu. Pro R-větev spektra singletového přechodu bez změny orbitálního momentu elektronu platí  $S_{J',J''} = J' + 1$ . Rovnice po zlogaritmování má tvar:

$$\ln \frac{I_{n',v',J'}^{n'',v'',J''}}{J'+1} = -\frac{B'J'(J'+1)}{k_B T_R} + const. \quad (83)$$



**Obr. 24** Ukázka spektra (400 W, pulzní režim) a přiřazení jednotlivých rotačních čar pro výpočet rotační teploty



**Obr. 25** Ukázka pyrometrické přímky (400W, pulzní režim)

Po vynesení této závislosti do grafu jako funkci  $J(J+1)$  získáme pyrometrickou přímku (viz obr. 25), z jejíž směrnice  $K$  je možné určit rotační teplotu podle vztahu

$$T_R = -\frac{hcB_v}{Kk_B} \quad (84)$$

V rovnici vystupuje Planckova konstanta  $h$  ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  $c$  je rychlost světla ( $299\,792\,458$  m·s<sup>-1</sup>),  $k_B$  Boltzmannova konstanta ( $1,381 \cdot 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>) a  $B$  je rotační konstanta, jejíž hodnota pro stav OH (A) je  $1735,8$  m<sup>-1</sup> [92].

Kromě samotné rotační teploty je možné vypočítat také její nejistotu.

### 3.4 Teplota předmětu během plazmochemické redukce

Jedním z důležitých parametrů plazmochemické redukce je teplota předmětu během procesu. Pokud je předmět zahříván na příliš vysokou teplotu, může dojít k jeho nevratnému poškození. Pro každý materiál je stanovená jiná „bezpečná“ teplota. Železo je možné během plazmochemické redukce zahřívát na 150 °C, stříbro na 170 °C [6]. Protože jsme neznali maximální teplotu pro měď a její slitiny (bronz, mosaz), pracovali jsme zpočátku s maximální teplotou stanovenou pro železo. Pro maximální teplotu je nutné brát v úvahu jako limit minimální teplotu eutektické přeměny pro konkrétní kov z fázových diagramů. Nicméně díky technologickým úpravám kovů (zakalení, nauhličení), vznikají v kovu fáze, které jsou velmi důležité pro materiální autenticitu, a ty prochází fázovou přeměnou už např. při 200 °C, proto je velmi těžké stanovit limitní hodnotu. V úvahu se bere nejnižší teplota, protože obvykle nejsou přesně známé fáze obsažené v nalezeném předmětu.

Pro měď a bronz je teplota eutektické přeměny přibližně 280 °C. Jenže se může jednat o materiálově rozdílné předměty, mohou obsahovat např. povrchovou úpravu (cín, stříbro). Navíc je nutné brát v úvahu i skutečnost, že během plazmochemické redukce dopadají na povrch předmětu ionty s vysokou energií, které mohou předmět lokálně zahřívát na vyšší teplotu, než je teplota vzorku.

Při našich experimentech byla teplota měřená buď termočlánkem typu K anebo teploměrem s optickým přenosem dat. Použitím teploměru s optickým přenosem dat nedocházelo k elektromagnetickému rušení, a proto bylo možné automaticky regulovat výkon generátoru při kontinuálním režimu nebo střidu v pulzním režimu, tak aby teplota vzorku nepřekročila stanovenou hodnotu. Pokud byl použitý pouze termočlánek, nebylo možné výkon generátoru ani střidu nijak regulovat, proto byla v tomto případě teplota pouze měřená a nedocházelo k regulaci výkonu/střídý jako tomu bylo v případě použití teploměru s optickým přenosem dat. Pokud byly při experimentech použité modelové vzorky, bylo do nich možné vyvrtat otvor pro zasunutí termočlánku/čidla teploměru s optickým přenosem dat. V případě reálných artefaktů není možné do předmětu vyvrtat otvor, je vhodnější připevnit termočlánek/ čidlo teploměru s optickým přenosem dat pomocí nerezového plíšku k povrchu předmětu.

### 3.5 Příprava vzorků a jednotlivé experimenty

Pro jednotlivé experimenty byly použité 4 typy mosazných vzorků. Prvním typem byly mosazné vzorky se složením 56,8 % mědi, 38,1 % zinku a 5,2 % olova, které měly buď rozměry  $(10 \times 10 \times 5)$  mm<sup>3</sup> nebo  $(50 \times 15 \times 5)$  mm<sup>3</sup>. Druhým typem byly mosazné plíšky o složení 65,11 % mědi a 34,89 % zinku s rozměry  $(50 \times 20 \times 1)$  mm<sup>3</sup> a  $(50 \times 50 \times 1)$  mm<sup>3</sup>. Poslední 2 typy, mosazná tyč kruhová a plochá, byly použité ke sledování zvyšování teploty během zahřívání

v plazmatu a byly rozřezány na různě velké vzorky. V obou případech se jednalo o složení 58 % mědi, 40 % zinku a 2 % olova.

Vzorky se složením 56,8 % mědi, 38,1 % zinku a 5,2 % olova byly nejprve broušeny pod vodou, která sloužila jako chladicí médium, na brusce KOMPAKT 1031, aby získaly požadovanou drsnost povrchu. K broušení byly použité brusné papíry hustoty P60 (60 zrn na  $\text{mm}^2$ ) a P280 (280 zrn na  $\text{mm}^2$ ). Poté byly vzorky vloženy do exsikátoru s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou nebo amoniakem, případně navíc posypány pískem, obvykle na jeden měsíc. Po vytažení z exsikátoru byly vzorky sušeny 24 hodiny ve vakuové sušárně při 60 °C. Po této fázi byly vzorky připravené k experimentům.

U vzorků se složením 65,11 % mědi a 34,89 % zinku a rozměry (50×20×1)  $\text{mm}^3$  byly korozní vrstvy vytvořeny následovně: Vzorek byl vložen na 1 minutu do odmašťovací lázně (50% STAR<sup>®</sup> 75P “pěnivý“, Everstar s.r.o) a poté do destilované vody, v obou případech v ultrazvukové vaně. Následně byl ponořen na několik sekund do lučavky královské ( $\text{HNO}_3:\text{HCl}$  1:3), u povrchu vzorku byly viditelné bublinky. Nakonec byl vzorek opláchnut v destilované vodě a ethanolu a vysušen fénem. První sada takto připravených vzorků byla zakopaná v kompostu v klimatických podmínkách Brna (simulace odpadních jímek střední Evropy), druhá sada byla zakopaná u Fakulty chemické (simulace klimatu střední Evropy). Vzorky byly uloženy do země jak vertikálně, tak horizontálně. Vzorky v kompostu korodovaly 2 roky a 2 měsíce, v půdě 2 roky a 1 měsíc. Po vykopání byly vzorky usušeny ve vakuové sušárně při 60 °C. Po usušení byly vzorky společně s absorbéry vlhkosti a kyslíku uloženy do speciálních obalů využívaných v běžné konzervátorské praxi.

Kromě výše připravených vzorků byly ještě připravené vzorky v substrátu v zavařovacích sklenicích, které měly simulovat prostředí tropického podnebí. Bohužel korozní vrstva těchto vzorků byla velmi slabá, u některých vzorků téměř žádná, a proto nebyly tyto vzorky v plazmatu ošetřeny.

Jednotlivé sady vzorků byly vždy připravovány současně za identických podmínek, aby bylo možné porovnávat výsledky jednotlivých experimentů.

### **3.6 Korozní produkty stanovené pomocí XRD**

K měření složení povrchu pomocí XRD bylo použitý rentgenový difraktometr EMPYREA na Fakultě chemické VUT Brno, který byl instalován v roce 2011. Jedná se o rentgenový difrakční analyzátor s rychlým 2D detektorem a s měděnou anodou. Tento analyzátor je vybavený automatickými motorizovanými divergenčními clonkami, vysokoteplotní komorou, která dovoluje měření až do 1500°C a vlhkostní komorou pro měření při téměř 100 % relativní vlhkosti. Umožňuje měřit v transmisním módu [93].

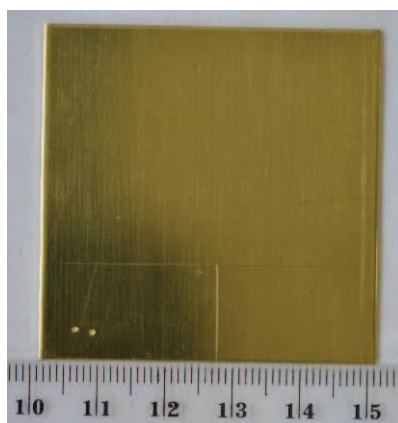
Analyzátor je využíván k identifikaci a kvantifikaci krystalických fází v pevných nebo práškových vzorcích, charakterizaci struktury materiálu (např. po deformaci), fázové analýze v řízené atmosféře (teplota až 1500°C, vlhkost), měření velikosti částic až do 1 nm, in-situ fázové analýze, stanovení obsahu krystalické a amorfní fáze a ke stanovení velikosti krystalitů a mikro-deformace [93].

Mosazný plíšek (na obr. 26) o složení 65,11 % mědi a 34,89 % zinku s rozměry (50×50×1)  $\text{mm}^3$  byl odmaštěný v odmašťovací lázni (50% STAR<sup>®</sup> 75P “pěnivý“, Everstar s.r.o) a omytý v destilované vodě. Takto připravený plíšek byl vložený do exsikátoru s kyselinou chlorovodíkovou. Každý týden byl dán vzorek na XRD analýzu a byl sledován růst korozních produktů. Aby byla udělána analýza vždy na stejném místě, byly na vzorku udělány dva na sebe kolmé vrypy, na jejichž průsečíku probíhalo měření. Snímky vzorku

z jednotlivých týdnů korodování jsou na obr. 27, nicméně vizuálně k žádným změnám nedocházelo.

Z výsledků získaných z XRD analýzy je patrné, že docházelo k odzinkování mosazi, a jak ukazuje obr. 28, mosaz se téměř odzinkovala hned během prvního týdne korodování. Na obr. 28 jsou vidět dvě fáze povrchu vzorku, a to původní materiál, čímž je myšlená mosaz (na pozici 42 a 49), a druhou fází je poté čistá měď na pozici 43. Během měření bylo zjištěno, že na korozní produkty má i značný vliv pobyt vzorku na vzduchu, proto byl v 10. týdnu udělán ještě jeden experiment. Vzorek byl ponechán v rentgenovém difrakčním analyzátoru a každé 4 hodiny bylo sejmuté spektrum. Výsledný graf je na obr. 29. Jak je vidět, vzorek obsahoval tři různé typy difrakce: Simonkollite, chlorid hydroxid zinečnatý a původní materiál (mosaz). Simonkollite  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot (H_2O)$  se však výrazněji vyskytoval na vzorku pouze prvních 12 hodin, z toho lze usuzovat, že je na vzduchu nestálý, poté došlo k jeho přeměně na chlorid hydroxid zinečnatý  $Zn(OH)Cl$ , jehož množství se přibližně prvních 30 hodin zvyšovalo, poté zůstalo konstantní až do konce měření.

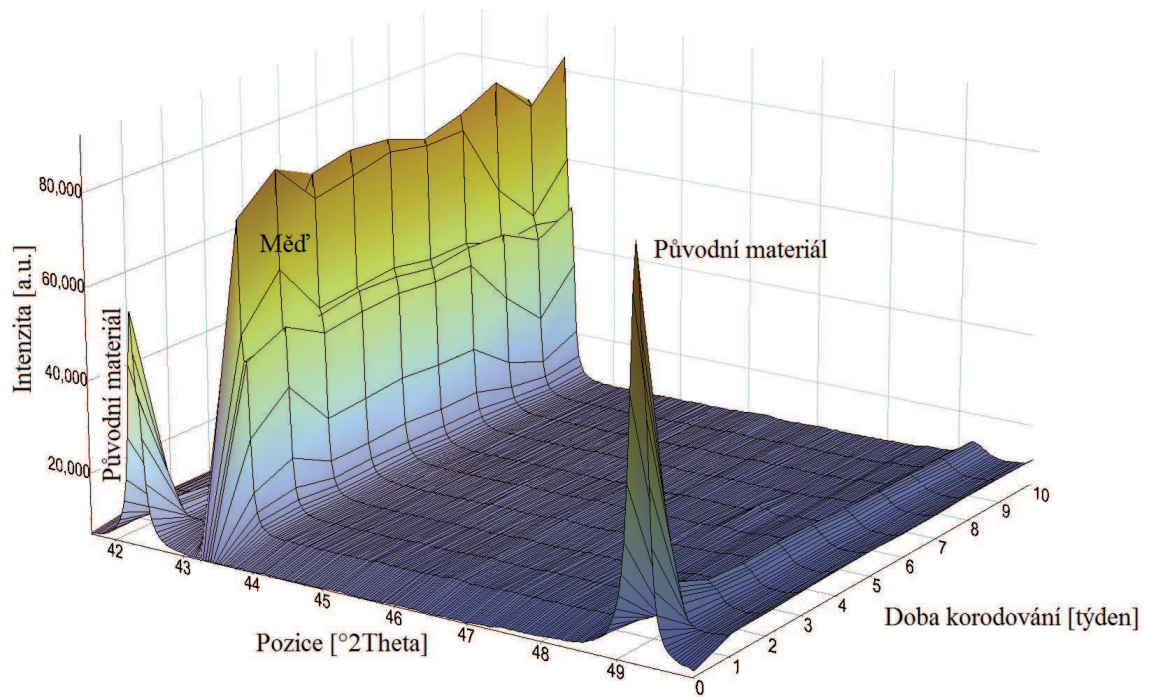
Ještě je nutné dodat, že Simonkollite je bezbarvý minerál se šestihrannými krystaly. Poněkud neobvyklý název tohoto minerálu je odvozen od jmen dvou německých sběratelů minerálů Wenera Simona a Kurta Kollena [73].



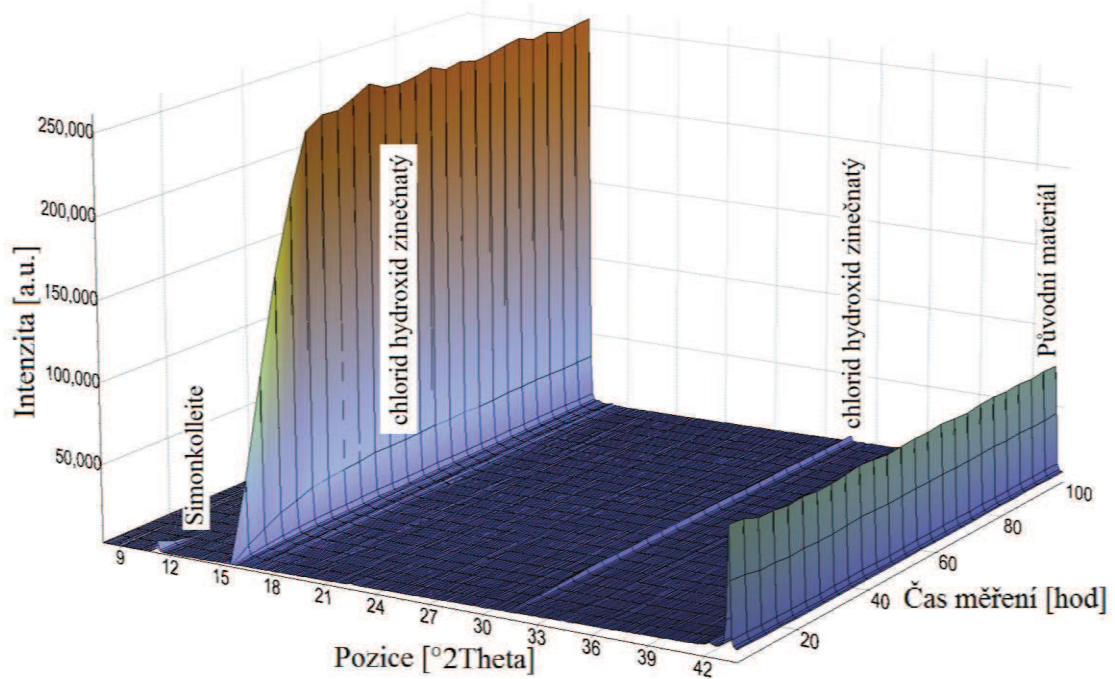
**Obr. 26** Mosazný vzorek před korozi



**Obr. 27** Vzorek v průběhu korodování



**Obr. 28** Odzinkování mosazi

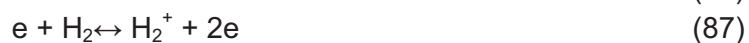


**Obr. 29** Vliv vzduchu na korozní produkty mosazi

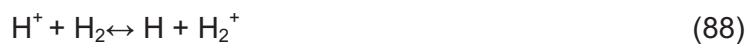
### 3.7 Různé poměry směsi pracovního plynu

Reakční možnosti v Ar-H<sub>2</sub> plazmatu jsou podstatně rozmanitější, než v čistém vodíku, jak ukazuje následující přehled [94].

Ionizace Ar, H a H<sub>2</sub>



Přenos náboje



Přenos atomu vodíku



Disociace, rekombinace





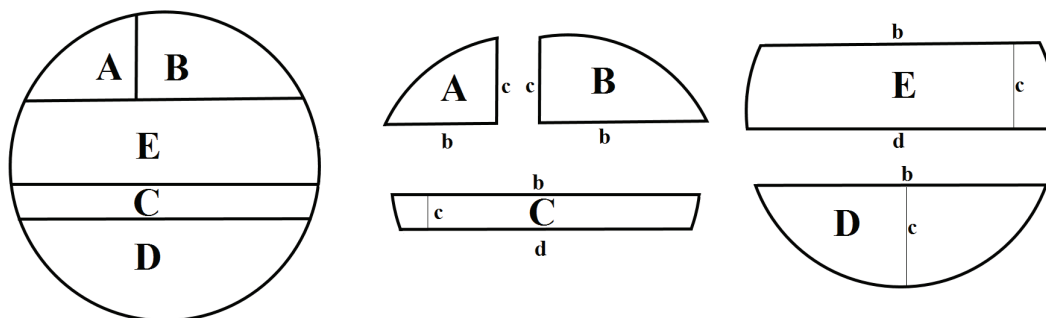
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Závislost teploty na velikosti a tvaru vzorku

V této části dizertační práce byla sledována souvislosti mezi velikostí předmětu a jeho zahříváním. Pro tento experiment byly použité mosazné tyče – kruhová a plochá. Tyto tyče byly rozřezány na různě velké vzorky, u nichž bylo sledováno zahřívání nejen v souvislosti s jejich velikostí, ale také byl sledován vliv složení korozní vrstvy.

#### 4.1.1 Rozřezaná mosazná kruhová tyč

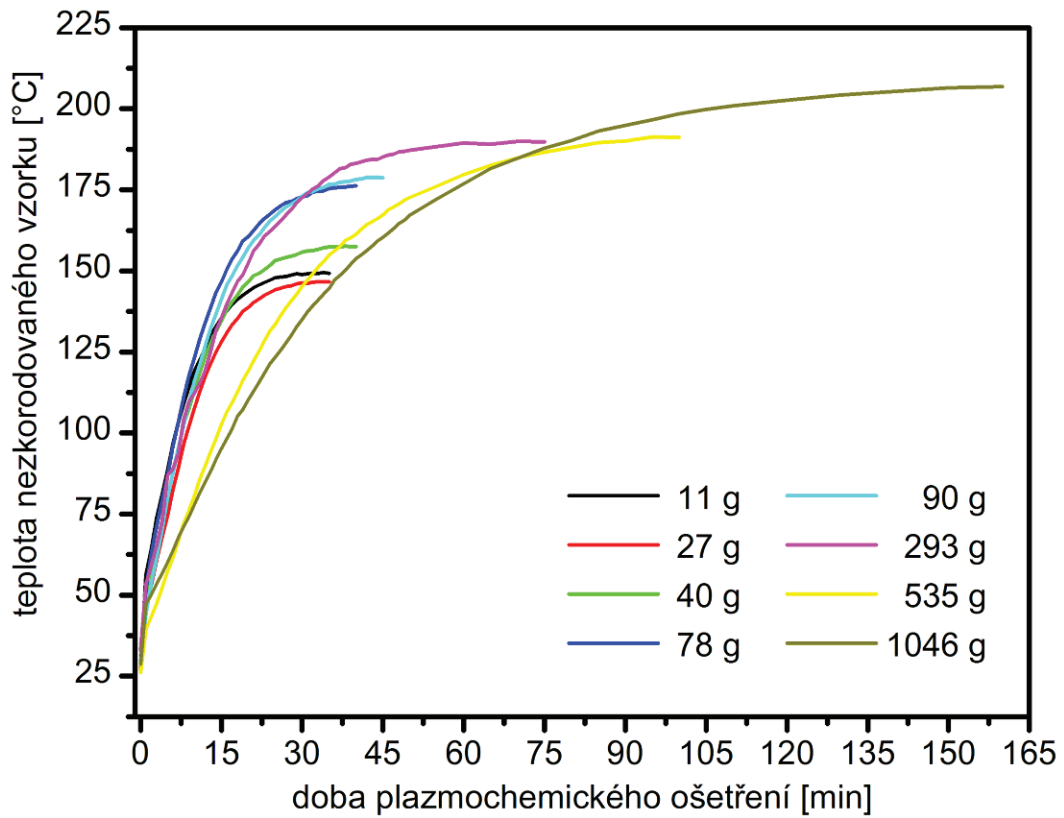
Pro tento experiment byl použit mosazný válec (tyč kruhová, průměr 63 mm, norma EN CW617N, chemické složení CuZn40Pb2, hmotnost 1 m/26,17 kg). Tento válec byl rozřezán na 8 částí (vzorky A–H). Vzorky F, G a H měly tvar válce s průměrem 63 mm, výška jednotlivých vzorků byla 9 (F), 25 (G) a 39 (H) mm. Poslední válec s výškou 10 mm byl rozřezán podle schématu na obr. 30 na dalších 5 vzorků A–E. Do každého vzorku byl vyvrtaný otvor o průměru 1 mm a hloubce 5 mm pro termočlánek. Vzorky byly zváženy, rozměry vzorků a jejich hmotnosti bez koroze jsou uvedené v tabulce 3. Následně byly tyto vzorky postupně vloženy do plazmochemického reaktoru, kde byla při výkonu 300 W v kontinuálním režimu sledovaná rychlost jejich zahřívání. Experiment byl ukončen ve chvíli, kdy bylo dosaženo konstantní teploty. Pro tento experiment bylo použité čistě vodíkové plazma. Průběh teplot všech vzorků je ukázán na obr. 31.



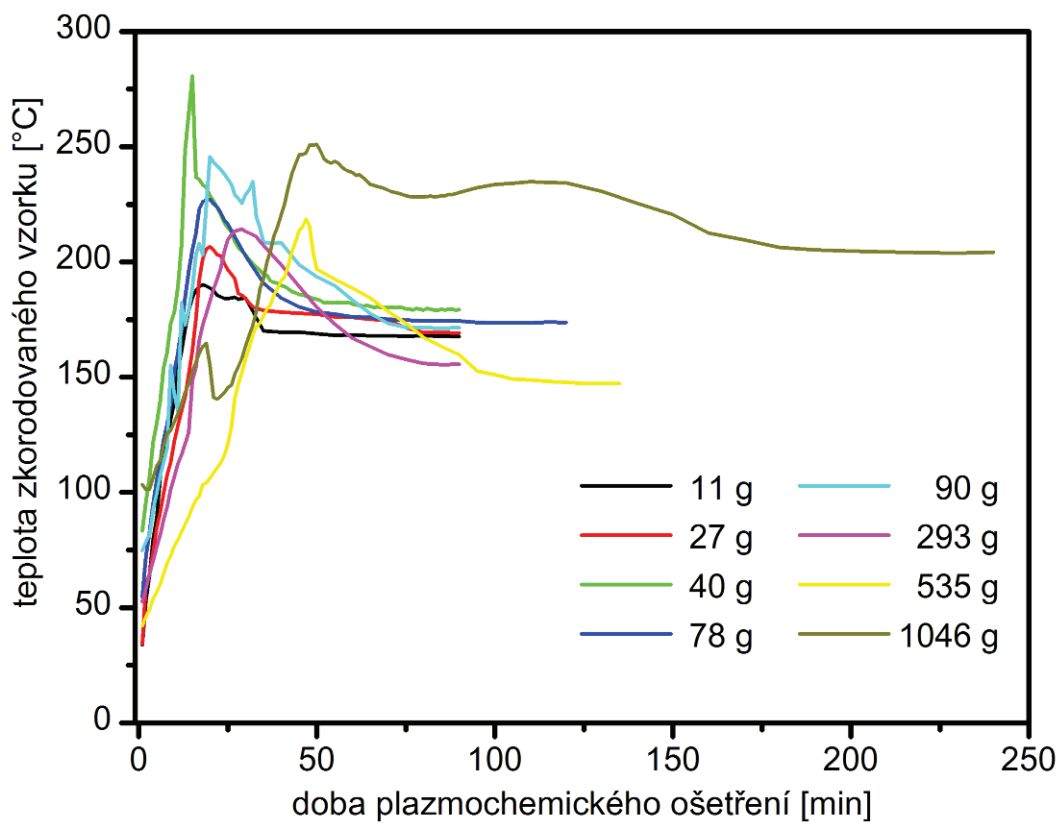
Obr 30 Schéma rozřezaného válece, vzorky A, B, C, D, E

Tab. 3 Přehled rozměrů a hmotností vzorků z rozřezaného mosazného válece

| Název vzorku | Rozměry vzorku (mm) |      |      |      | Hmotnost vzorku (g) |          |             |
|--------------|---------------------|------|------|------|---------------------|----------|-------------|
|              | a                   | b    | c    | d    | Bez koroze          | S korozí | Po ošetření |
| A            | 10,0                | 17,7 | 11,9 | -    | 10,9                | 11,3     | 11,0        |
| B            | 10,0                | 32,1 | 12,3 | -    | 27,0                | 28,4     | 27,5        |
| C            | 10,0                | 60,6 | 7,7  | 62,7 | 40,4                | 42,4     | 41,1        |
| D            | 10,0                | 59,1 | 21,3 | -    | 77,6                | 80,4     | 78,9        |
| E            | 10,0                | 52,3 | 17,9 | 62,9 | 90,0                | 94,0     | 91,9        |
| F            | 9,0                 | 63,0 | -    | -    | 239,0               | 250,0    | 244,0       |
| G            | 25,0                | 63,0 | -    | -    | 535,0               | 544,0    | 539,0       |
| H            | 39,0                | 63,0 | -    | -    | 1046,0              | 1062,0   | 1056,0      |



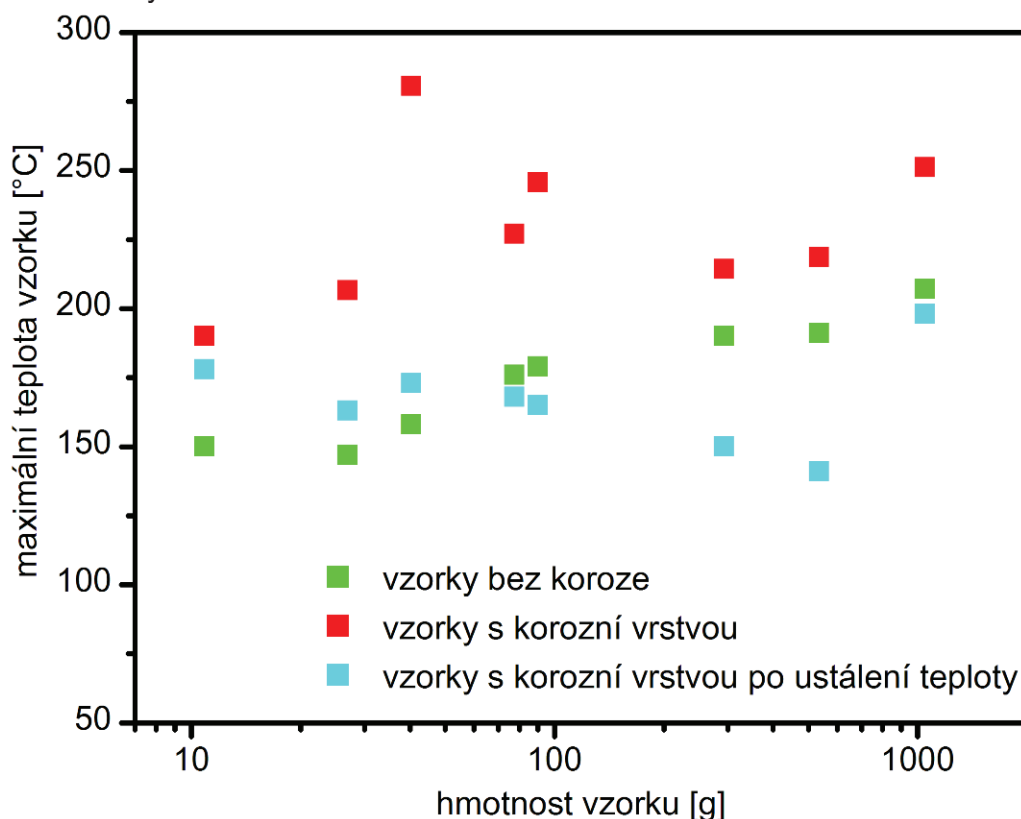
**Obr. 31** Průběh teplot nezkorodovaných vzorků



**Obr. 32** Průběh teplot u vzorků s vrstvou korozních produktů

Následně byly vzorky vloženy na porcelánovou desku exsikátoru na dno exsikátoru byla umístěna Petriho miska s roztokem amoniaku. Otvory pro termočlánek byly zaslepené silikonem. Vzorky byly navíc polité roztokem amoniaku a posypány pískem (simulace půdní koroze), takto korodovaly jeden měsíc na tmavém místě v laboratoři. Po uplynutí této doby byly vzorky sušeny jeden den ve vakuové sušárně při 60 °C. Suché vzorky s korozní pískovou vrstvou byly zváženy (tabulka 3), opět ošetřeny v plazmatu při 300 W v kontinuálním režimu dokud nedosáhly konstantní teploty. Průběh teplot všech vzorků je znázorněn na obr. 32. Ve výše uvedené tabulce 3 je v posledním sloupci uvedená hmotnost jednotlivých vzorků po ošetření v plazmatu. Z výsledků je vidět, že vzorky s korozní vrstvou mají vyšší hmotnost, než vzorky bez korozní vrstvy a vzorky po ošetření v plazmatu mají nižší hmotnost než vzorky s korozní vrstvou, ale vyšší hmotnost než nezkorodované vzorky, protože korozní vrstva nebyla po ošetření v plazmatu mechanicky odstraněná.

U vzorků bez korozní vrstvy teplota předmětu rovnoměrně a po dosažení maximální teploty zůstala konstantní. V případě vzorků s uměle vytvořenou korozní vrstvou teplota po dosažení maximální teploty klesla, a poté zůstala konstantní. Následně byly srovnány maximální teploty, kterých bylo během opracování v plazmatu dosaženo. Na obr. 33 je znázorněná závislost maximální teploty na hmotnosti vzorků bez korozní vrstvy, a poté jsou uvedeny další 2 teploty s korozní vrstvou. První z těchto teplot je maximální, které vzorek dosáhl, a druhá je teplota po ustálení, protože teplota každého vzorku po dosažení maxima mírně klesla a až poté zůstala konstantní. Vzorky s korozní vrstvou dosahovaly vyšší maximální teploty, než vzorky bez korozní vrstvy. To mohlo být způsobené redukcí vrstev korozních produktů a skutečností, že povrch vzorku byl mnohem větší než v případě bez korozní vrstvy.



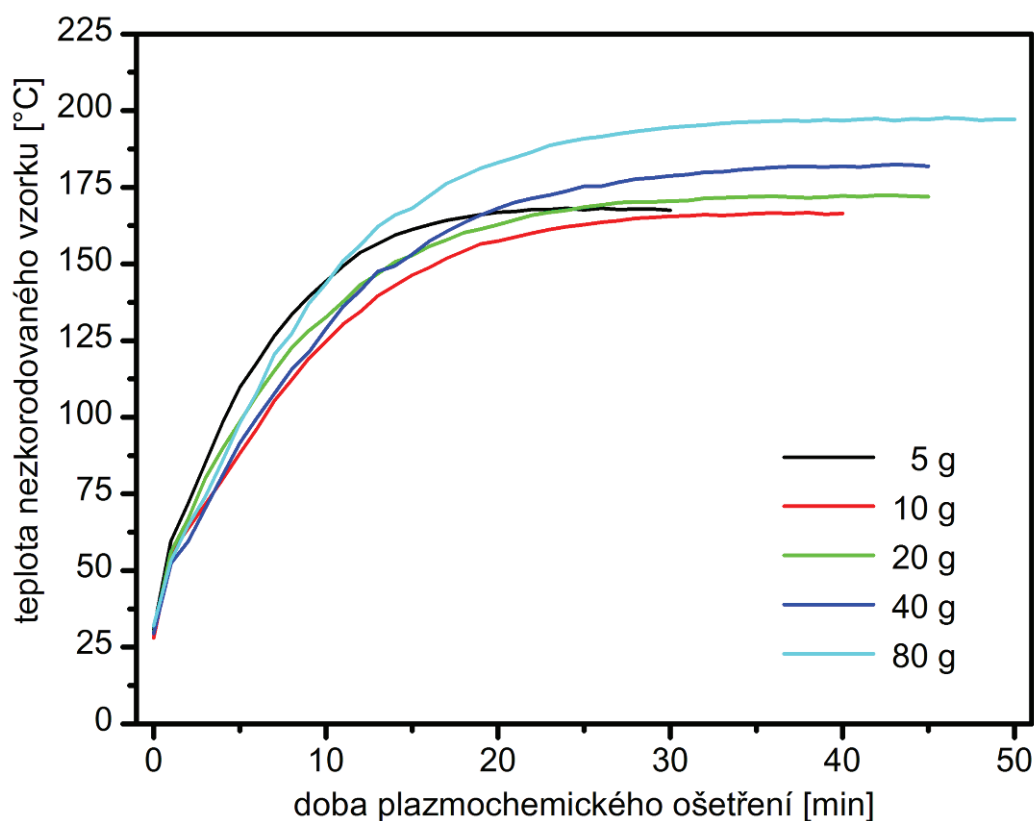
**Obr. 33** Porovnání maximálních teplot vzorků s/bez koroze

#### 4.1.2 Rozřezaná mosazná plochá tyč

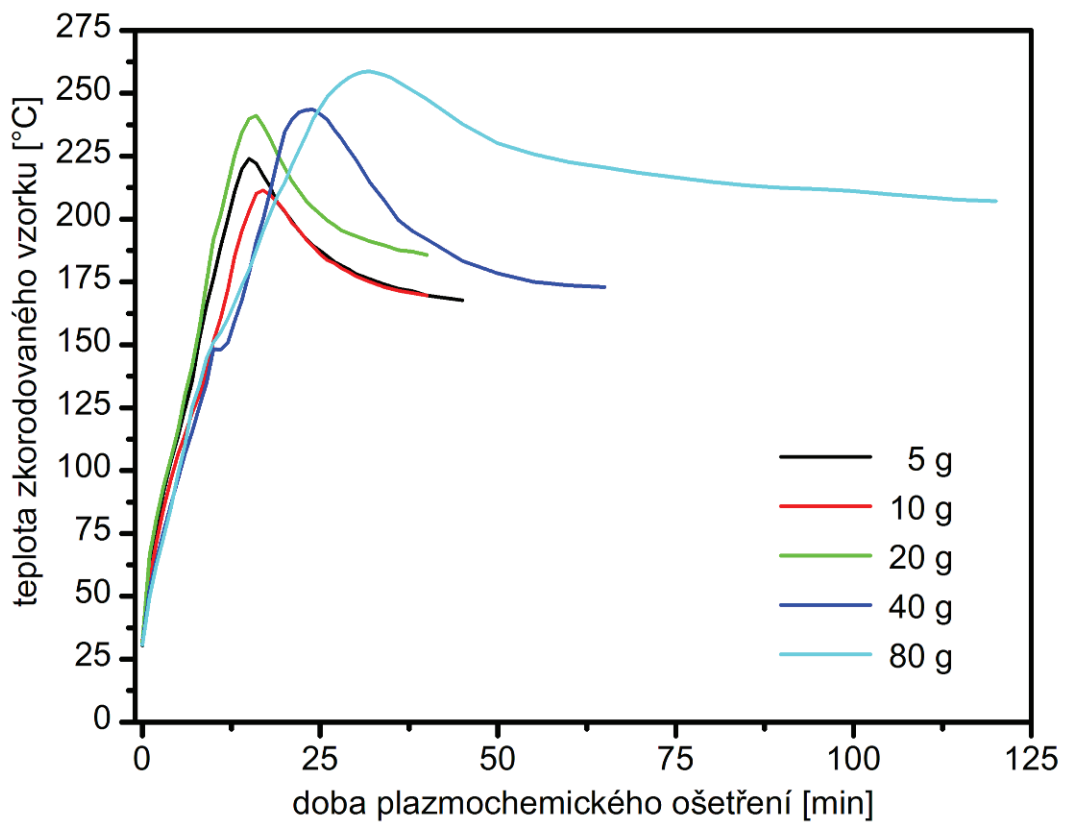
Pro tento experiment byla použita mosazná tyč plochá (rozměry 20×3 mm, norma EN CW617N, chemické složení CuZn40Pb2, hmotnost 1 m/51 kg). Tato tyč byla rozřezána na 5 částí. Délky jednotlivých částí jsou uvedené v tabulce 4. Na obr. 34 jsou opět uvedené grafy průběhu teplot vzorků bez korozní vrstvy, s korozní vrstvou obr. 35. Stejně jako v případě vzorků z rozřezaného válce, vzorky dosáhly své maximální teploty a poté se teplota mírně snížila a zůstala konstantní. Na obr. 36 jsou opět srovnané maximální teploty vzorku bez korozní vrstvy a maximální teplota s korozní vrstvou a teplota po ustálení. U nejmenšího vzorku byla maximální teplota nezkorodovaného vzorku a hodnota teploty po jejím ustálení téměř totožná, proto nejsou na obr. 36 oba body rozlišitelné.

**Tab. 4** Délka vzorku, hmotnost vzorku a maximální teploty vzorků bez/s vrstvami korozních produktů

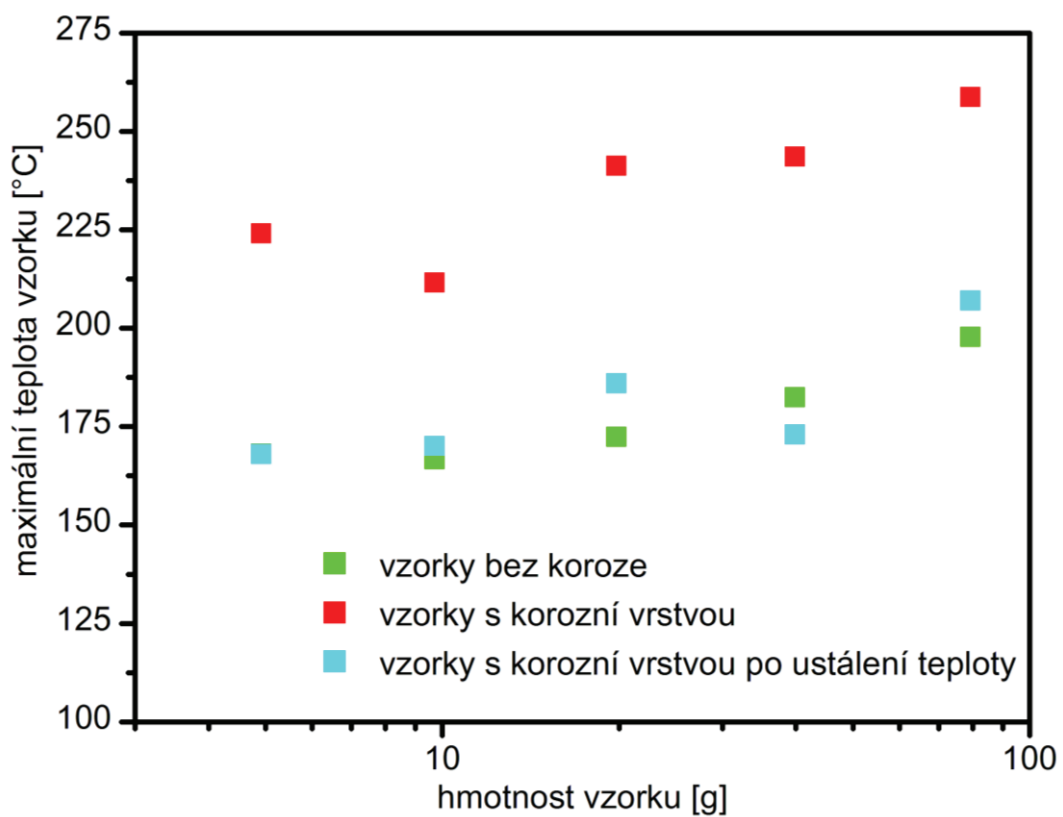
| Název vzorku | l (mm) | Bez koroze | $t_{\max}$ (°C) |          |
|--------------|--------|------------|-----------------|----------|
|              |        | m(g)       | bez koroze      | s korozí |
| A            | 10     | 5          | 168             | 224      |
| B            | 20     | 10         | 167             | 212      |
| C            | 40     | 20         | 172             | 241      |
| D            | 80     | 40         | 182             | 244      |
| E            | 160    | 80         | 198             | 259      |



**Obr. 34** Průběh teplot vzorků bez vrstvy korozních produktů



**Obr. 35** Průběh teplot vzorků, na nichž byla vrstva korozních produktů



**Obr. 36** Znárodnění maximálních teplot vzorků s/bez koroze

Výsledky jasně dokazují, že je možné přibližně odhadnout maximální teplotu, které může mosazný předmět dosáhnout. Zajímavé je, že výraznou roli při zahřívání předmětu hraje jeho třetí rozměr, protože maximální teploty rozřezaného válce byly více rozdílné než teploty rozřezaného pásku. Podobné výsledky byly pozorovány také pro bronzové vzorky, které byly měřené za stejných podmínek. I u nich zůstala u vzorků bez korozní vrstvy teplota po dosažení maxima konstantní a u vzorků s korozní vrstvou teplota po dosažení svého maxima mírně klesla. Tyto výsledky byly publikovány v [95].

## 4.2 Vliv složení směsi pracovního plynu

Vodíkové ionty dobře redukuje korozní produkty, nicméně při použití čistého vodíku bývají problémy s čerpáním aparatury během experimentu. Proto byla k plazmochemické aparatuře připojena argonová bomba a byla realizována sada experimentů v závislosti na složení pracovní směsi Ar-H<sub>2</sub>.

V prostředí amoniaku bylo připraveno pět vzorků, které korodovaly 1 měsíc. Jednalo se o mosazné vzorky velikosti (50×15×5) mm<sup>3</sup>. Tyto vzorky byly poté ošetřeny v plazmatu při výkonu 200 W v kontinuálním režimu v různých poměrech směsi argon/vodík tak, aby celkový průtok plynu byl 50 sccm. Teplota vzorků byla měřena termočlánkem umístěným uvnitř opracovávaného předmětu. V tabulce 5 je uveden přehled průtoků plynů, doby ošetření a maximální teploty, kterou ošetřovaný předmět dosáhl. V posledním sloupečku tabulky 5 je uvedena rotační teplota včetně její nepřesnosti.

**Tab. 5** Přehled průtoků plynů, doby ošetření a maximální teploty vzorků

| Průtok (sccm) |       | Doba ošetření<br>(min) | Maximální teplota<br>(°C) | Rotační teplota (K) |
|---------------|-------|------------------------|---------------------------|---------------------|
| vodík         | argon |                        |                           |                     |
| 10            | 40    | 220                    | 234                       | 620±80              |
| 20            | 30    | 100                    | 235                       | 620±80              |
| 25            | 25    | 90                     | 214                       | 620±70              |
| 30            | 20    | 90                     | 175                       | 620±70              |
| 40            | 10    | 75                     | 209                       | 600±100             |

První vzorek byl měřen při průtoku vodíku 10 sccm a argonu 40 sccm. Tento vzorek byl ošetřován nejdelší dobu (220 min), protože při sledování relativní intenzity OH radikálů (obr. 36, 10H 40Ar) nebylo patrné maximum této intenzity, ani její výrazný pokles. Z grafu na obr. 37 je jasně patrné, že proces redukce probíhá jen velmi pomalu. Maximální teplota takto ošetřovaného vzorku byla 234 °C. Z těchto důvodů nebyl tento poměr argon/vodík zvolen jako vhodný pro ošetřování vzorků.

Druhý vzorek byl ošetřovaný při průtoku vodíku 20 sccm a argonu 30 sccm 100 minut. Průběh relativní intenzity OH radikálů probíhal podle očekávání, během prvních 30 minut dosáhla intenzita svého maxima, a poté klesala, jak je vidět na obr. 37. Maximální teplota vzorku byla 235 °C.

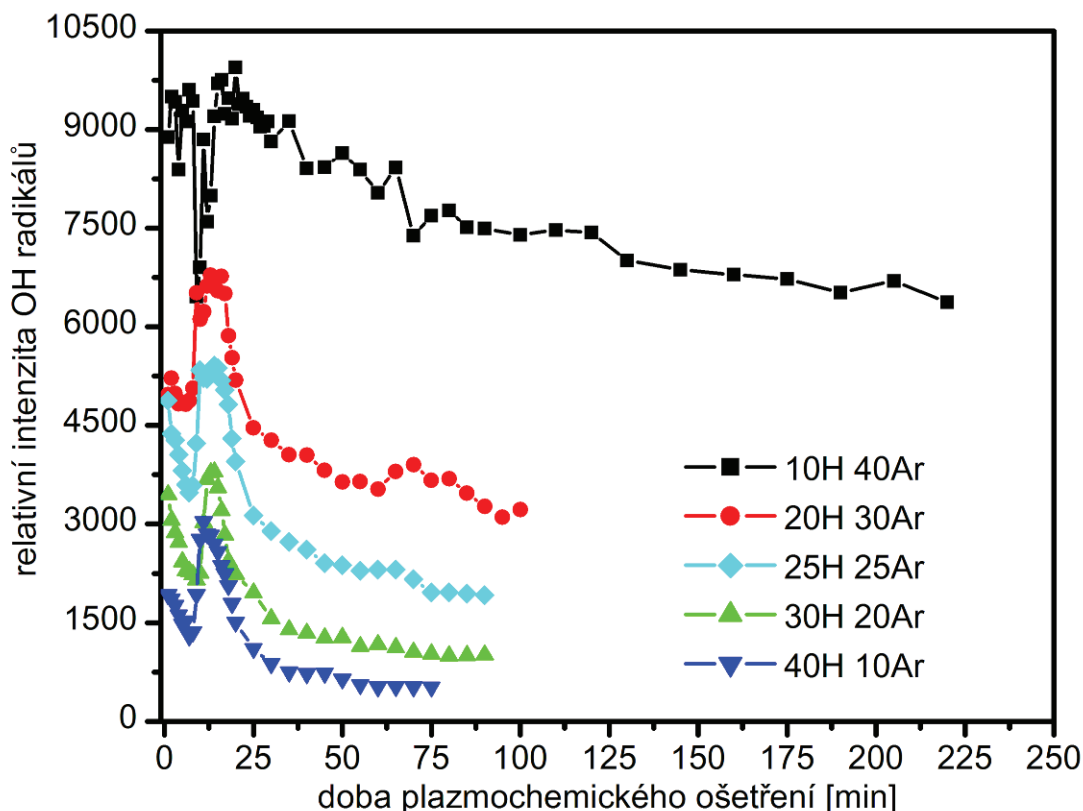
U třetího vzorku byl poměr plynů 1:1; tzn. průtok vodíku 25 sccm, průtok argonu 25 sccm. Vzorek byl ošetřován 90 minut a jeho maximální teplota byla 214 °C. Pokles relativní intenzity OH radikálů, jak je vidět na obr. 37, opět probíhal podle očekávání.

Čtvrtý vzorek byl ošetřovaný při průtoku vodíku 30 sccm a argonu 20 sccm 90 minut. I v tomto případě probíhala redukce korozních produktů podle očekávání. Maximální teplota vzorku byla 175 °C.

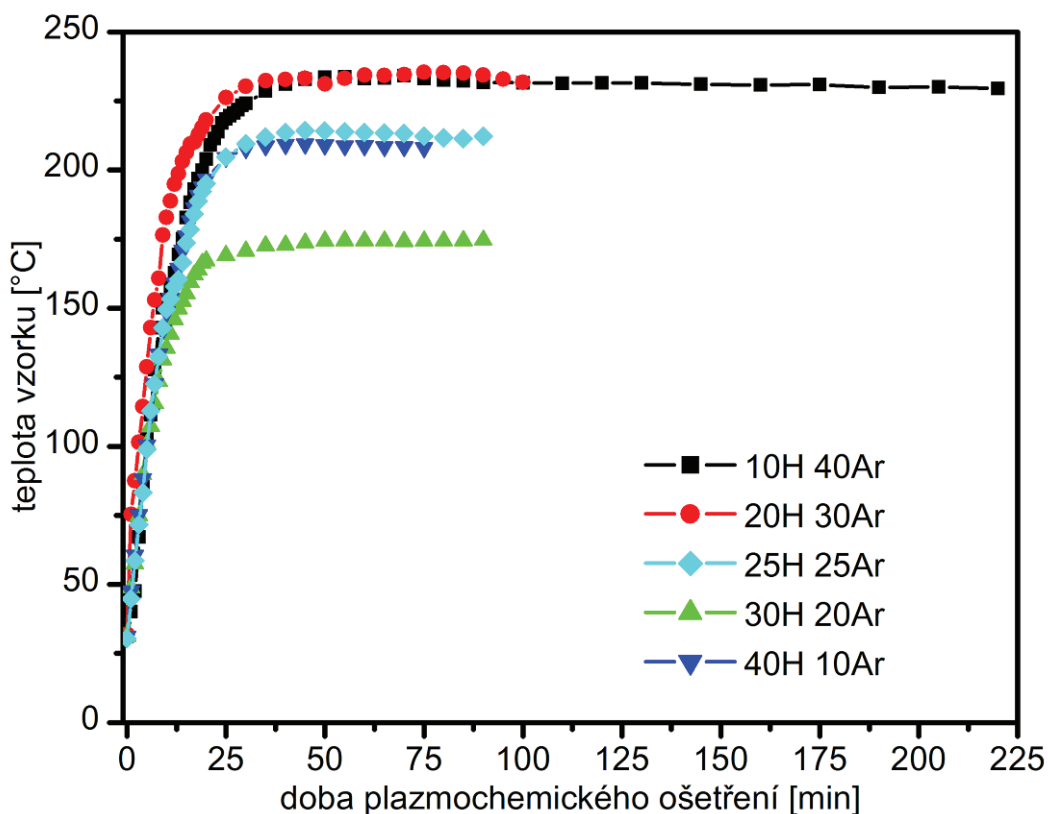
Poslední vzorek byl ošetřovaný při průtoku vodíku 40 sccm a argonu 10 sccm 75 minut. Po prvních 45 minutách se začal výrazně zvyšovat tlak v reaktoru, proto bylo ošetřování vzorku ukončeno už po 75 minutách. Pokles relativní intenzity OH radikálů opět probíhal podle očekávání. Maximální teplota vzorku dosáhla 209 °C.

Průběh teploty vzorků při různých poměrech směsi argonu a vodíku je na obr. 38.

Po redukci v plazmatu byla polovina ošetřené korozní vrstvy z každého vzorku otřena (O) buničinou, druhá polovina byla ponechána v původním stavu (N). Takto připravené vzorky byly dány na SEM-EDS analýzu. Výsledky jsou shrnuty v tabulkách 6 (EDS analýza stanovená v hmotnostních %) a 7 (EDS analýza stanovená v atomárních %). Jak bylo na začátku této práce zmíněno, vzorky korodovaly jeden měsíc v prostředí amoniaku, nicméně EDS analýza ukázala stopové množství chloridů. Vzorky mohly být kontaminovány chloridy během procesu korodování v exsikátoru, který mohl být špatně vymytý, jelikož se používá opakovaně pro tvorbu korozních vrstev jak v amoniaku, tak v kyselinách. Proto mohly přítomné chloridy pocházet z předchozího korodování v kyselině chlorovodíkové. Ale protože chloridy jsou nežádoucím elementem korozní vrstvy, byl sledován jejich pokles. Jak je vidět z níže uvedených tabulek, v případě vzorku ošetřeného ve směsi 30 sccm vodíku a 20 sccm argonu, bylo množství chloridů nulové. Také díky předchozím výsledkům, kdy pokles relativní intenzity měl průběh podle očekávání, měření probíhalo bez problémů a tento vzorek dosáhl nejnižší maximální teploty, byla směs 30 sccm vodíku a 20 sccm argonu vybrána jako nejlepší pro plazmochemickou redukci. Tyto výsledky byly prezentovány na konferenci Chemie je život a zároveň ve sborníku z konference [96].



**Obr. 37** Průběh relativní intenzity OH radikálů při různých poměrech směsi argon/vodík



Obr. 38 Průběh teploty vzorků při různých poměrech směsi argon/vodík

Tab. 6 EDS analýza (hm.%) vzorků s různým poměrem směsi argon/vodík (N-původní vrstva, O-otřená vrstva)

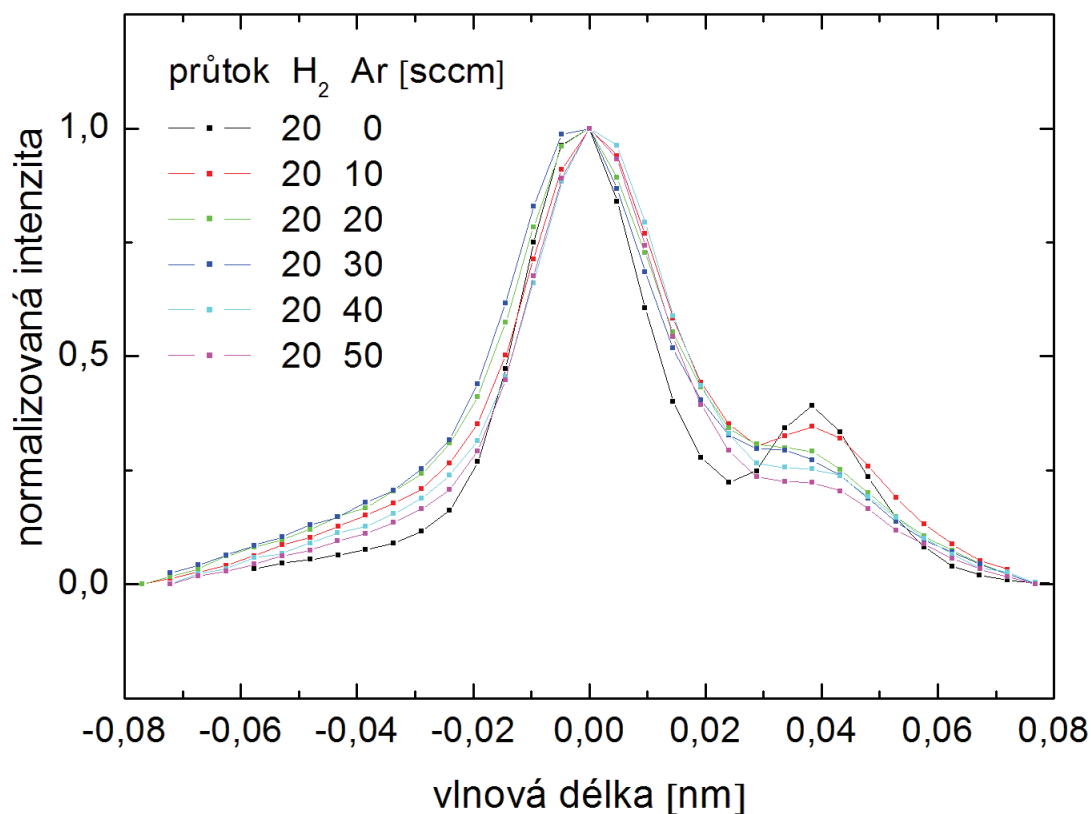
| prvek | 10Ar 40H |       | 20Ar 30H |       | 25Ar 25H |       | 30Ar 20H |       | 40Ar 10H |       |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
|       | N        | O     | N        | O     | N        | O     | N        | O     | N   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

Tab. 7 EDS analýza (atm.%) vzorků s různým poměrem směsi argon/vodík (N-původní vrstva, O-otřená vrstva)

| prvek | 10Ar 40H |       | 20Ar 30H |       | 25Ar 25H |       | 30Ar 20H |       | 40Ar 10H |       |
|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|
|       | N        | O     | N        | O     | N        | O     | N        | O     | N        | O     |
| O     | 44.9     | 48.9  | 47.9     | 49.5  | 52.4     | 47.4  | 42.8     | 50.1  | 40.1     | 40.6  |
| Pb    | 4.2      | 0.5   | 3.6      | 0.6   | 5.2      | 3.5   | 1.9      | 2.8   | 2.0      | 0.6   |
| Cl    | 0.6      | 0.7   | 0.0      | 0.0   | 0.5      | 0.2   | 0.1      | 0.0   | 0.8      | 0.3   |
| Cu    | 28.4     | 24.3  | 32.7     | 26.9  | 32.3     | 33.5  | 31.8     | 35.9  | 47.6     | 35.7  |
| Zn    | 21.9     | 25.6  | 15.8     | 23.0  | 9.6      | 15.4  | 23.4     | 11.1  | 9.6      | 22.9  |
| Total | 100.0    | 100.0 | 100.0    | 100.0 | 100.0    | 100.0 | 100.0    | 100.0 | 100.0    | 100.0 |



Na obr. 39 je ukázaný profil spektrální čáry  $H^{\beta}$ . Průtok vodíku byl 20 sccm a průtok argonu se pohyboval od 0 do 50 sccm Ar. Je vidět, že profil čáry se s rostoucí koncentrací vodíku rozšiřuje. Protože však rotační teploty je v podstatě nezávislá na složení směsi, ukazuje tento výsledek na růst stupně ionizace. To má za následek zlepšení odbourávání korozních produktů vlivem iontových reakcí. Tyto výsledky byly publikovány v [97].



**Obr. 39** Profil spektrální čáry  $H^{\beta}$  (výkon 200 W, kontinuální režim, 20 sccm  $H_2$ /0-50 sccm Ar)



**Obr. 40** Ukázka zkorodovaného vzorku (nahore) a vzorku po ošetření (30 sccm vodíku, 20 sccm argonu)

Na obr. 40 jsou zobrazeny dva vzorky, první z nich je pouze s korozní vrstvou (nahore) vytvořenou v prostředí amoniaku, druhý je po ošetření ve směsi 30 sccm vodíku a 20 sccm argonu.

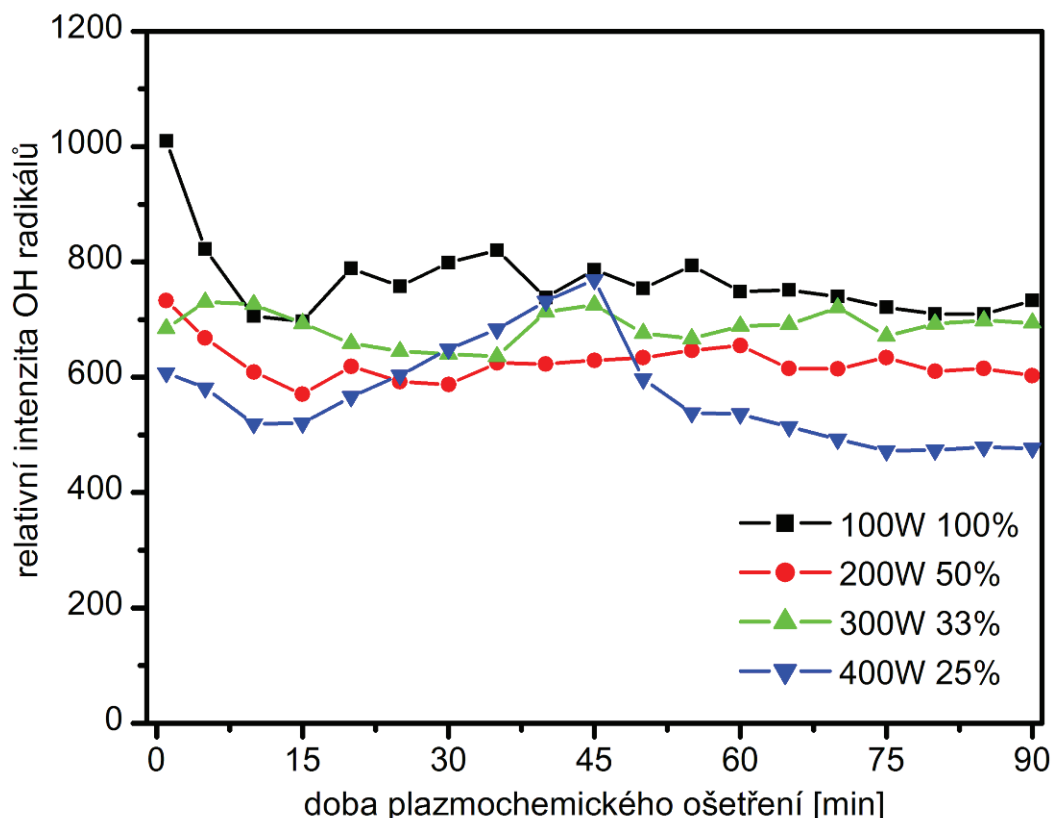
### 4.3 Vliv střídání na obdourávání produktů koroze

Tato část disertační práce je věnována vlivu střídání na snižování množství korozních produktů a maximální teplotě dosažené během ošetření. Byla sledována redukce korozních produktů mosazi v plazmatu při efektivním výkonu 100 W.

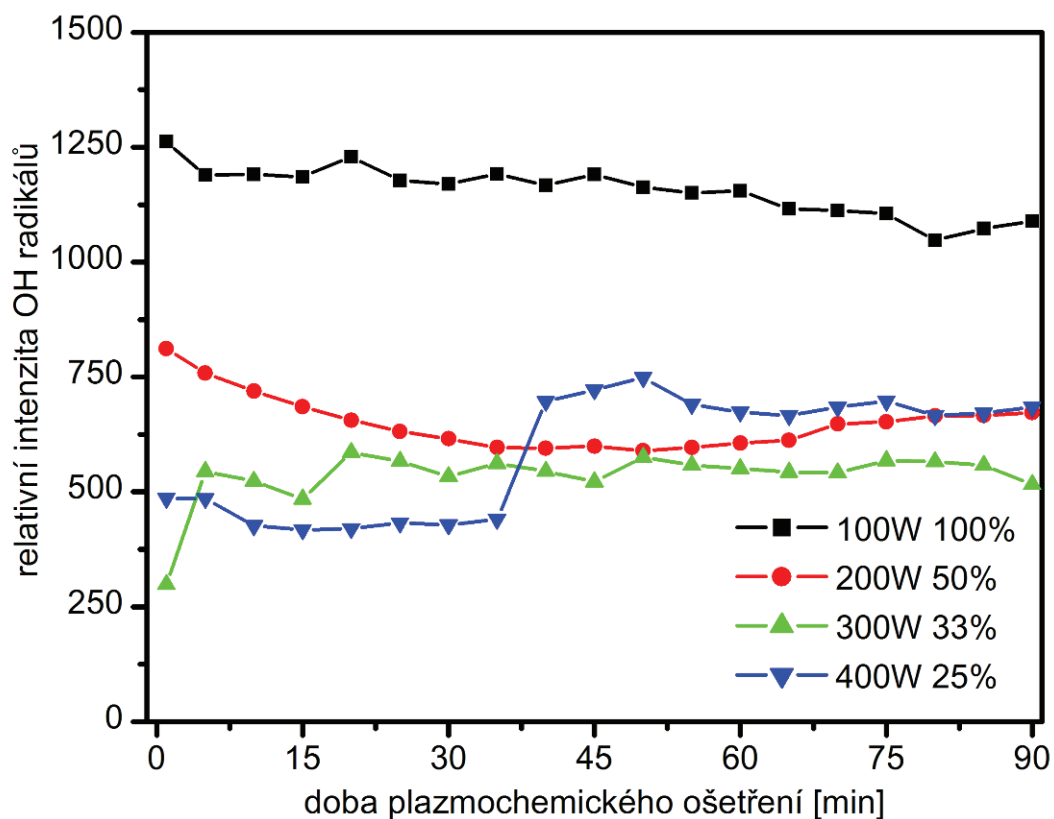
Byly vytvořeny 2 sady mosazných vzorků o velikosti  $(10 \times 10 \times 5) \text{ mm}^3$ . Tyto vzorky korodovaly 2 týdny v prostředí kyseliny chlorovodíkové a v prostředí amoniaku. Vzorky byly ošetřeny ve vodíkovém plazmatu, průtok vodíku byl 50 sccm. Teplota vzorků byla měřena termočlánkem umístěným uvnitř vzorku.

Efektivní výkon plazmatu byl 100 W, vzorky z každé sady byly ošetřeny při 100 W v kontinuálním režimu, při 200 W v pulzním režimu se střídou 50 %, při 300 W v pulzním režimu se střídou 33 %, při 400 W v pulzním režimu se střídou 25 %.

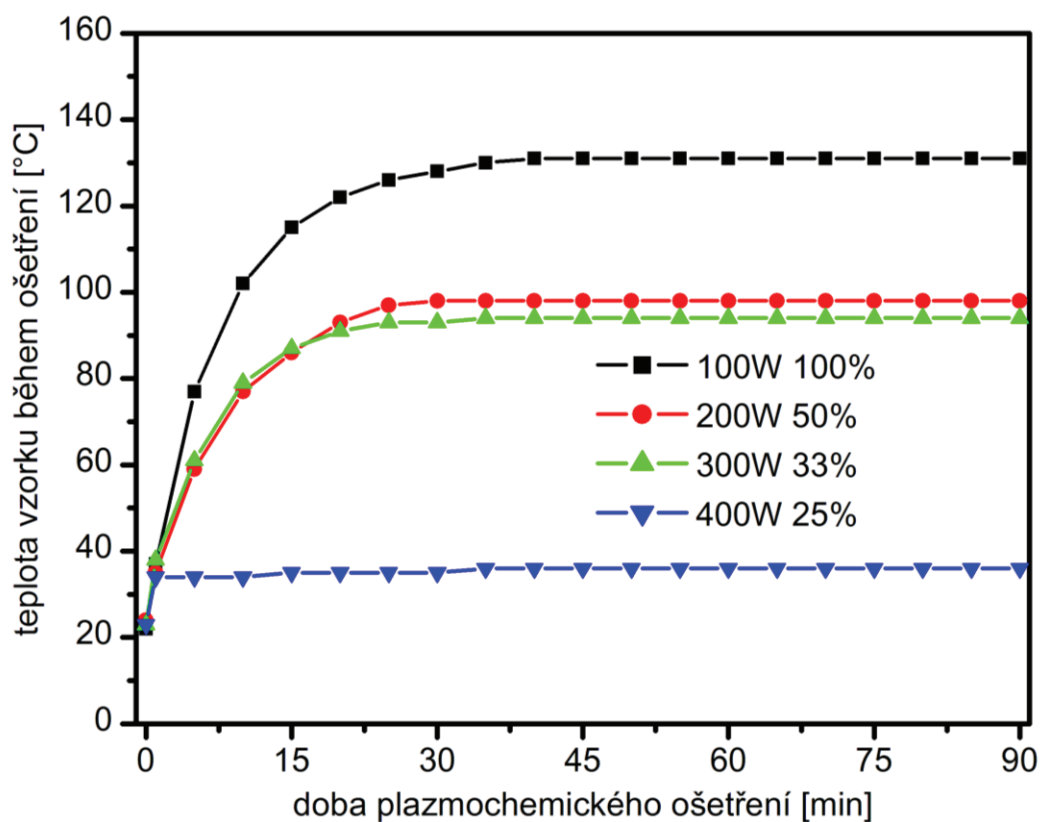
Aby nebyla překračovaná teplota  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (vzorky byly ošetřovány v době, kdy se jako maximální teplota mosazi brala „bezpečná“ teplota pro ošetření železa), byl zvolen efektivní výkon pouze 100 W. Bohužel tento výkon je nízký na to, aby byl výrazně vidět pokles relativní intenzity OH radikálů, nicméně podstatné změny, ke kterým dochází, jsou vidět i u takto nízkého výkonu.



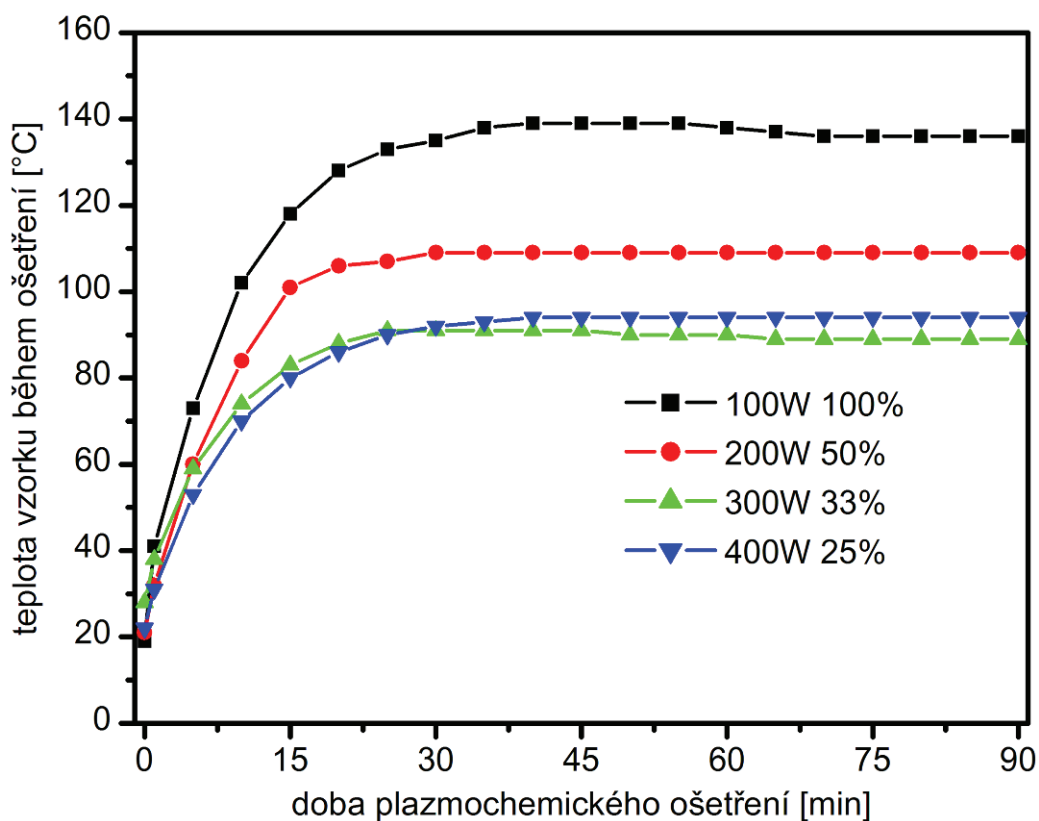
**Obr. 41** Pokles relativní intenzity OH radikálů vzorků z korozního prostředí kyseliny chlorovodíkové



Obr. 42 Pokles relativní intenzity OH radikálů vzorků z korozního prostředí amoniaku



Obr. 43 Teplota vzorků z korozního prostředí kyseliny chlorovodíkové

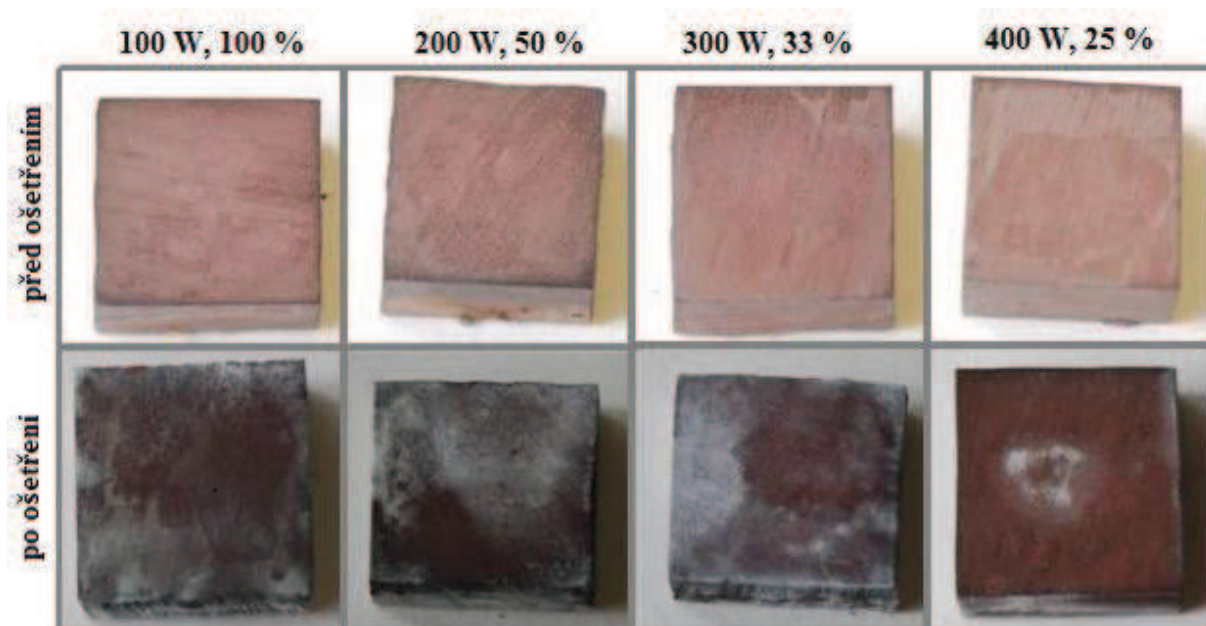


**Obr.44** Teplota vzorků z korozního prostředí amoniaku

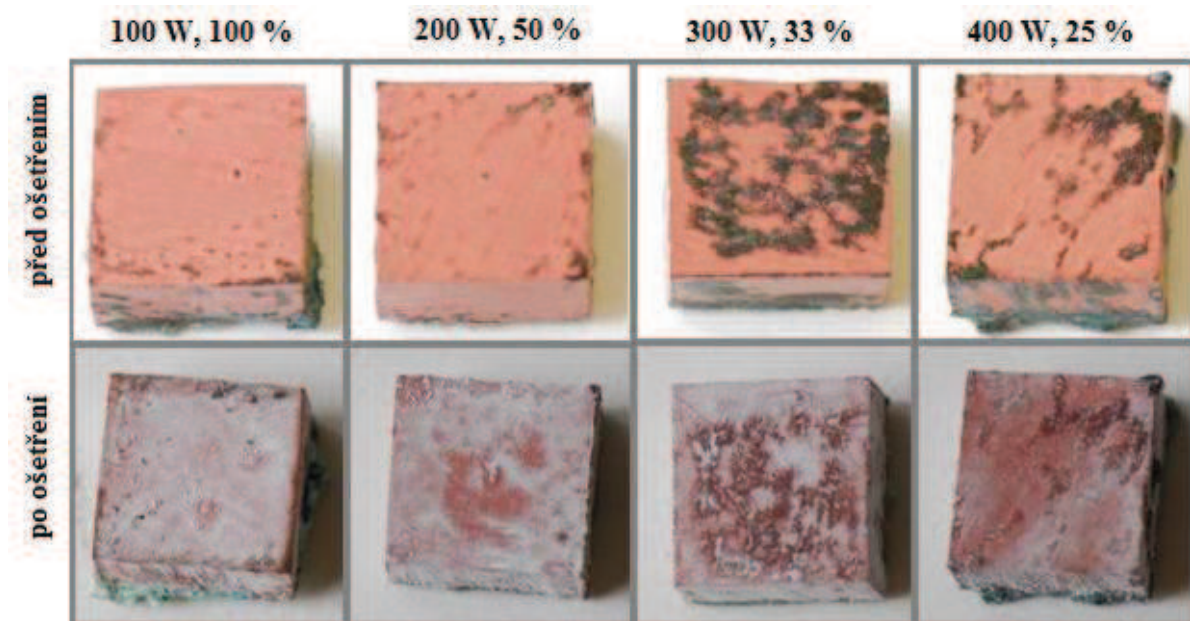
Z obrázků 41 a 42, kde jsou zobrazeny relativní intenzity OH radikálů vzorků z obou korozních prostředí, je vidět, že nejvyšší intenzity dosáhly vzorky ošetřované v kontinuálním režimu při 100 W. Se zvyšujícím se výkonem a klesající střídou klesá i maximum relativní intenzity. Pouze u vzorků ošetřovaných při 400 W se střídou 25% je vidět, že se maximální relativní intenzita objevila později, než u předchozích vzorků. To samé je možné říct i o teplotě vzorků, jejichž průběh je na obr. 43 a 44. Nejvyšší teploty dosahovaly vzorky ošetřené při 100 W v kontinuálním režimu. Se zvyšujícím se výkonem a klesající střídou klesá i maximální teplota vzorku. U vzorku, který korodoval v parách kyseliny chlorovodíkové a byl ošetřen při výkonu 400 W se střídou 25%, došlo nejspíš k chybě měření teploty, protože tato teplota byla výrazně nižší, než se očekávalo. O rotační teplotě je možné říct, že byla téměř celou dobu konstantní a pohybovala se okolo 600 K. Grafy s rotační teplotou plazmatu (obr. 19 a 20) jsou v Příloze.

Vzhled zkorodovaných vzorků před a po ošetření je na obr. 45 (korozní prostředí kyseliny chlorovodíkové) a na obr. 46 (korozní prostředí amoniaku). Na obrázcích je vidět, že v obou případech vzorky po ošetření ztmavly.

Tyto výsledky byly prezentovány ve sborníku z konference EUROCORR 2012 [98].



**Obr. 45** Snímky vzorků před a po ošetření (korozní prostředí kyseliny chlorovodíkové)

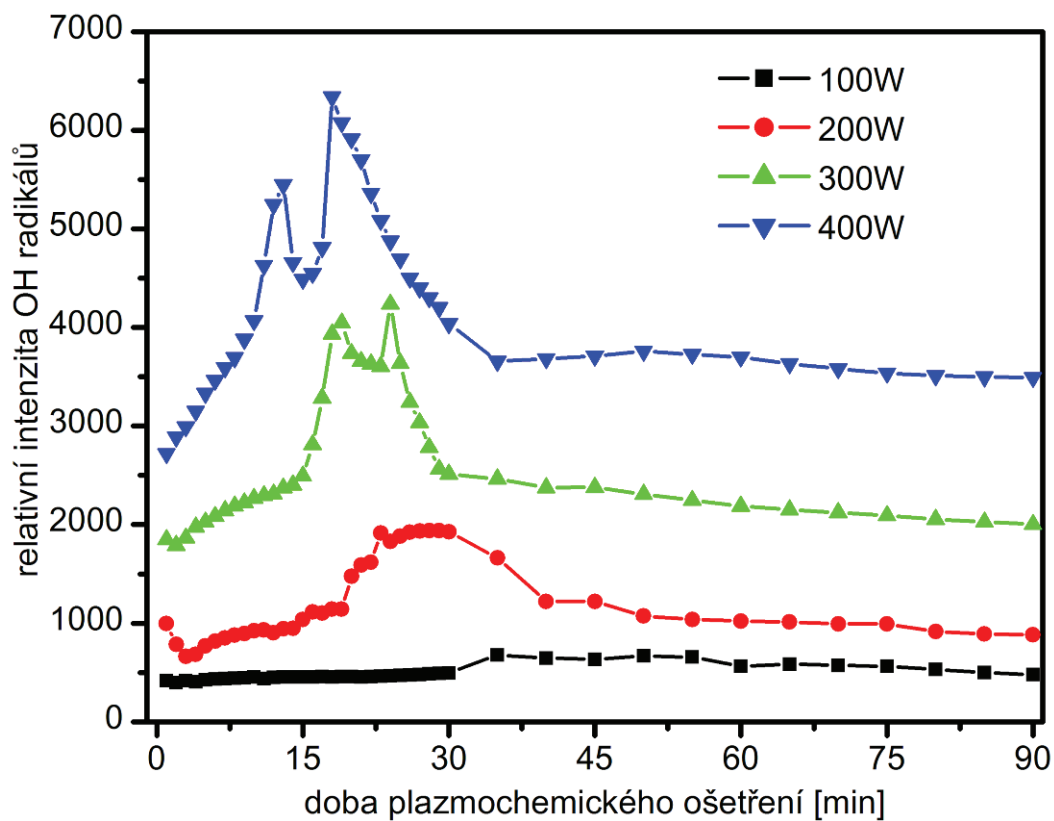


**Obr. 46** Snímky vzorků před a po ošetření (korozní prostředí amoniaku)

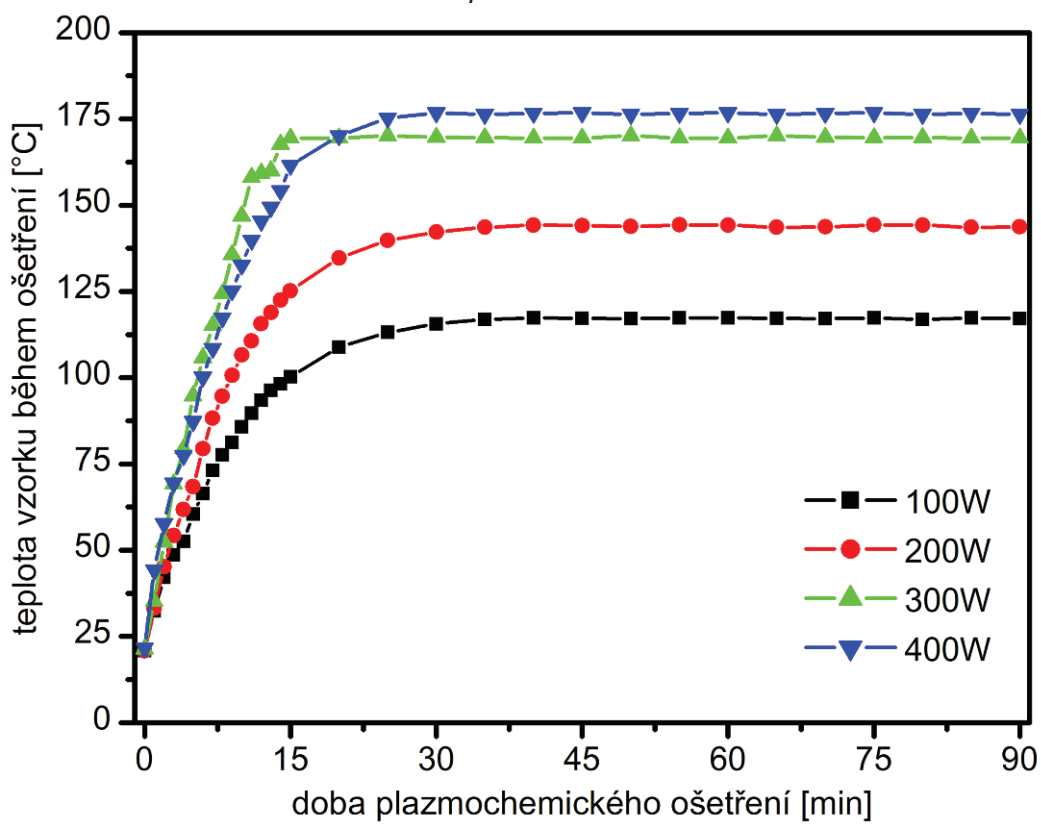
#### 4.4 Vliv inkrustace na plazmochemickou redukci

Opět byla připravena sada mosazných vzorků o velikosti (50×15×5) mm<sup>3</sup>. Tyto vzorky korodovaly 4 týdny v prostředí amoniaku, vzorky byly navíc posypány vrstvičkou písku, což mělo simulovat půdní korozi s inkrustační vrstvou.

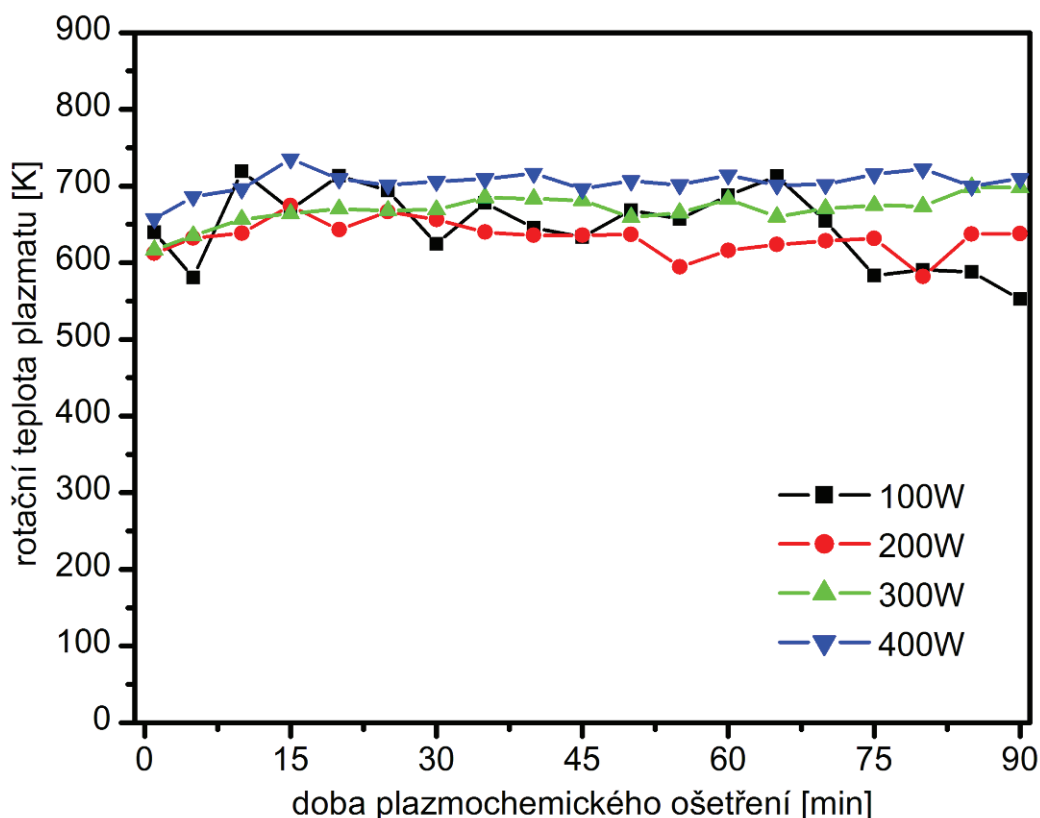
Každý ze vzorků byl ošetřen ve vodíkovém plazmatu 90 minut, průtok vodíku byl 50 sccm. Výkon plazmatu byl 100 W, 200 W, 300W a 400 W v kontinuálním režimu. Teplota vzorků byla měřena termočlánkem umístěným uvnitř vzorku.



**Obr. 47** Pokles relativní intenzity OH radikálů vzorků s inkrustovanou vrstvou korozních produktů



**Obr. 48** Průběh teploty vzorků s inkrustovanou vrstvou korozních produktů



**Obr. 49** Rotační teplota plazmatu vzorků s inkrustovanou vrstvou korozních produktů

Na obr. 47 je graf závislosti relativní intenzity OH radikálů na době ošetření. Na rozdíl od předchozích případů se zde vyskytují 2 maxima. První maximum je důsledek toho, že inkrustovaný vzorek má mnohem větší povrch, díky tomu se na tomto povrchu nachází mnohem více absorbovaného vzduchu, který poté desorbuje, a při vyhodnocení dat se projeví jako první maximum. Druhé maximum už se týká pouze redukce korozních produktů, jako tomu je v případech vzorků bez inkrustace. Průběh zahřívání vzorků je na obr. 48, kde je jasně vidět, že teploty vzorků se ustálily během prvních 30 minut, poté zůstávaly konstantní. Rotační teploty plazmatu byly opět téměř konstantní, jak je vidět na obr. 49.

Tyto výsledky byly prezentovány ve sborníku z konference EUROCORR 2013 [99].

#### 4.5 Ošetření vzorků omezené maximální teplotou

Tato část je věnovaná ošetření vzorků, jejichž korozní vrstvy nebyly připravené v exsíkátoru v laboratorních podmínkách, ale dlouhodobě korodovaly přirozeně v půdě před Fakultou chemickou (MV – korozní produkty vytvořené ve vertikální poloze, MH – korozní produkty vytvořené v horizontální poloze) a v kompostu v klimatických podmínkách Brna (MVK – korozní produkty vytvořené ve vertikální poloze, MHK – korozní produkty vytvořené v horizontální poloze). Druhou odlišností je měření teploty během redukce. K aparatuře byl připojen teploměr s optickým přenosem dat od čidla do řídicí jednotky. V programu počítače bylo možné nastavit maximální teplotu, kterou nesměl vzorek během redukce překročit. Podle toho, jak se teplota vzorku blížila limitní teplotě, byl automaticky upravován buď výkon generátoru (v kontinuálním režimu), nebo střída (v pulzním režimu). Pulzní režim byl na začátku každého ošetření nastaven manuálně na 99%.

Vzorky byly ošetřované ve směsi vodík/argon, průtok vodíku byl 30 sccm, argonu 20 sccm. Tlak v reaktoru se pohyboval okolo 150 Pa. Každý vzorek byl ošetřován 90 minut, maximální teplota byla nastavena 120 °C. Vzorky byly ošetřovány při 100, 200, 300 a 400 W v kontinuálním nebo pulzním režimu. Protože při výkonu 100 W v kontinuálním režimu nedosáhl ani jeden ze dvou ošetřených vzorků 120 °C, nebyl stejný výkon použit v pulzním režimu.

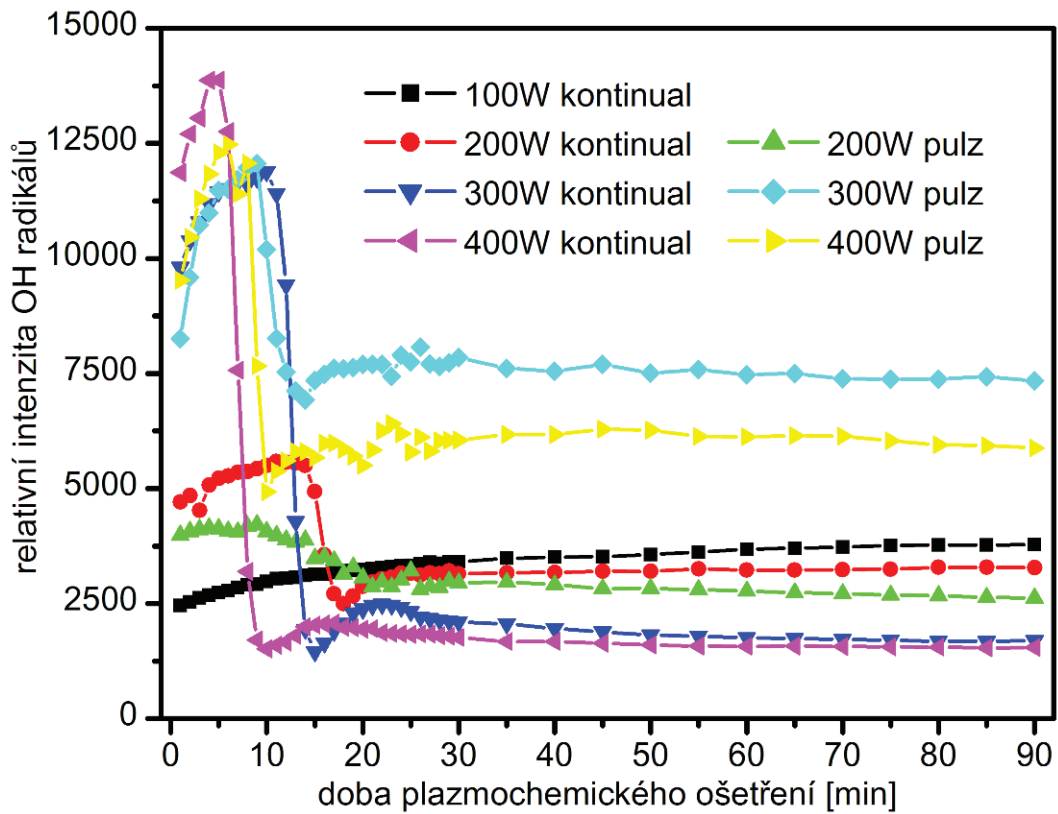
**Tab. 8** Přehled podmínek a výsledků pro vzorky s vrstvou korozních produktů vytvořenou v půdě (vzorky korodovaly v horizontální poloze)

| Nastavený výkon [W] | Režim       | Efektivní výkon [W] | Minuta, ve které došlo k zahřátí na 120 °C [min] | Průměrný výkon po dosažení 120 °C [W] |
|---------------------|-------------|---------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 100                 | kontinuální | 100                 | max. 117 °C                                      | 100                                   |
| 200                 | kontinuální | 200                 | 28                                               | 107                                   |
| 200                 | pulzní      | 198                 | 25                                               | 142                                   |
| 300                 | kontinuální | 300                 | 25                                               | 123                                   |
| 300                 | pulzní      | 297                 | 23                                               | 175                                   |
| 400                 | kontinuální | 400                 | 22                                               | 134                                   |
| 400                 | pulzní      | 396                 | 22                                               | 186                                   |

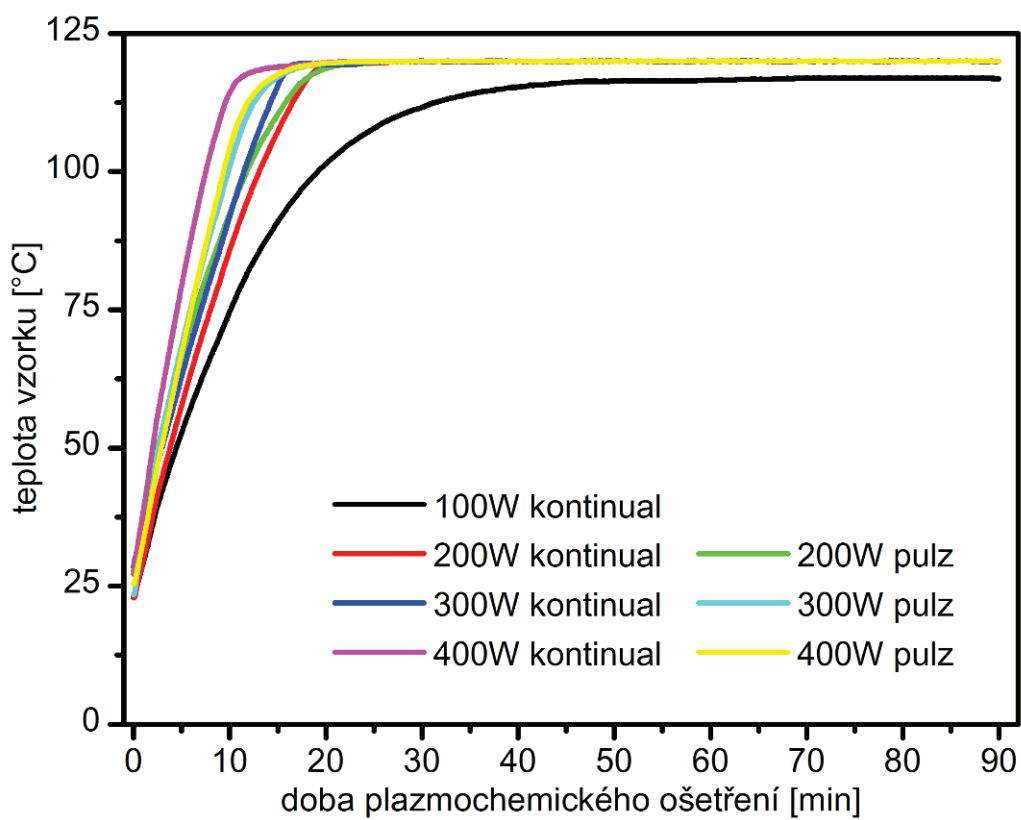
Na obr. 50 je pokles relativní intenzity OH radikálů a na obr. 51 průběh teplot vzorků MH sady vzorků (vzorky mosazi horizontálně zakopané v půdě). Jak je vidět na obr. 50, nejvyššího maxima relativní intenzity OH radikálů dosáhl vzorek ošetřovaný při 400 W v kontinuálním režimu, tento vzorek také nejdříve dosáhl teploty 120 °C. Relativní intenzita měla vyšší maximum u 300 W v pulzním režimu, ale toto maximum nebylo výrazně vyšší než v kontinuálním režimu. U výkonu 200 měla relativní intenzita vyšší maximum v kontinuálním režimu. U vzorku ošetřeného při 100 W v kontinuálním režimu nebylo pozorované výrazné maximum relativní intenzity. Čas, ve kterém dosáhla teplota 120 °C, je uvedený v tabulce 8. Vzorek ošetřený při 100 W v kontinuálním režimu nedosáhl 120 °C, ale pouze 117 °C. Proto nebyl další vzorek při 100 W ani v pulzním ani v kontinuálním režimu. V tabulce 9 jsou průměrné rotační teploty plazmatu při jednotlivých ošetřeních a nejistota rotační teploty.

Vzorky této sady byly dány na SEM-EDS analýzu. Výsledky jsou uvedené v tabulce 10 a na obr. 52 (množství chloru bylo kvůli přehlednosti vynásobeno 10) Prvková analýza ukázala, že redukce kyslíku i chloridů probíhala lépe v pulzním režimu. Nicméně vzhledem k tomu, že korozní vrstva obsahovala pouze stopové množství chloridů, není úplně možné posuzovat pokles množství chloridů.





**Obr. 50** Průběh relativní intenzity OH radikálů během ošetření MH vzorků



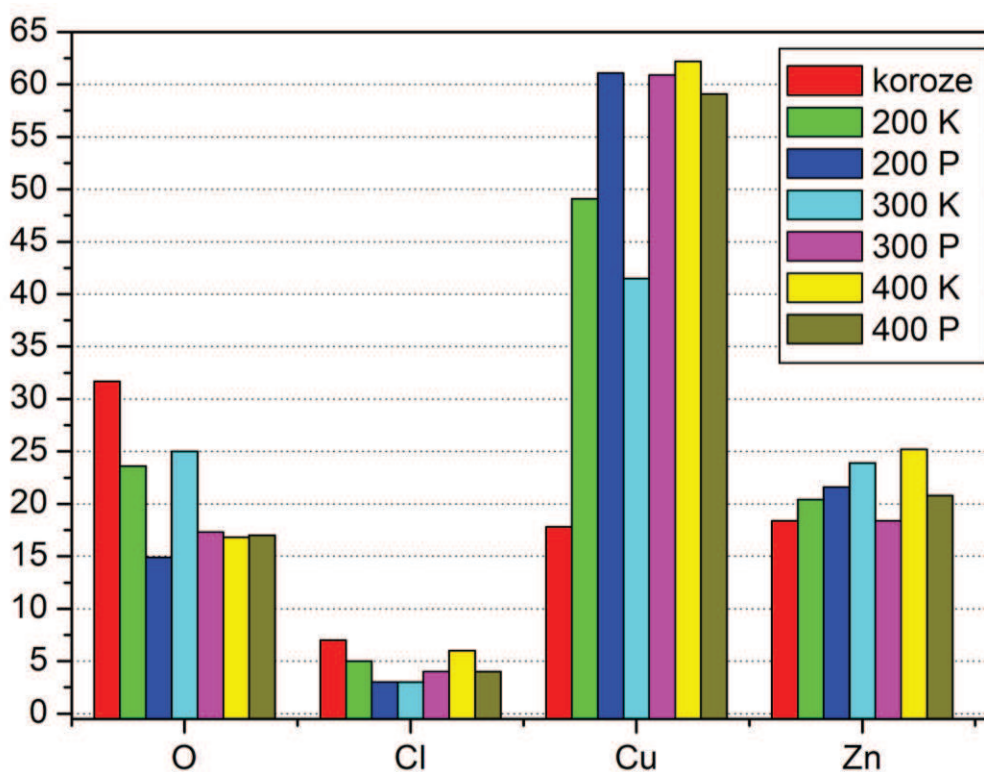
**Obr. 51** Průběh teploty během ošetření MH vzorků

**Tab. 9** Průměrná rotační teplota plazmatu během ošetření MH vzorků a její nepřesnost

| Výkon (W) | Režim       | Průměrná rotační teplota (K) | Odchylna $T_R$ (K) |
|-----------|-------------|------------------------------|--------------------|
| 100 W     | kontinuální | 560                          | 90                 |
| 200 W     | kontinuální | 550                          | 70                 |
| 200 W     | pulzní      | 560                          | 70                 |
| 300 W     | kontinuální | 550                          | 40                 |
| 300 W     | pulzní      | 560                          | 60                 |
| 400 W     | kontinuální | 580                          | 80                 |
| 400 W     | pulzní      | 590                          | 80                 |

**Tab. 10** EDS analýza MH vzorků, hmotnostní procenta (K=kontinuální režim, P=pulzní režim)

| prvek | korozie | 200 K | 200 P | 300 K | 300 P | 400 K | 400 P |
|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O     | 31,7    | 23,6  | 14,9  | 25,0  | 17,3  | 16,8  | 17,0  |
| Cl    | 0,7     | 0,5   | 0,3   | 0,3   | 0,4   | 0,6   | 0,4   |
| Cu    | 17,8    | 49,1  | 61,1  | 41,5  | 60,9  | 62,2  | 59,1  |
| Zn    | 18,4    | 20,4  | 21,6  | 23,9  | 18,4  | 25,2  | 20,8  |

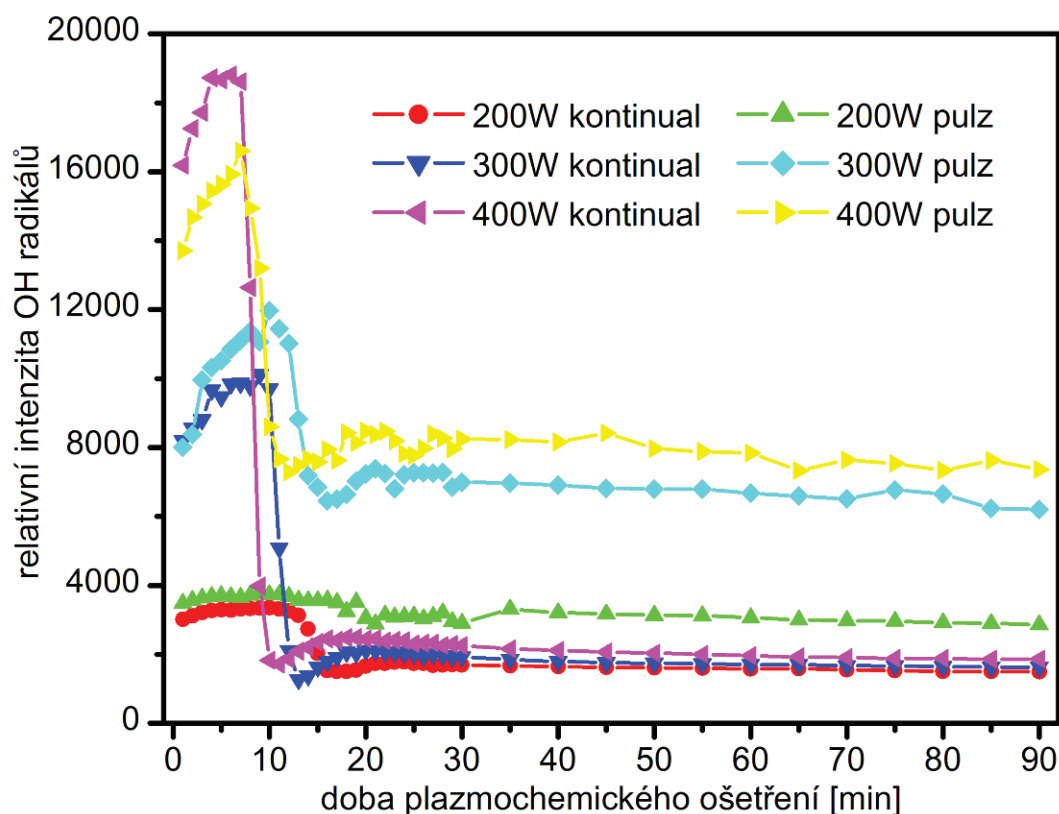


**Obr. 52** Výsledky EDS analýzy MH vzorků v hmotnostních procentech (K=kontinuální režim, P=pulzní režim)

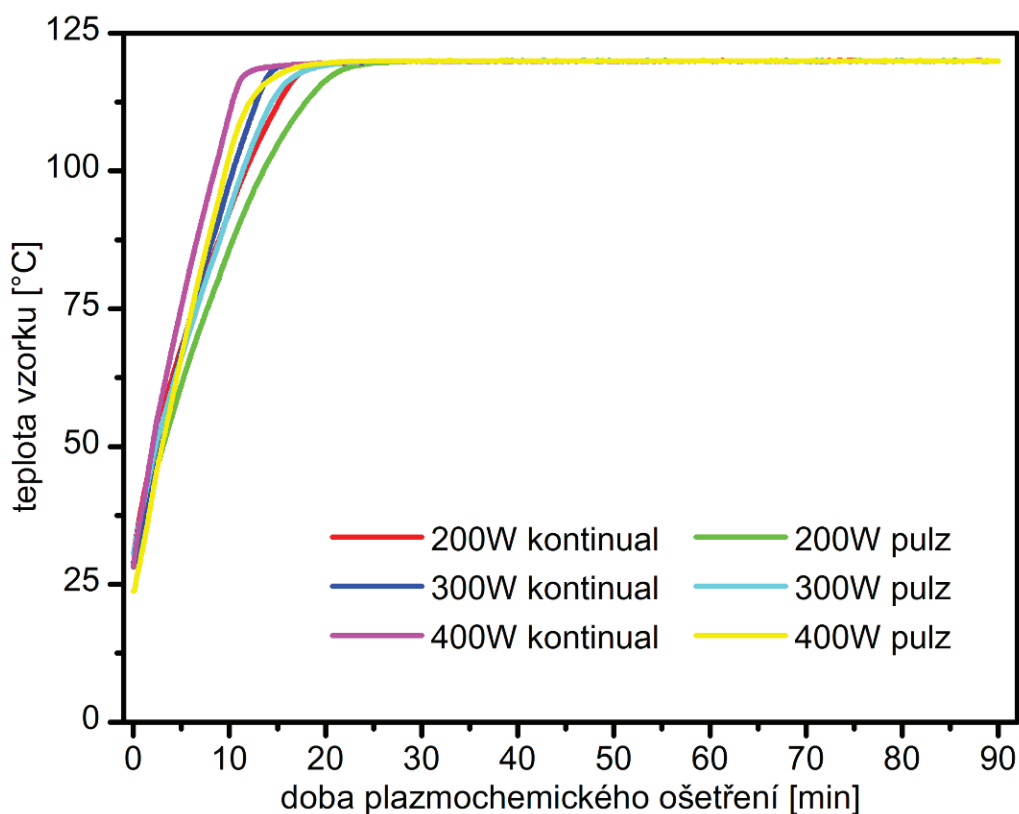
**Tab. 11** Přehled podmínek a výsledků pro vzorky s vrstvou korozních produktů vytvořenou v půdě (vzorky korodovaly ve vertikální poloze)

| Nastavený výkon [W] | Režim       | Efektivní výkon [W] | Minuta, ve které došlo k zahřátí na 120 °C [min] | Průměrný výkon po dosažení 120 °C [W] |
|---------------------|-------------|---------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 200                 | kontinuální | 200                 | 16                                               | 106                                   |
| 200                 | pulzní      | 198                 | 28                                               | 151                                   |
| 300                 | kontinuální | 300                 | 26                                               | 119                                   |
| 300                 | pulzní      | 297                 | 25                                               | 183                                   |
| 400                 | kontinuální | 400                 | 25                                               | 120                                   |
| 400                 | pulzní      | 396                 | 22                                               | 196                                   |

Na obr 53 a 54 je pokles relativní intenzity OH radikálů a průběh teploty vzorku MV sady vzorků (vzorky mosazi vertikálně zakopané v půdě). Jak je vidět na obr. 53, nejvyššího maxima relativní intenzity OH radikálů dosáhl vzorek ošetřovaný při 400 W v kontinuálním režimu, tento vzorek také nejdříve dosáhl teploty 120 °C. Ovšem na relativní intenzitě OH radikálů je zajímavé, že při výkonu 200 a 300 W dosáhla vyššího maxima v pulzním režimu, zatímco při 400 W dosáhla vyššího maxima v kontinuálním režimu. Čas, ve kterém dosáhla teplota 120 °C, je uvedený v tabulce 11. V tabulce 12 jsou průměrné rotační teploty plazmatu při jednotlivých ošetřeních a nejistota rotační teploty.



**Obr. 53** Průběh relativní intenzity OH radikálů během ošetření MV vzorků



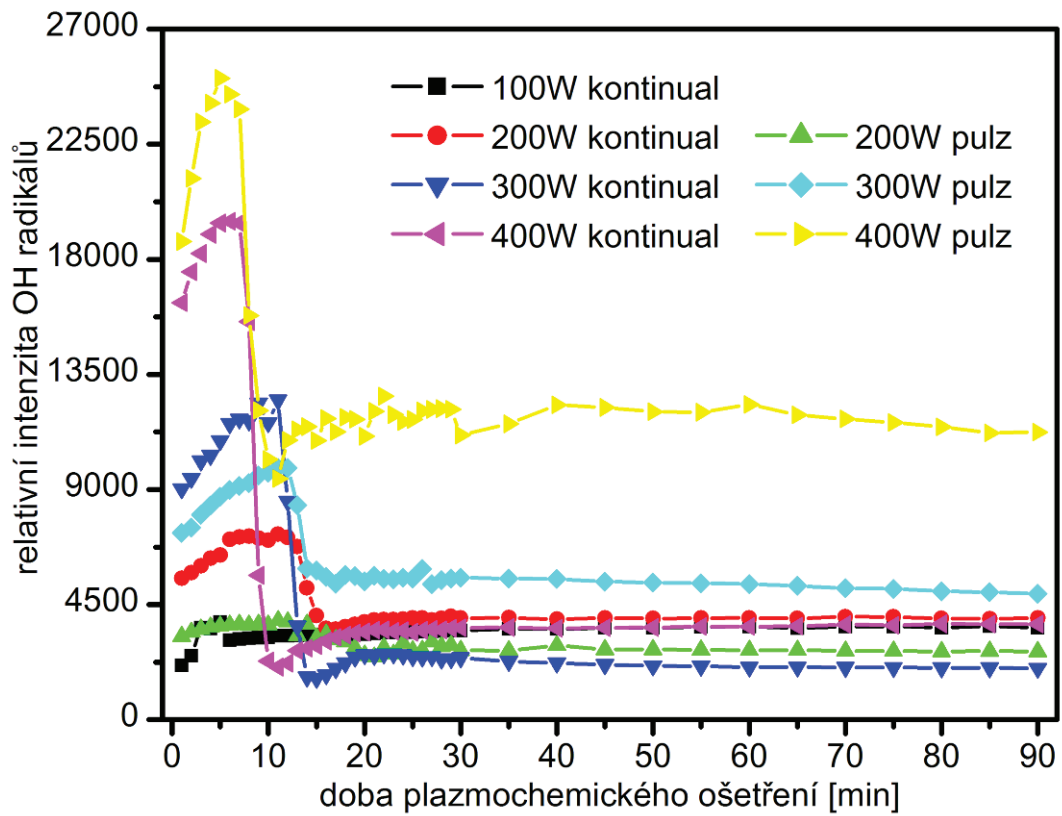
**Obr. 54** Průběh teploty během ošetření MV vzorků

**Tab. 12** Průměrná rotační teplota plazmatu během ošetření MV vzorků a její nepřesnost

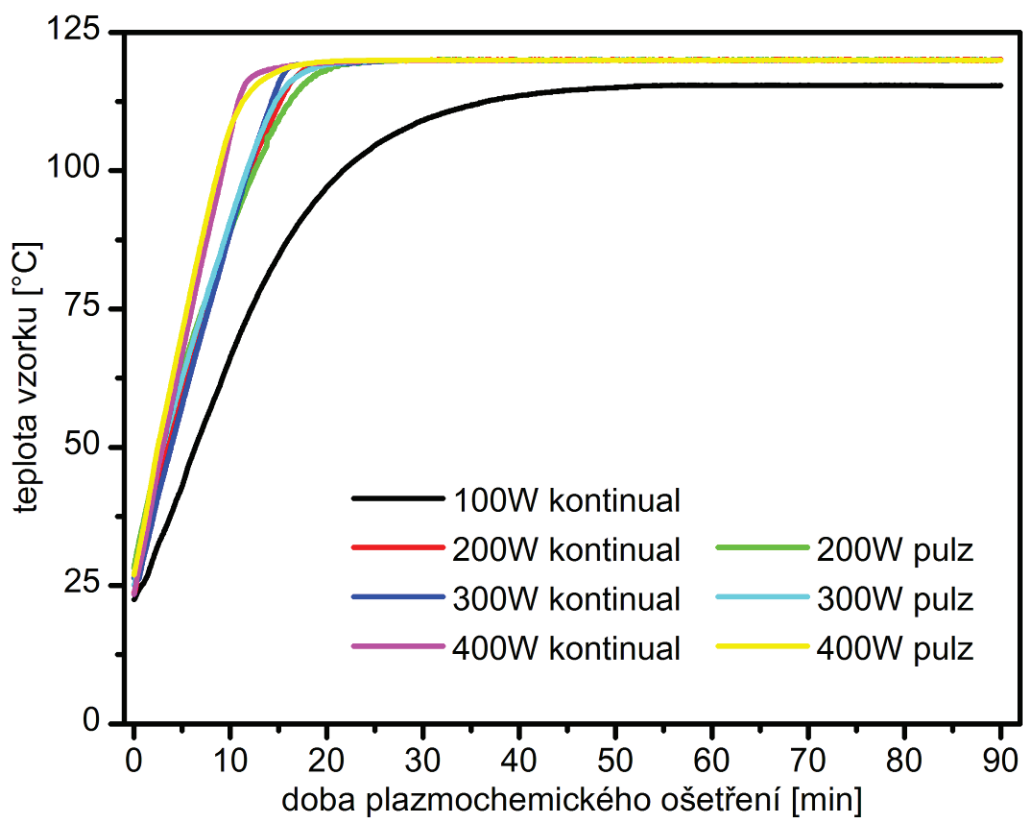
| Výkon (W) | Režim       | Průměrná rotační teplota (K) | Odchylka $T_R$ (K) |
|-----------|-------------|------------------------------|--------------------|
| 200 W     | kontinuální | 550                          | 70                 |
| 200 W     | pulzní      | 560                          | 70                 |
| 300 W     | kontinuální | 550                          | 40                 |
| 300 W     | pulzní      | 560                          | 60                 |
| 400 W     | kontinuální | 580                          | 80                 |
| 400 W     | pulzní      | 570                          | 70                 |

**Tab. 13** Přehled podmínek a výsledků pro vzorky s vrstvou korozních produktů vytvořenou na kompostu (vzorky korodovaly v horizontální poloze)

| Nastavený výkon [W] | Režim       | Efektivní výkon [W] | Minuta, ve které došlo k zahřátí na 120 °C [min] | Průměrný výkon po dosažení 120 °C [W] |
|---------------------|-------------|---------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 100                 | kontinuální | 100                 | max. 115 °C                                      | 100                                   |
| 200                 | kontinuální | 200                 | 26                                               | 109                                   |
| 200                 | pulzní      | 198                 | 24                                               | 162                                   |
| 300                 | kontinuální | 300                 | 27                                               | 119                                   |
| 300                 | pulzní      | 297                 | 25                                               | 182                                   |
| 400                 | kontinuální | 400                 | 24                                               | 124                                   |
| 400                 | pulzní      | 396                 | 22                                               | 189                                   |



Obr. 55 Průběh relativní intenzity OH radikálů během ošetření MHK vzorků



Obr. 56 Průběh teploty během MHK vzorků

Na obr. 55 a 56 je pokles relativní intenzity OH radikálů a průběh teploty vzorku MHK sady (vzorky mosazi horizontálně zakopané v kompostu). Nejvyššího maxima relativní intenzity OH radikálů dosáhl vzorek ošetřovaný při 400 W v pulzním režimu, tento vzorek také nejdříve dosáhl teploty 120 °C. Relativní intenzita měla vyšší maximum u 300 a 200 W v kontinuálním režimu. U vzorku ošetřeného při 100 W v kontinuálním režimu nebylo pozorované výrazné maximum relativní intenzity. Čas, ve kterém dosáhla teplota 120 °C, je uvedený v tabulce 13. Ani v tomto případě vzorek ošetřený při 100 W v kontinuálním režimu nedosáhl 120 °C, ale pouze 115 °C. Proto nebyl ošetřen další vzorek při 100 W ani v pulzním ani v kontinuálním režimu. V tabulce 14 jsou průměrné rotační teploty plazmatu při jednotlivých ošetřeních a nejistota rotační teploty.

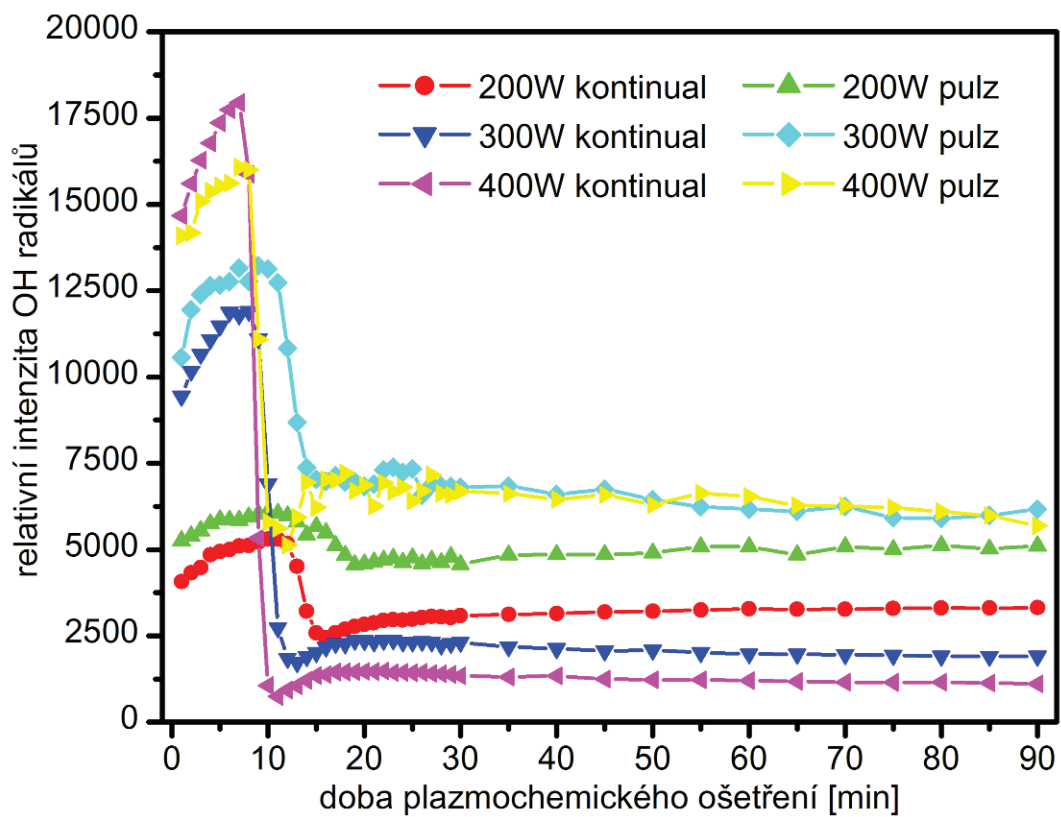
**Tab. 14** Průměrná rotační teplota plazmatu během ošetření MHK vzorků a její nepřesnost

| Výkon (W) | Režim       | Průměrná rotační teplota (K) | Odchyłka $T_R$ (K) |
|-----------|-------------|------------------------------|--------------------|
| 100       | kontinuální | 560                          | 90                 |
| 200       | kontinuální | 550                          | 70                 |
| 200       | pulzní      | 560                          | 70                 |
| 300       | kontinuální | 550                          | 40                 |
| 300       | pulzní      | 560                          | 60                 |
| 400       | kontinuální | 580                          | 80                 |
| 400       | pulzní      | 570                          | 70                 |

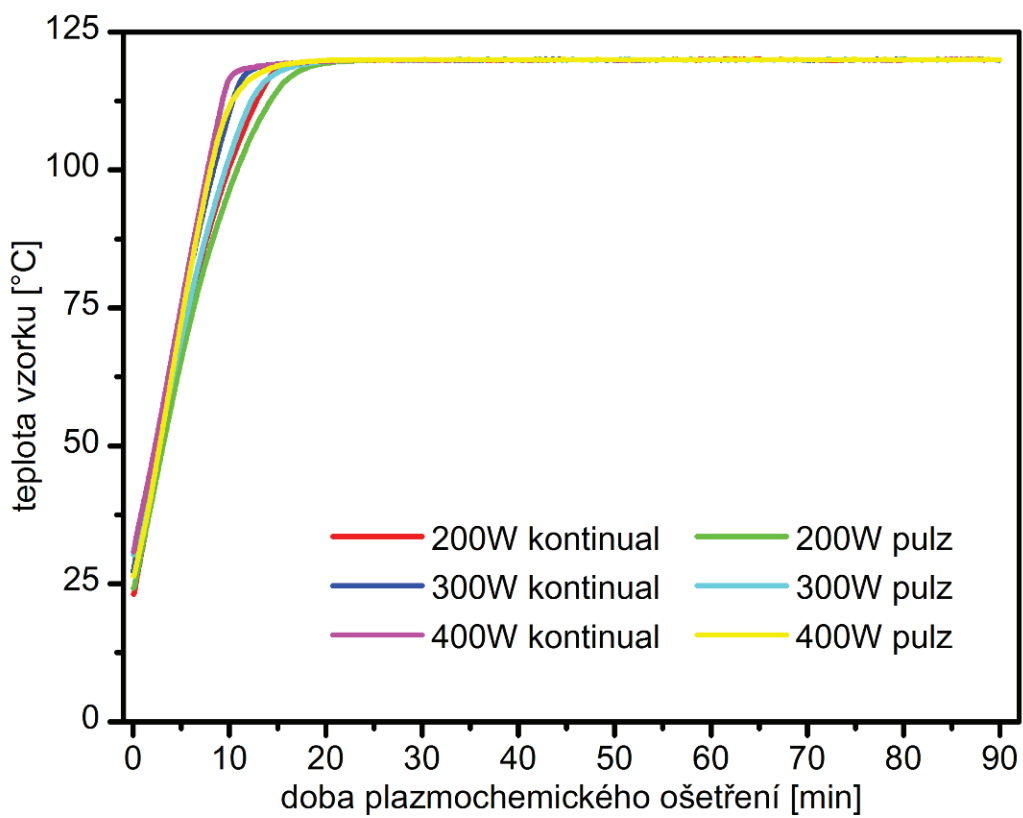
Na obr. 57 a 58 je průběh relativní intenzity OH radikálů a průběh teploty vzorku během ošetření MVK sady vzorků (vzorky mosazi vertikálně zakopané v kompostu). Nejvyššího maxima relativní intenzity OH radikálů dosáhl vzorek ošetřovaný při 400 W v kontinuálním režimu, tento vzorek také nejdříve dosáhl teploty 120 °C. Relativní intenzita měla vyšší maximum u 300 a 200 W v pulzním režimu než v kontinuálním. Čas, ve kterém dosáhla teplota 120 °C, je uvedený v tabulce 15. V tabulce 16 jsou průměrné rotační teploty plazmatu při jednotlivých ošetřeních a nejistota rotační teploty.

**Tab. 15** Přehled podmínek a výsledků pro vzorky s vrstvou korozních produktů vytvořenou na kompostu (vzorky korodovaly ve vertikální poloze)

| Nastavený výkon [W] | Režim       | Efektivní výkon [W] | Minuta, ve které došlo k zahřátí na 120 °C [min] | Průměrný výkon po dosažení 120 °C [W] |
|---------------------|-------------|---------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| 200                 | kontinuální | 200                 | 27                                               | 104                                   |
| 200                 | pulzní      | 198                 | 26                                               | 142                                   |
| 300                 | kontinuální | 300                 | 26                                               | 131                                   |
| 300                 | pulzní      | 297                 | 25                                               | 185                                   |
| 400                 | kontinuální | 400                 | 27                                               | 114                                   |
| 400                 | pulzní      | 396                 | 22                                               | 186                                   |



**Obr. 57** Průběh relativní intenzity OH radikálů během ošetření MVK vzorků



**Obr. 58** Průběh teploty během ošetření MVK vzorků

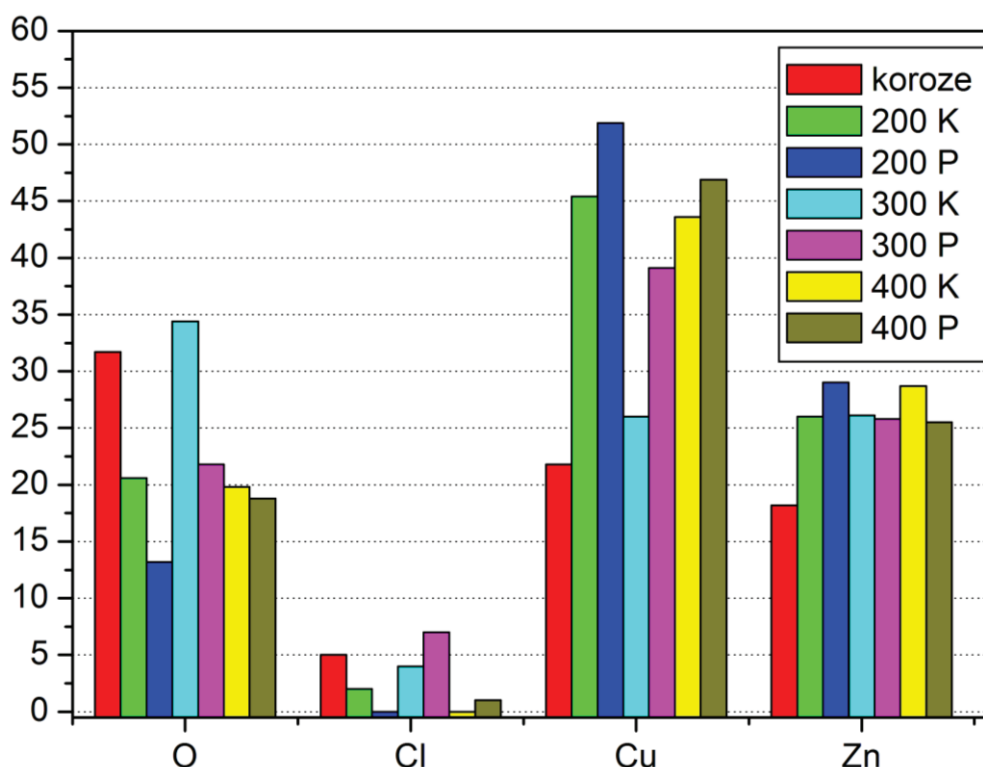
**Tab. 16** Průměrná rotační teplota plazmatu během ošetření MVK vzorků a její nepřesnost

| Výkon (W) | Režim       | Průměrná rotační teplota (K) | Odchylka $T_R$ (K) |
|-----------|-------------|------------------------------|--------------------|
| 200       | kontinuální | 550                          | 70                 |
| 200       | pulzní      | 550                          | 70                 |
| 300       | kontinuální | 560                          | 60                 |
| 300       | pulzní      | 570                          | 60                 |
| 400       | kontinuální | 570                          | 90                 |
| 400       | pulzní      | 580                          | 70                 |

Jeden vzorek ze sady MVK byl zanalyzován SEM-EDS před plazmochemickým ošetřením. Obsah nejdůležitějších prvků je uveden v tabulce 17. Kromě těchto prvků se v korozní vrstvě objevila stopová množství hliníku, křemíku, fosforu, síry, draslíku, vápníku a železa.

**Tab. 17** EDS analýza MVK vzorků, hmotnostní procenta (K=kontinuální režim, P=pulzní režim)

| prvek | korozní | 200 K | 200 P | 300 K | 300 P | 400 K | 400 P |
|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O     | 31,7    | 20,6  | 13,2  | 34,4  | 21,8  | 19,8  | 18,8  |
| Cl    | 0,5     | 0,2   | 0,0   | 0,4   | 0,7   | 0,0   | 0,1   |
| Cu    | 21,8    | 45,4  | 51,9  | 26,0  | 39,1  | 43,6  | 46,9  |
| Zn    | 18,2    | 26,0  | 29,0  | 26,1  | 25,8  | 28,7  | 25,5  |



**Obr. 59** Výsledky EDS analýzy MVK vzorků v hmotnostních procentech (K=kontinuální režim, P=pulzní režim)



Všechny vzorky ze sady MVK byly po ošetření otřeny buničinou a dány na SEM-EDS analýzu. Výsledky jsou v tabulce 17 a na obr. 59, množství chloru bylo na obr. 59 vynásobeno 10 kvůli přehlednosti. Jak je vidět z tabulek 10 a 17, u vzorků ošetřených při 300 a 400 W se lépe snížilo množství chloridů v kontinuálním režimu, množství kyslíku se více snížilo v pulzním režimu.

Srovnání výsledků EDS analýzy zkorodovaného vzorku a ošetřených vzorků je možné říct, že se obsah chloridů a kyslíku po plazmochemické redukci snížil. Výjimkou je však obsah chloridů u vzorku ošetřeného při 300 W v pulzním režimu, kde po ošetření bylo více chloridů než před ošetřením. Toto může být možné, protože k analýze před a po ošetření nebyl použit stejný vzorek, a navíc korozní vrstva nebyla homogenní, takže mohla být u vzorku po ošetření zanalyzována místa s vyšším obsahem chloridů. Stejný závěr může být i v případě množství kyslíku u vzorku ošetřeného při 300 W v kontinuálním režimu. Velikost analyzované plochy byla  $(3,45 \times 4,45) \mu\text{m}^2$ .

Výsledky z této experimentální části byly v září 2015 prezentovány na konferenci Chemistry and Life [100], na Konferenci konzervátorů a restaurátorů [101] a na konferenci Central European Symposium on Plasma Chemistry (CESPC) [102].

#### 4.6 Čištění mincí plazmatem

Jedním z posledních experimentů, který byl proveden, bylo vyčištění mincí v hodnotě 20 Kč. Materiálem těchto mincí, ražených do roku 2012, je ocel plátovaná slitinou mědi a zinku v poměru 75:25 a galvanicky pokovená slitinou mědi a zinku v poměru 72:28. Od roku 2012 je materiálem ocel plátovaná slitinou mědi a zinku v poměru 75:25 a galvanicky pokovená slitinou mědi a zinku v poměru 70:30 [103].

Současně bylo ošetřeno 5 mincí. Na jednu z mincí byl upevněn nerezový plíšek, pod nějž bylo vsunuté čidlo teploměru s optickým přenosem dat. Na počátku měření byl nastavený výkon 400 W v pulzním režimu a po dosažení 120 °C se automaticky snižovala střída.

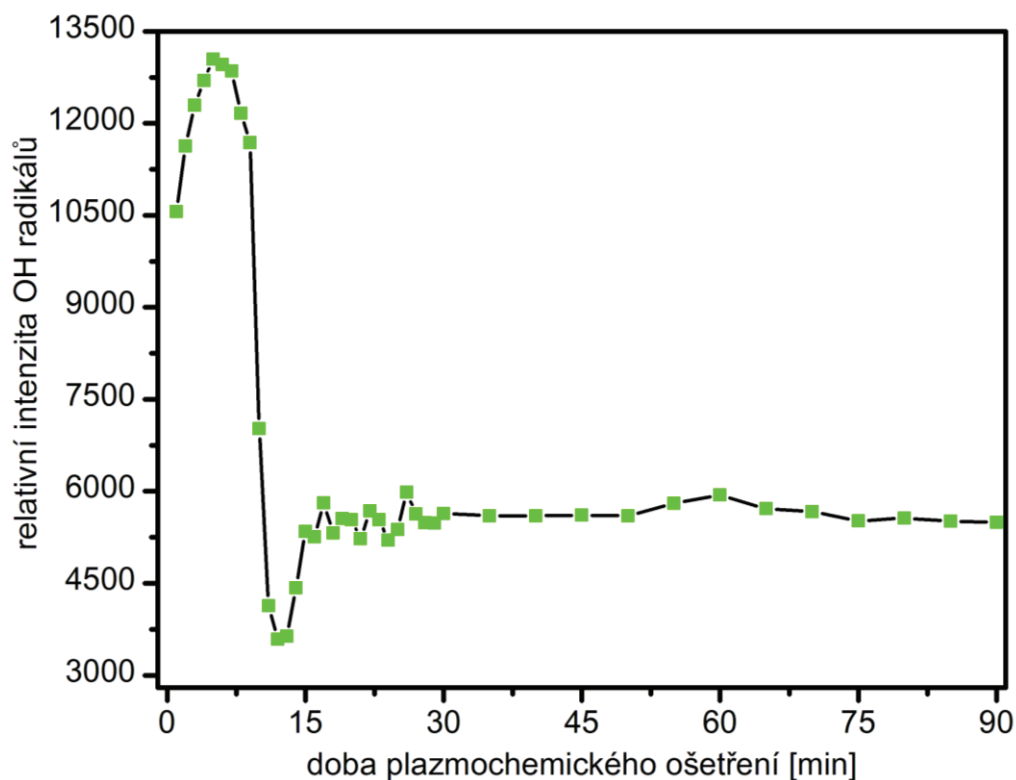
Na obr. 60 jsou mince před a po ošetření. Na mincích po ošetření je vidět, že jejich povrch zmatněl. Navíc u mince úplně vpravo je po ošetření vidět místo, kde byl upevněný nerezový plíšek, který sloužil jako držák pro čidlo teploměru s optickým přenosem dat.



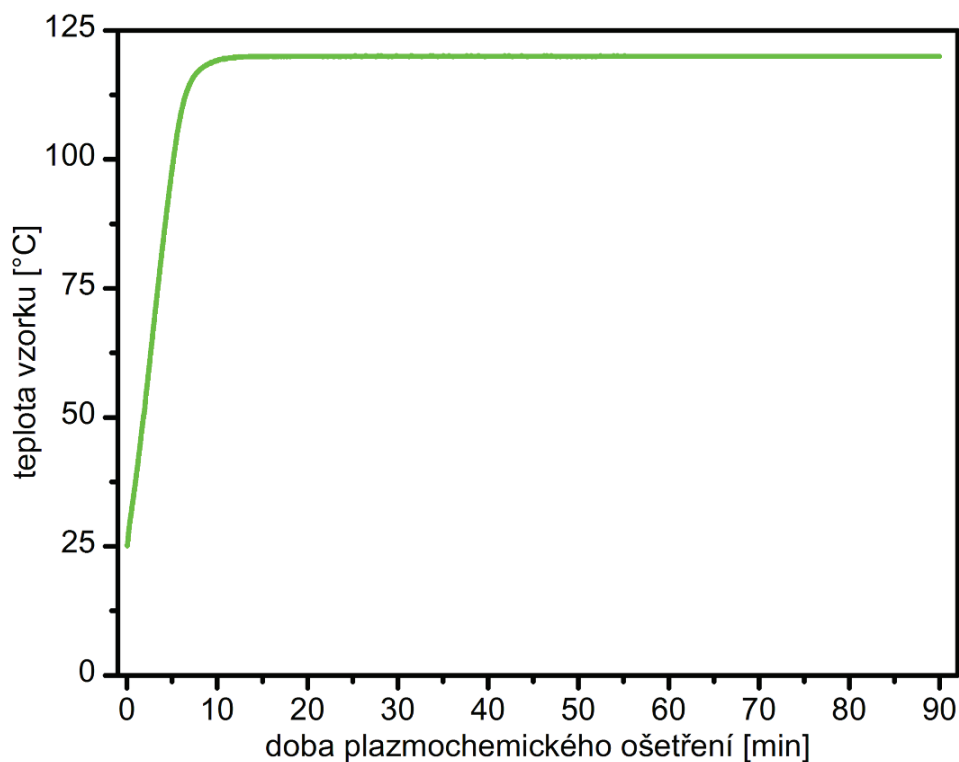
**Obr. 60** Jednotlivé mince před ošetřením (nahore) a po ošetření (dole)

Průběh relativní intenzity OH radikálů je na obr. 61. Relativní intenzita dosáhla svého maxima během prvních pěti minut, poté klesala a od 30. minuty byla konstantní. Průměrná rotační teplota byla  $600 \pm 80$  K. Zahřívání mince, ke které bylo připevněné čidlo teploměru

s optickým přenosem dat, je na obr. 62. Mince dosáhla 120 °C během prvních 14 minut, poté byl průměrný výkon generátoru 132 W.



**Obr. 61** Průběh relativní intenzity OH radikálů během plazmochemického ošetření mincí

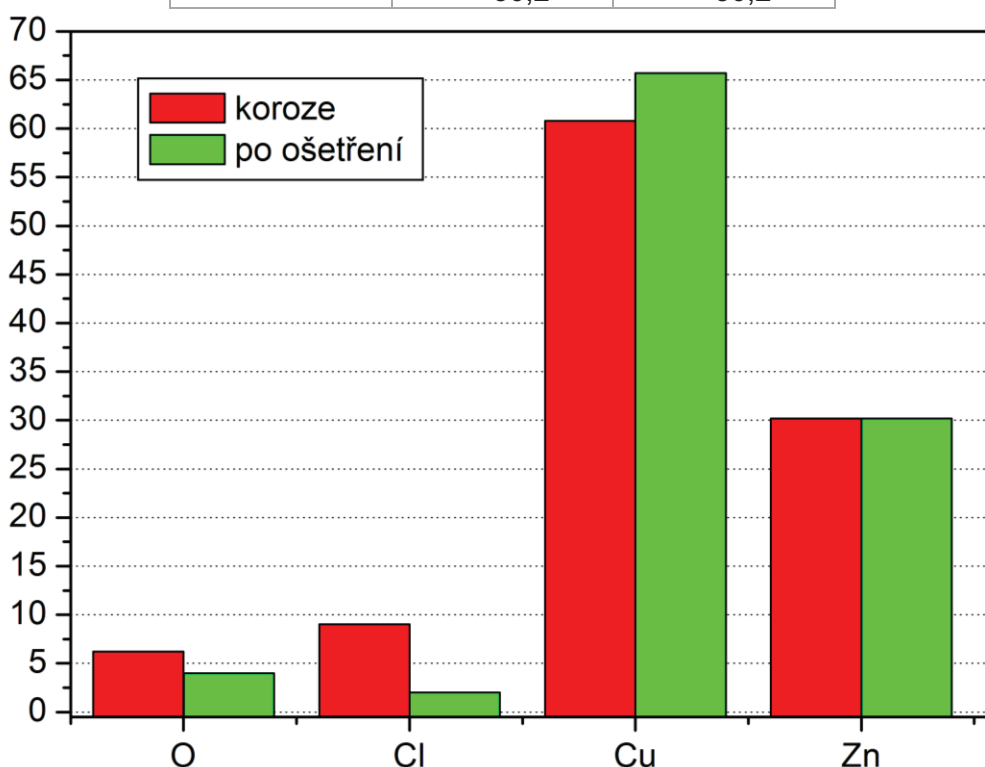


**Obr. 62** Zahřívání mince během ošetření

Jedna neošetřená a jedna ošetřená mince byly dané na EDS analýzu. Výsledky jsou uvedené v tabulce 18, graficky jsou znázorněné na obr. 63 (množství chloridů je kvůli přehlednosti vynásobené 10). Množství kyslíku a chloridů se po ošetření snížilo, naopak množství mědi se zvýšilo. Množství zinku zůstalo stejné.

**Tab 18** EDS analýza mince v hmotnostních procentech

| prvek | koroze | po ošetření |
|-------|--------|-------------|
| O     | 6,2    | 4,0         |
| Cl    | 0,9    | 0,2         |
| Cu    | 60,8   | 65,7        |
| Zn    | 30,2   | 30,2        |



**Obr. 63** Výsledky EDS analýzy mince vyjádření v hmotnostních procentech

#### 4.7 Redukce korozních produktů reálného mosazného artefaktu

Pracovníky Technického muzea byl dodán mosazný předmět, který je na obr. 64. Při identifikaci tohoto předmětu bylo zjištěno, že pochází z doby římské a kromě mědi a zinku obsahuje 1,5 % cínu. Z předmětu byla odříznuta část, která byla vystavena plazmochemické redukci. Na obrázku 65 je ošetřovaná část předmětu před a po ošetření. Během redukce nedošlo k změně zbarvení předmětu, ale korozní vrstva šla snadno odstranit, jak je vidět na obr. 65 dole. Předmět byl ošetřen ve směsi vodík-argon (30 sccm vodíku, 20 sccm argonu) při 400 W tak, že jeho maximální teplota během měření dosáhla 120 °C. Proces probíhal v pulzním režimu, při přibližování se k limitní hodnotě teploty byla automaticky snižovaná střída. Snižování střídny v závislosti na zvyšující se teplotě je ukázáno na obr. 66. Na obr. 67 je ukázán pokles intenzity OH radikálů v 5., 10. a 15. minutě. Tyto 3 časy jsou také vyznačené na obr. 68, kde je závislost relativní intenzity OH radikálů na době ošetření. Během prvních 15 minut došlo k poklesu relativní intenzity OH radikálů, ta poté zůstávala

do konce měření téměř konstantní. Na dalším obrázku (obr. 69) je rotační teplota plazmatu včetně chybových úseček, které vyjadřují nejistoty měření.

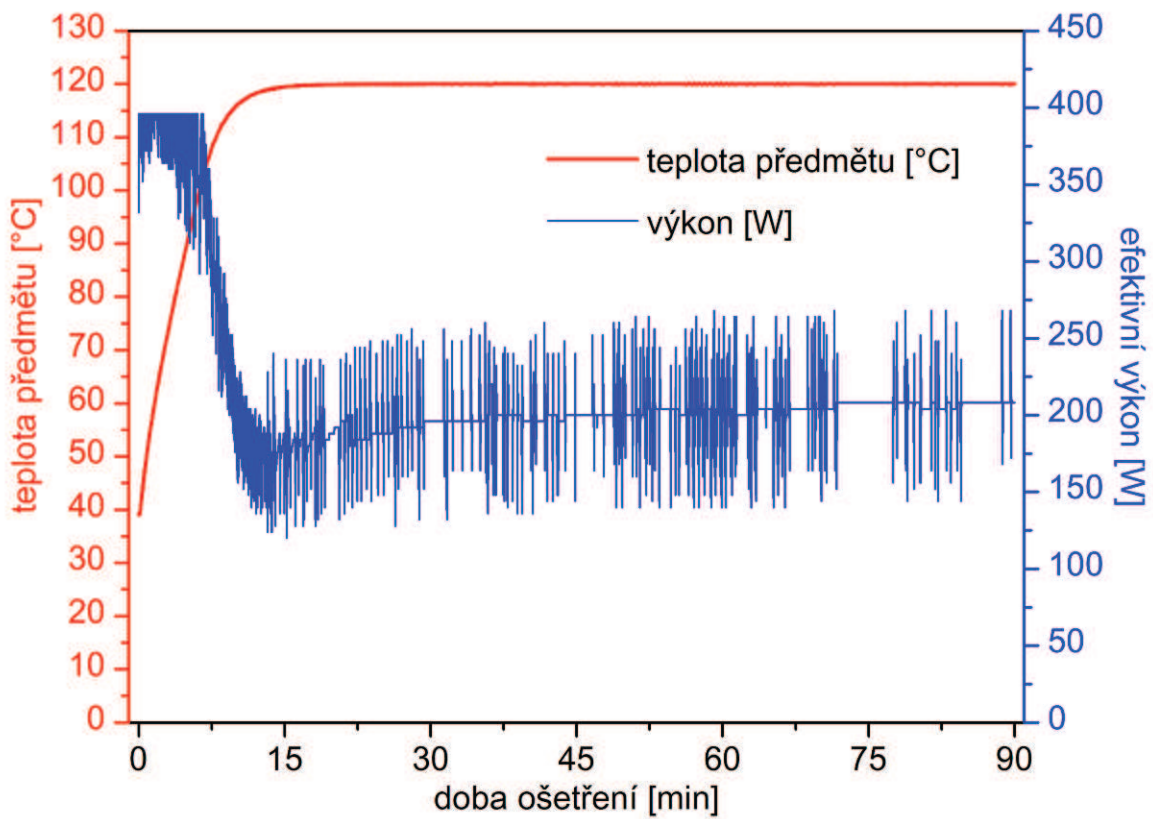
Nakonec byla neošetřená část vzorku a část vzorku po ošetření daná na XRD analýzu. Výsledný graf je na obr. 70. V neošetřené části vzorku byly nalezené i sloučeniny, které se nacházejí v půdě, jako je  $\text{SiO}_2$  nebo  $\text{CaCO}_3$ . Množství těchto sloučenin se po plazmochemické redukci snížilo. Bohužel z výsledků je vidět, že se množství korozních produktů ve vzorku po redukci zvýšilo. To mohlo být způsobeno tím, že na analýzu nebyla použita totožná část vzorku, ale dvě rozdílné části. Navíc neměl artefakt ve všech místech stejnou tloušťku, což mohlo také ovlivnit výsledek analýzy.



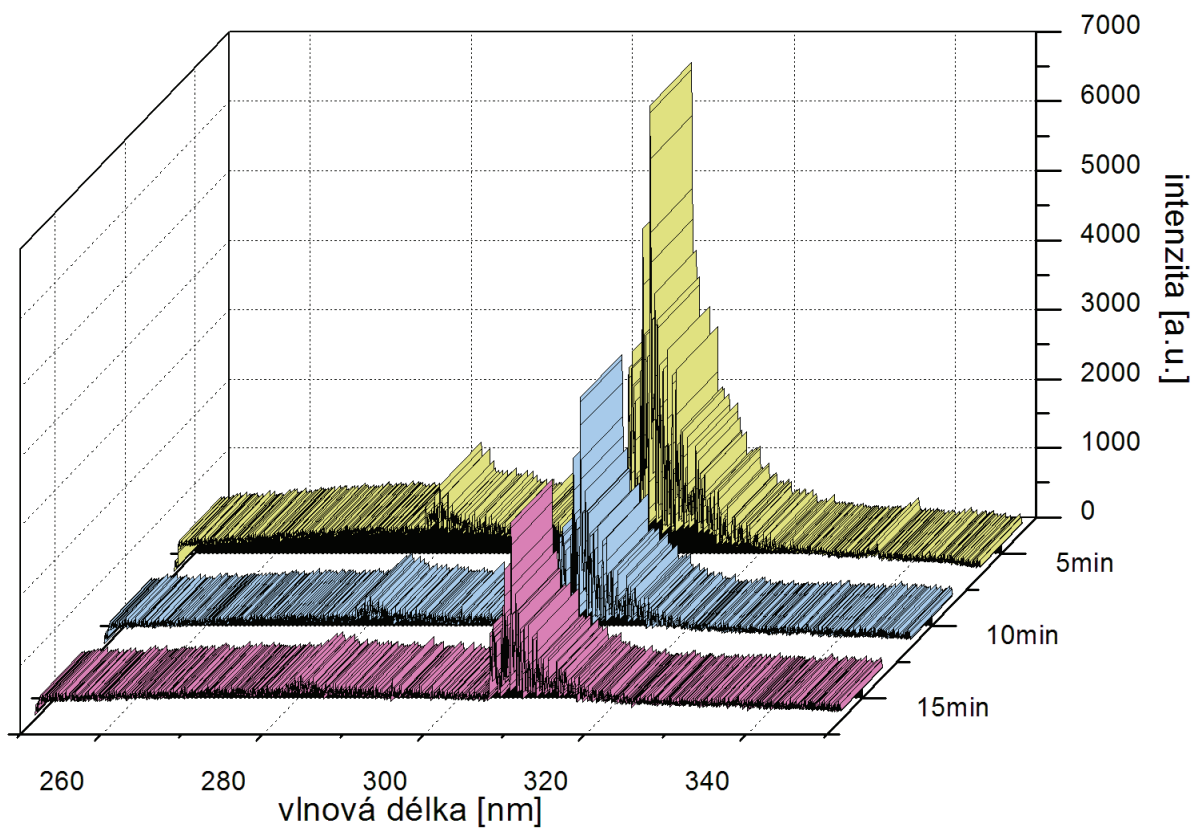
**Obr. 64** Originální předmět z Technického muzea



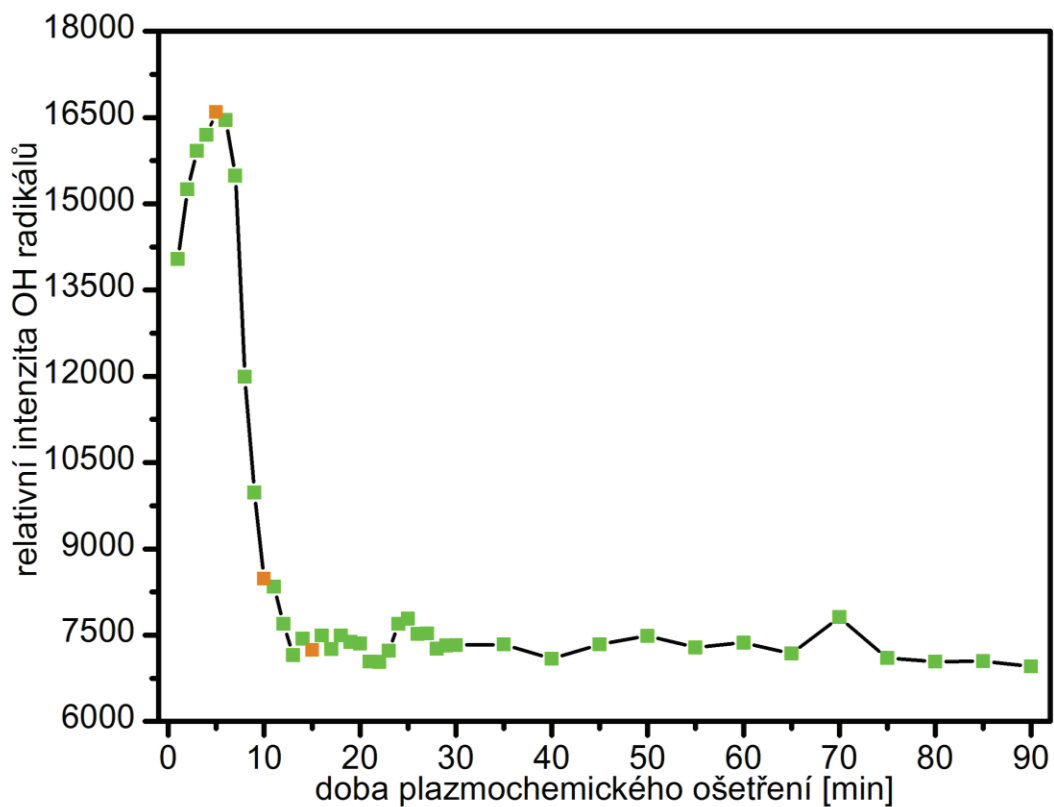
**Obr. 65** Originální předmět před (nahore) a po (dole) ošetření



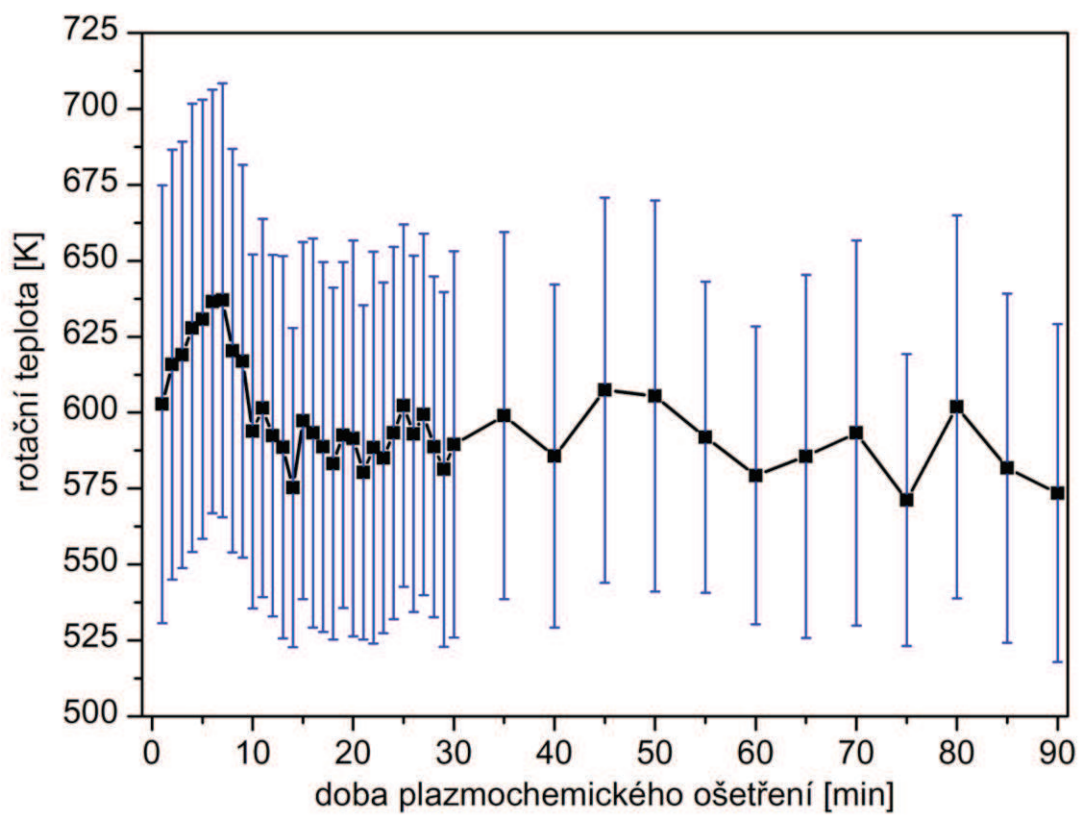
**Obr. 66** Průběh teploty během ošetřování a efektivního výkonu dodávaného do plazmatu



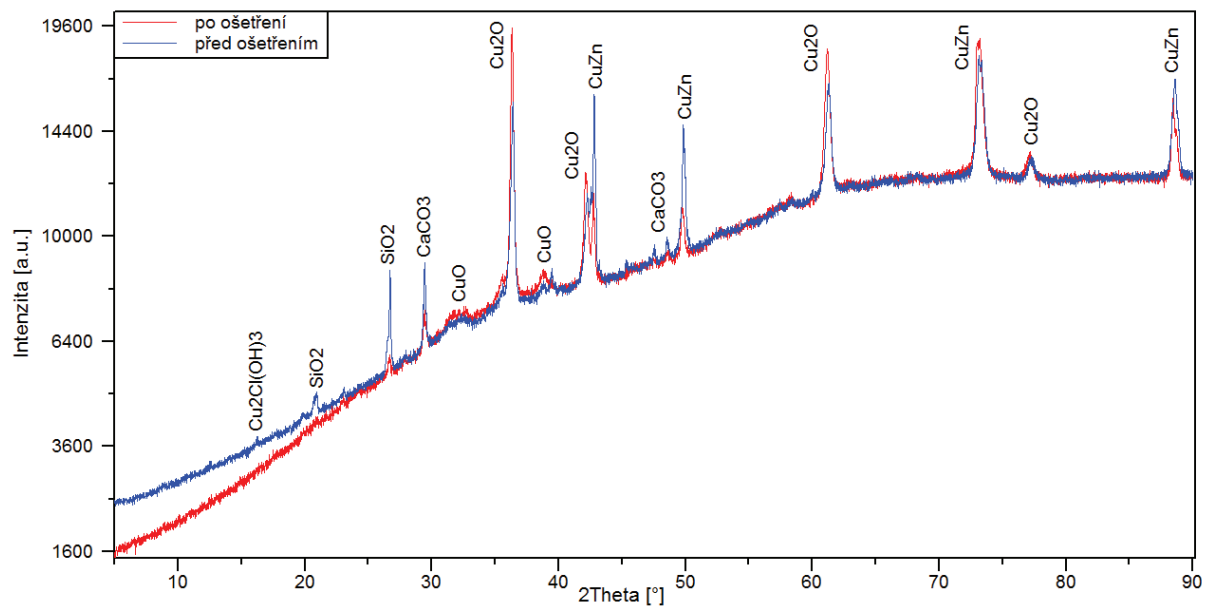
**Obr. 67** Průběh intenzity záření OH radikálu během prvních 15 minut ošetření



**Obr. 68** Průběh relativní intenzity OH radikálů



**Obr. 69** Rotační teplota artefaktu během ošetřování včetně nejistoty



**Obr. 70** XRD spektrum reálného artefaktu před ošetřením a po ošetření

## 5 ZÁVĚR

Tématem této dizertační práce bylo studium plazmochemické redukce vrstev korozních produktů mosazi. Plazmochemická redukce je metoda vyvinutá v 80. letech 20. století profesorem Stanislavem Vepřkem na Univerzitě v Curychu. Nalezený předmět (nebo vzorek s vytvořenou modelovou vrstvou korozních produktů) byl vložen do redukční aparatury, kde byla redukovaná vrstva korozních produktů pomocí plazmatu generovaného ve vodíku nebo ve směsi vodíku a argonu. V plazmatu byly generované aktivní částice, především atomární vodík a atomární i molekulární ionty, které reagovaly s oxidy a chloridy, které byly součástí korozní vrstvy, a vznikly OH radikály (dále redukované na vodu) a chlorovodík. Během redukce byla snímána optická emisní spektra. Ze získaných dat byla vypočítána integrální relativní intenzita OH radikálů, jejíž časový průběh je využíván k monitorování plazmochemického procesu.

Jelikož není možné používat k experimentům reálné archeologické artefakty, byly vytvořené vrstvy korozních produktů na modelových vzorcích mosazi. Modelové vrstvy korozních produktů byly vytvořeny buď v laboratorních podmínkách v atmosféře kyseliny chlorovodíkové nebo amoniaku, nebo zakopáním vzorků na přibližně 2 roky do půdy a kompostu.

Jedním z prvních experimentů bylo sledování závislosti teploty na velikosti a tvaru vzorku. Dva mosazné předměty (válec a pásek) byly rozřezány na menší části a vloženy do reaktoru, kde bylo sledováno jejich zahřívání do konstantní teploty. Výsledky ukázaly, že rozdíly mezi maximálními teplotami jsou větší u objemových vzorků, menší u planárních. Na těchto předmětech byla následně vytvořena korozní vrstva a opět bylo sledováno jejich zahřívání. Zajímavý byl fakt, že se předměty s korozní vrstvou zahřály více než předměty nezasazené korozi. Po dosažení maximální hodnoty se teplota začala snižovat a poté zůstala na konstantní hodnotě.

Vzorky byly ošetřeny v plazmochemickém reaktoru z křemenného skla, na jehož vnější straně byly upevněné dvě měděné elektrody. Jako pracovní plyn byl zvolen buď vodík anebo směs vodíku a argonu, přičemž byl po sérii experimentů jako optimální nalezen poměr 3:2. Přidání argonu do reakční směsi s vodíkem má za následek vyšší stupeň ionizace plazmatu. Díky tomu hrají iontové reakce větší roli v odbourávání vrstev obsahujících korozní produkty, a to zejména na bázi chloridů. Systém byl kontinuálně čerpán rotační olejovou vývěvou. Tlak se uvnitř reaktoru pohyboval okolo 150 Pa. Měření obvykle trvalo 90 minut. Povrch vzorků byl analyzován SEM-EDS, případně XRD.

Dále byly připraveny dvě série vzorků, první korodovala v parách kyseliny chlorovodíkové a druhá v parách amoniaku. Tyto vzorky byly ošetřeny ve vodíkovém plazmatu při efektivním výkonu 100 W, tzn. jeden vzorek byl ošetřený při 100 W v kontinuálním režimu a další vzorky byly ošetřeny při vyšším výkonu, ale v pulzním režimu tak, aby výsledný střední výkon byl také 100 W. Výsledek ukázal, že jak maximální relativní intenzita OH radikálů, tak také teplota vzorku se snižovala se zvyšujícím se výkonem a menší střídou.

V další sérii byly připravené vzorky s inkrustací. Korozním prostředím byl amoniak, vzorky byly navíc posypané vrstvičkou písku. Vzorky byly ošetřovány 90 minut v čistém vodíkovém plazmatu v kontinuálním režimu při výkonech 100–400 W. V této sérii se u relativní intenzity OH radikálů objevila dvě maxima. Čím byl vyšší výkon, tím byla tato maxima výraznější. O první maximum je možné říct, že se objevuje kvůli mnohem většímu povrchu vzorku, který může obsahovat mnohem větší množství adsorbovaného vzduchu než předmět, jehož



korozní vrstva je hladká bez výrazné inkrustace. Jelikož dochází k desorpci tohoto vzduchu, projeví se to ve výsledku jako první maximum. Druhé maximum už vzniká jako důsledek reakce aktivních částic s korozními produkty. Teplota vzorků během plazmochemické redukce odpovídala očekávání, čím byl vyšší výkon generátoru, tím vyšší maximální teploty vzorek dosáhnul.

Závěrečná část ukázala ty nejpodstatnější výsledky z celé práce. Termočlánek byl nahrazen čidlem teploměru s optickým přenosem dat, které bylo k předmětu připevněno nerezovým plíškem. V programu A3, kterým byl celý experiment řízen, mohla být díky kontinuálnímu měření teploty nastavená maximální teplota, které může předmět během ošetření dosáhnout. Po diskuzi s odborníky z Technického muzea byla maximální teplota pro měď a měděné slitiny stanovená na 100–120 °C. V této části byly použity vzorky, které korodovaly přibližně 2 roky v půdě a v kompostu v horizontální a vertikální poloze v klimatických podmínkách Brna. Byly ošetřeny celkem 4 sady vzorků (korozní prostředí vs. poloha korodování). Vzorky byly ošetřovány 90 minut ve směsi vodík-argon (30 sccm H<sub>2</sub>, 20 sccm Ar). Při přibližování teploty k limitní hodnotě se automaticky upravoval výkon/střída tak, aby nebyla překročena nastavená teplota. Teploty 120 °C dosáhly vzorky během prvních 30 minut, do konce měření teplota vzorku oscilovala okolo 120 °C. Pouze u vzorků ošetřených při 100 W v kontinuálním režimu nebylo 120 °C dosaženo, jelikož dodávaná energie byla zjevně nízká. Podle grafů závislosti relativní intenzity OH radikálů na čase je možné říct, že nejrychleji se množství korozních produktů snižuje při výkonu 400 W. To dokázaly i výsledky EDS analýzy, kde byl sledován pokles koncentrace chloridů a kyslíku a zvyšování množství mědi a zinku v povrchových vrstvách.

Protože má být tato metoda zavedená do praxe, byly v plazmatu ošetřené mosazné mince a originální mosazný nále z dodaný pracovníky Technického muzea v Brně. Soudobé mince v hodnotě 20 Kč obsahují měď a zinek, proto byly použity k těmto experimentům. 5 mincí bylo ošetřeno v plazmatu při výkonu 400 W, teplota byla řízena regulací střídavy v pulzním režimu. Podle poklesu relativní intenzity OH radikálů lze konstatovat, že došlo ke snížení množství nečistot, ovšem ošetření se negativně projevilo na vzhledu mincí, které vizuálně ztmavly. Množství chloridů i kyslíku po ošetření kleslo, naopak množství mědi se zvýšilo. Množství zinku zůstalo přibližně stejné.

Část mosazného artefaktu byla ošetřena při 400 W v pulzním režimu, maximální teplota během redukce předmětu byla 120 °C. U předmětu po redukcii nebyla pozorována výrazná změna zbarvení, ale korozní vrstvu bylo možné snadno odstranit pomocí špachtle.

Plazmochemická redukce se ukázala jako vhodná metoda k redukcii korozních produktů mosazi. Nejdůležitější výsledky byly ukázané v poslední části, kdy byla teplota vzorku během redukce omezená na 120 °C tak, aby nedošlo k poškození předmětu. Jako nejvhodnější se ukázalo ošetření při počátečním výkonu 400 W, jak v pulzním, tak v kontinuálním režimu, protože došlo k rychlé redukcii korozních produktů hned na počátku plazmochemického ošetření.

Výsledky práce byly publikovány ve 4 článcích v odborných časopisech, 16 příspěvcích ve sbornících z konferencí. Mimo to bylo ještě publikováno 18 abstraktů.

Práce se stala základním podkladem pro certifikovanou metodiku zaměřenou na aplikaci nízkotlakého nízkoteplotního plazmatu pro odstraňování vrstev korozních produktů z kovových archeologických nálezů.

## 6 LITERATURA

- [1] Corrosion of metallic heritage artefacts: investigation, conservation and prediction of long term behaviour ; [based on papers presented at Eurocorr 2004 during the Corrosion of Heritage Artefacts Workshop and the common session with the 2nd Workshop on Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems], Edited by P. Dillmann ... [et]. Cambridge: Woodhead Publ, 2007. ISBN 978-142-0054-071.
- [2] CAMPANELLA, L., O. Colacicchi ALESSANDRI, M. FERRETTI a S.H. PLATTNER. The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys. *Corrosion Science*. 2009, **51**(9): 2183-2191. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.05.047. ISSN 0010938x.
- [3] MICHINOVÁ, D., I. KOPECKÁ a A. HAVLÍNOVÁ. Metody průzkumu kovových památek. In: STÖHROVÁ, P. *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*. Brno: Technické muzeum, 2001, s. 72-77. ISBN 80-86413-01-2, ISSN 1212-2742.
- [4] 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.
- [5] ŘÁDKOVÁ, L. *Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 72 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- [6] BENEŠOVÁ, J. *Konzervování a restaurování kovů: ochrana předmětů kulturního dědictví z kovů a jejich slitin*. Vyd. 1. Brno: Technické muzeum v Brně, Metodické centrum konzervace, c2011, 648 s. ISBN 978-808-6413-709.
- [7] Škrabák. *Wikipedie, otevřená encyklopedie* [online]. 2013 [cit. 2015-08-01]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%A0krab%C3%A1k>
- [8] ŠILHOVÁ, A. Stabilizace železných archeologických předmětů v alkalickém roztoku siřičitanu sodného. In: *Sborník z konference konzervátorů a restaurátorů*. Brno: Technické muzeum v Brně, 1999, s. 53-57.
- [9] DANIELS, V. D., L. HOLLAND a M. W. PASCOE. Gas Plasma Reactions for the Conservation of Antiquities. *Studies in Conservation*. 1979, **24**(2): 85-92. DOI: 10.2307/1505791. ISSN 00393630.
- [10] DANIELS, V. Plasma reduction of silver tarnish on Daguerreotypes. *Studies in Conservation*. 1981, **26**: 45-49.
- [11] VEPŘEK, S., J. PATSCHEIDER a J. ELMER. Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Applications of Plasma Chemistry. *Studies in Conservation*. 1985, **5**(2): 201-209.

- [12] PATSCHEIDER, J. a S. VEPŘEK. Application of Low-Pressure Hydrogen Plasma to the Conservation of Ancient Iron Artifacts. *Studies in Conservation*. 1986, **31**(1): 29-37. DOI: 10.2307/1505956. ISSN 00393630.
- [13] DE GRAAF, M. J., R. J. SEVERENS, L. J. VAN IJZENDOORN, F. MUNNIK, H.J.M. MEIJERS, H. KARS, M. C. M. VAN DE SANDEN a D. C. SCHRAM. Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*. 1995, **74-75**: 351-354. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08323-5. ISSN 02578972.
- [14] DE GRAAF, M. J., R. SEVERENS, M.J.F. VAN DE SANDE, M. C. M. VAN DE SANDEN, D. C. SCHRAM, H.J.M. MEIJERS a H. KARS. Hydrogen atom cleaning of archeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials*. 1993, **200**(3): 380-382. DOI: 10.1016/0022-3115(93)90313-N. ISSN 00223115.
- [15] SCHMIDT-OTT, K. a V. BOISSONNAS. Low-pressure hydrogen plasma: an assessment of its application on archaeological iron. *Studies in Conservation*. 2002, (47): 81-87.
- [16] SCHMIDT-OTT, K. Iron and silver objects-longevity through plasma? Application of plasma reduction on iron and silver artefacts. In: COORD. ARMANDO COELHO FERREIRA DA SILVA, coord.Paula Menino Homem. *Ligas metálicas: Investigação e conservação*. Porto: Faculdade de Letras da Universidade do Porto, 2008, s. 63-73. ISBN 9789728932220.
- [17] SCHMIDT-OTT, K. Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals. In: *Proceedings of Metal*. Australia Canberra: National Museum of Australia Canberra ACT, 2004, s. 235-246.
- [18] MOZETIČ, M. Discharge cleaning with hydrogen plasma. *Vacuum*. 2001, (61): 367-371.
- [19] SAETTONI, E A O, J A S da MATTA, W ALVA, J F O CHUBACI, M C A FANTINI, R M O GALV O, P KIYOHARA a M H TABACNIKS. Plasma cleaning and analysis of archeological artefacts from Sip n. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003, **36**(7): 842-848. DOI: 10.1088/0022-3727/36/7/313. ISSN 0022-3727.
- [20] KOTZAMANIDI, I., A. ANASTASSIADIS, L. FILIPPAKI, S.E. FILIPPAKIS, P. VASSILIOU a Em. SARRIS. Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel – XRD evaluation. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2002, **49**(4): 256-263. DOI: 10.1108/00035590210431755. ISSN 0003-5599.
- [21] NOVAKOVIC, J., O. PAPADOPOULOU, P. VASSILIOU, E. FILIPPAKI a Y. BASSIAKOS. Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009, **395**(7): 2235-2244. DOI: 10.1007/s00216-009-3015-2. ISSN 1618-2642.

- [22] ZAJÍČKOVÁ, L., M. KLÍMA a J. JANČA. Temperature measurements of different materials in various plasma conditions. *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte*. 1997, (54): 29-30.
- [23] KLÍMA, M. Nová metoda konzervace archeologických a historických předmětů pomocí plazmové tužky a jiné plazmochemické konzervační postupy. In: URBÁNKOVÁ, N. *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*. Brno: Technické muzeum, 1997, s. 58-63. ISSN 1212-2742.
- [24] Využití plazmochemického ošetření sbírkových předmětů ve Středočeském muzeu v Roztokách u Prahy. In: URBÁNKOVÁ, N. *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*. Brno: Technické muzeum, 1997, s. 65-69. ISSN 1212-2742.
- [25] PERLÍK, D. Vliv plazmy na metalografii a deionizaci železných archeologických nálezů. In: STÖHROVÁ, P. *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*. Brno: Technické muzeum, 2001, s. 89-95. ISBN 80-86413-01-2. ISSN 1212-2742.
- [26] GROSSMANNOVÁ, H. a M. ČERNÝ. *Plazmová pec*. Technický popis zařízení. Brno: Technické muzeum, 2014.
- [27] FRIDMAN, A. A. *Plasma chemistry*. 1st pub. Cambridge: Cambridge University Press, c2008, xlii, 978 s. ISBN 978-110-7684-935.
- [28] CHEN, F. F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 1. vyd. Praha: Academia, 1984, 328 s.
- [29] KRČMA, F. a P. SLAVÍČEK. Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku. *Vysoké učení technické: Fakulta chemická* [online]. 2005 [cit. 2015-07-19]. Dostupné z: <http://www.fch.vutbr.cz/~krcma/vyuka/plazma/optickadiagnostika.pdf>
- [30] MARTIŠOVITŠ, V. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-X.
- [31] VLČEK, J. Fyzika plazmatu. *Západočeská univerzita v Plzni* [online]. 2004 [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~ptacnik0/res/phd/prednasky.pdf>
- [32] KRČMA, F. Plazma za sníženého tlaku, vlastnosti a aplikace. In: DRAŠAR, P., J. DRBOHLAV a L. PEKSA. *Zpravodaj ČVS*. Praha: Česká vakuová společnost, 2006, s. 2-5. 1-2. ISSN 1213-2705.
- [33] RAAB, M. *Materiály a člověk: netradiční úvod do současné materiálové vědy*. 1. vyd. Praha: Encyklopedický dům, 1999, 228 s. ISBN 80-860-4413-0.
- [34] HLOŽEK, M., B. KOMORÓCZY a T. TROJEK. X-ray fluorescence analysis of ancient and medieval brass artifacts from south Moravia. *Applied Radiation and Isotopes*. 2012, **70**(7): 1250-1253. DOI: 10.1016/j.apradiso.2011.11.023. ISSN 09698043.

- [35] VOJTĚCH, D. *Kovové materiály*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 185 s. ISBN 80-708-0600-1.
- [36] VOJTĚCH, D. *Kovové konstrukční materiály*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999, iv, s. 115-259. ISBN 80-708-0350-9.
- [37] DROBERJAR, E. *Encyklopedie římské a germánské archeologie v Čechách a na Moravě*. 1. vyd. Praha: Libri, 2002, 456 p. ISBN 978-807-2771-066.
- [38] COOK, S.R., A.S. CLARKE a M.G. FULFORD. Soil geochemistry and detection of early Roman precious metal and copper alloy working at the Roman town of Calleva Atrebatum (Silchester, Hampshire, UK). *Journal of Archaeological Science*. 2005, **32**(5): 805-812. DOI: 10.1016/j.jas.2005.01.006. ISSN 03054403.
- [39] ČECHÁK, T., M. HLOŽEK, L. MUSÍLEK a T. TROJEK. X-ray fluorescence in investigations of archaeological finds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2007, **263**(1): 54-57. DOI: 10.1016/j.nimb.2007.04.176. ISSN 0168583x.
- [40] MARTINI, C., C. CHIAVARI, F. OSPITALI, F. GRAZZI, A. SCHERILLO, C. SOFFRITTI a G.L. GARAGNANI. Investigations on a brass armour: Authentic or forgery? *Materials Chemistry and Physics*. 2013, **142**(1): 229-237. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.07.010. ISSN 02540584.
- [41] DUMONT, B., R. THIERY, J. M. WELTER a M. DUTERNE. Hybrid sol-gel clear coatings for decoration brass profiles. In: *Surface Modification Technologies XIV: Proceedings of the Fourteenth International Conference on Surface Modification Technologies*. 2001, s. 417-421.
- [42] ARAFAT, A., M. NA'ES, V. KANTARELOU, N. HADDAD, A. GIAKOUMAKI, V. ARGYROPOULOS, D. ANGLOS a A.-G. KARYDAS. Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan. *Journal of Cultural Heritage*. 2013, **14**(3): 261-269. DOI: 10.1016/j.culher.2012.07.003. ISSN 12962074.
- [43] STROW, H. Brass and bronze plating. *Metal Finishing*. 1999, **97**(1): 206-209. DOI: 10.1016/S0026-0576(00)83077-9. ISSN 00260576.
- [44] Peritektická přeměna. *Encyklopedie CoJeCo* [online]. 1999 [cit. 2015-06-19]. Dostupné z: [http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id\\_desc=71851&title=peritektick%E1%20p%F8em%ECna&s\\_lang=2](http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=71851&title=peritektick%E1%20p%F8em%ECna&s_lang=2)
- [45] MAZÍK, M. a H. GROSSMANNOVÁ. Jednoduché metody identifikace kovových materiálů pro potřeby konzervátorského průzkumu. In: *Technické muzeum: Metodické centrum konzervace* [online]. 2011-2012 [cit. 2014-06-10]. Dostupné z: [https://mck.technicalmuseum.cz/images/stories/MCK/Methodika/jmikm\\_pkp.pdf](https://mck.technicalmuseum.cz/images/stories/MCK/Methodika/jmikm_pkp.pdf)

- [46] ČSN EN ISO 8044. *Koroze kovů a slitin: Základní termíny a definice*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [47] ČSN 03 8137. *Kovy, slitiny a kovové materiály: Metalografické vyhodnocování korozního napadení*. Praha: Vydavatelství norem, 1990.
- [48] Korozní inženýrství. *Vysoká škola chemicko-technologická* [online]. 2002 [cit. 2014-11-13]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni\\_in%C5%BEen%C3%BDrstv%C3%AD%20\\_se/koroze/](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_in%C5%BEen%C3%BDrstv%C3%AD%20_se/koroze/)
- [49] KUNA, M. *Nedestruktivní archeologie: Non-destructive archaeology*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2004, 555 s., [40] s. barev. obr. příl. ISBN 80-200-1216-8.
- [50] POKORNÝ, E., B. ŠARAPATKA a K. HEJÁTKOVÁ. *Hodnocení kvality půdy v ekologicky hospodařícím podniku: metodická pomůcka*. Vyd. 1. Náměšť nad Oslavou: ZERA - Zemědělská a ekologická regionální agentura, 2007, 27 s. ISBN 978-80-903548-5-2.
- [51] Odběr neporušených vzorků do Kopeckého válečků: Sada 24 půdních válečků. *Ekotechnika spol. s r.o.* [online]. 2013 [cit. 2015-08-19]. Dostupné z: <http://www.ekotechnika.cz/sada-24-pudnich-valecku?kat=Odber-neporusenych-vzorku-do-kopeckeho-valecku>
- [52] ROBERGE, P. R. *Corrosion engineering principles and practice*. New York: McGraw-Hill, 2008. ISBN 00-716-4087-8.
- [53] SARICIMEN, H., A. QUDDUS, A. AHMAD, A. AKSAKAL, T. A. SIDDIQUE a A. UL-HAMID. Performance of Cu and Cu-Zn alloy in the Arabian Gulf environment. *Materials and Corrosion*. 2010, **61**(1): 22-29. DOI: 10.1002/maco.200905240. ISSN 09475117.
- [54] NEFF, D., P. DILLMANN, L. BELLOT-GURLET a G. BERANGER. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*. 2005, **47**(2): 515-535. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.05.029. ISSN 0010938x.
- [55] SIATOU, A. a A. LEKATOU. Morphology of Corrosion on Excavated Archaeological Metal Artefacts. *Academia.edu*. 2012. Dostupné z: [http://www.academia.edu/3632186/2010-Morphology\\_of\\_Corrosion\\_on\\_Excavated\\_Archaeological\\_Metal\\_Artefacts](http://www.academia.edu/3632186/2010-Morphology_of_Corrosion_on_Excavated_Archaeological_Metal_Artefacts)
- [56] WATKINSON, D., M. RIMMER, Z. KASZTOVSZKY, Z. KIS, B. MARÓTI a L. SZENTMIKLÓSI. The Use of Neutron Analysis Techniques for Detecting The Concentration And Distribution of Chloride Ions in Archaeological Iron. *Archaeometry*. 2014, **56**(5): 841-859. DOI: 10.1111/arcm.12058. ISSN 0003813x.

- [57] RIMMER, M., D. WATKINSON a Q. WANG. The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions. *Studies in Conservation*. 2012, **57**(1): 29-41. DOI: 10.1179/2047058411Y.0000000005. ISSN 0039-3630.
- [58] HAMILTON, D.L. *Conservation of metal objects from underwater sites: a study in methods*. [online]. 1976 [cit. 2015-03-12]. Dostupné z: <http://nautarch.tamu.edu/class/606/DLH%20Dissertation%20book.pdf>
- [59] RIMMER, M., D. WATKINSON, Q. WANG. The impact of chloride desalination on the corrosion rate of archaeological iron. *Studies in Conservation*. 2013, **58**(4): 326-337. DOI: 10.1533/9781782421573.5.407.
- [60] HADZIMA, B. a T. LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: EDIS, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [61] ODNEVALL WALLINDER, I., X. ZHANG, S. GOIDANICH, N. LE BOZEC, G. HERTING a Ch. LEYGRAF. Corrosion and runoff rates of Cu and three Cu-alloys in marine environments with increasing chloride deposition rate. *Science of The Total Environment*. 2014, **472**: 681-694. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.080. ISSN 00489697.
- [62] ČERNÝ, M. *Korozní vlastnosti kovových konstrukčních materiálů*. Vyd. 1. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1984, 264 s.
- [63] CONSTANTINIDES, I, A ADRIAENS a F ADAMS. Surface characterization of artificial corrosion layers on copper alloy reference materials. *Applied Surface Science*. 2002, **189**(1-2): 90-101. DOI: 10.1016/S0169-4332(02)00005-3. ISSN 01694332.
- [64] FITZGERALD, K.P., J. NAIRN a A. ATRENS. The chemistry of copper patination. *Corrosion Science*. 1998, **40**(12): 2029-2050. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00093-6. ISSN 0010938x.
- [65] KADŁUCZKA, A. a M. MAZUR. The effect of deformation on stress corrosion of brass. *Archives of Foundry Engineering*. 2010, **10**(3): 141-144. ISSN 1897-3310.
- [66] KARPAGAVALLI, R. a R. BALASUBRAMANIAM. Development of novel brasses to resist dezincification. *Corrosion Science*. 2007, **49**(3): 963-979. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.06.024. ISSN 0010938x.
- [67] DE LA FUENTE, D., J.G. CASTAÑO a M. MORCILLO. Long-term atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*. 2007, **49**(3): 1420-1436. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.08.003. ISSN 0010938x.
- [68] COLOMBAN, P., A. TOURNIÉ, M. MAUCUER a P. MEYNARD. On-site Raman and XRF analysis of Japanese/Chinese bronze/brass patina - the search for specific Raman signatures. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2012, **43**(6): 799-808. DOI: 10.1002/jrs.3095. ISSN 03770486.

- [69] CAMPANELLA, L., O. Colacicchi ALESSANDRI, M. FERRETTI a S.H. PLATTNER. The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys. *Corrosion Science*. 2009, **51**(9): 2183-2191. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.05.047. ISSN 0010938x.
- [70] BASTOS, M. C., M. H. MENDONÇA, M. M. M. NETO, M. M. G. S. ROCHA, L. PROENÇA a I. T. E. FONSECA. Corrosion of brass in natural and artificial seawater under anaerobic conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008, **38**(5): 627-635. DOI: 10.1007/s10800-008-9481-y. ISSN 0021-891x.
- [71] STOFFYN-EGLI, P., D. E BUCKLEY a J. A. C. CLYBURN. . Corrosion of brass in a marine enviroment: mineral product and their relationship to variable oxidation and reduction conditions. *Applied Geochemistry*. 643-650, (5).
- [72] DRAŠNAR, J. *Mineral cz* [online]. 2015 [cit. 2015-01-12]. Dostupné z: <http://www.mineral.cz/>
- [73] *Mineralogy Database* [online]. 2014 [cit. 2015-03-19]. Dostupné z: <http://www.webmineral.com/>
- [74] BARRENA, M.I., J.M. GÓMEZ DE SALAZAR a A. SORIA. Corrosion of brass archaeological blinker: Characterisation of natural degradation process. *Materials Letters*. 2008, **62**(24): 3944-3946. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.05.015. ISSN 0167577x.
- [75] BURZYŃSKA, L., A. MARASZEWSKA a Z. ZEMBURA. The corrosion of Cu-47.3 at% Zn BRASS in aerated 1.0 M HCl. *Corrosion Science*. 1996, **38**(2): 337-347. DOI: 10.1016/0010-938X(96)00132-1. ISSN 0010938x.
- [76] TROMANS, D. Copper and zinc equilibria in concentrated ammonia solutions: Relevance to stress corrosion cracking of alpha-brass. *Corrosion Science*. 1997, **39**(7): 1307-1319. DOI: 10.1016/S0010-938X(97)00030-9. ISSN 0010938x.
- [77] MORI, G., D. SCHERER, S. SCHWENTENWEIN a P. WARBICHLER. Intergranular stress corrosion cracking of copper in nitrite solutions. *Corrosion Science*. 2005, **47**(9): 2099-2124. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.09.024. ISSN 0010938x.
- [78] KUŽNICKA, B. a K. JUNIK. Intergranular stress corrosion cracking of copper – A case study. *Corrosion Science*. 2007, **49**(10): 3905-3916. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.05.014. ISSN 0010938x.
- [79] DU, X.S., Y.J. SU, J.X. LI, L.J. QIAO a W.Y. CHU. Inhibitive effects and mechanism of phosphates on the stress corrosion cracking of brass in ammonia solutions. *Corrosion Science*. 2012, **60**: 69-75. DOI: 10.1016/j.corsci.2012.04.011. ISSN 0010938x.
- [80] GOIDANICH, S., J. BRUNK, G. HERTING, M.A. ARENAS a I. ODNEVALL WALLINDER. Atmospheric corrosion of brass in outdoor applications. *Science of The Total Environment*. 2011, **412-413**: 46-57. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.09.083. ISSN 00489697.



- [81] SLÁDEK, Z. Mikroskopické preparáty z anatomie hospodářských zvířat: Světelný mikroskop. *Mendelova univerzita v Brně* [online]. 2010 [cit. 2015-07-17]. Dostupné z: <http://user.mendelu.cz/sladek/mikprep/mikroskop.html>
- [82] Elektronovým mikroskopem do nitra materiálů aneb jak vypadá jejich struktura. *Fyzikální ústav Akademie věd ČR* [online]. 2014 [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: <http://www.fzu.cz/popularizace/elektronovym-mikroskopem-do-nitra-materialu-aneb-jak-vypada-jejich-struktura>
- [83] ŠAFÁŘOVÁ, K. Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie. *Workshop: Mikroskopické techniky SEM a TEM* [online]. 2009 [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: [http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova\\_sem.pdf](http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf)
- [84] Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací. *Společná laboratoř optiky* [online]. 2004 [cit. 2015-04-18]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html)
- [85] KUBÍNEK, R., K. ŠAFÁŘOVÁ a M. VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie* [online]. Olomouc: Univerzita Palackého, 2011 [cit. 2015-07-30]. ISBN 978-80-244-2739-3. Dostupné z: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/elmikro.pdf>
- [86] KLEKNER, M. *Aplikace analytických metod využívajících RTG záření v oblasti analýz stavebních materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2011. 100 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Ámos Dufka, Ph.D.
- [87] FILIP, J. RTG prášková difrakce a RTG fluorescenční spektroskopie v (nano)materiálovém výzkumu. *Workshop: Monokrystalová strukturní analýza, prášková difrakce a RTG fluorescence* [online]. 2010 [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/8/difrakce.pdf>
- [88] RAŠKOVÁ, Z. a F. KRČMA. Plasmachemical reduction for the conservation of archaeological artefacts. In: ČUK, M., M. S. DIMITRIJEVIĆ, J. PURIĆ a N. MILOVANOVIĆ. *VI Serbian-Belarusian Symposium on Physics and Diagnostics of Laboratory & Astrophysical Plasma*. Belgrade: Astronomical Observatory, 2007, s. 159-170. ISBN 978-86-80019-14-7, ISSN 0373-3742.
- [89] *HR4000 and HR4000CG-UV-NIR Series Spectrometers Installation and Operation Manual* [online]. 2008 [cit. 2015-04-21]. Dostupné z: <http://oceanoptics.com//wp-content/uploads/hr4000.pdf>
- [90] RAŠKOVÁ, Z. Využití plazmochemické redukce pro konzervaci archeologických nálezů. In: DRAŠAR, P., J. DRBOHLAV a L. PEKSA. *Zpravodaj ČVS*. Praha: Česká vakuová společnost, 2006, s. 2-5. 1-2. ISSN 1213-2705.
- [91] ZEMÁNEK, N. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronz*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 100 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

- [92] KRČMA, F. *Praktikum z plazmochemie - návod k laboratorní úloze: Optická emisní spektroskopie plazmatu*. 2013-2014, 7 s.
- [93] Rentgenový difraktometr: Rentgenový difraktometr - EMPYREA. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2015 [cit. 2015-07-05]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/rentgenovy-difraktometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [94] RAT, V., P. ANDRÉ, J. AUBRETON, M.F. ELCHINGER, P. FAUCHAIS a A. LEFORT. Two-Temperature Transport Coefficients in Argon–Hydrogen Plasmas—II: : Inelastic Processes and Influence of Composition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. **22**(4): 475-493. DOI: 10.1023/A:1021363328138. ISSN 02724324.
- [95] ŘÁDKOVÁ, L., P. FOJTÍKOVÁ, Z. KOZÁKOVÁ, F. KRČMA, V. SÁZAVSKÁ a A. KUJAWA. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low-Temperature Hydrogen RF Plasma. *Romanian reports in physics*. București: Editura Academiei Române, 2015, **67**(2): 586-599. ISSN 1221-1451.
- [96] ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; JANOVA, D. Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/Argon Plasma. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014, s. 402-407. ISBN: 978-80-214-5078-3.
- [97] MAZÁNKOVÁ V., L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA, A. BRABLEC. Study of hydrogen/argon RF plasma used for brass corrosion removal. In *32<sup>nd</sup> International conference on Phenomena in Ionized Gases*. Iasi, 2015, PP.47-1 (PP.47-4 s.).
- [98] ŘÁDKOVÁ, L.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma. In *Proceedings of EUROCORR 2012*. Istanbul: 2012, s. 1265-1270.
- [99] ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F. Reduction of Brass Model Corrosion Layers Using Low-Pressure Low- Temperature Hydrogen Plasma. In *Proceedings of EUROCORR 2013*. Estoril: 2013, s. 1-5.
- [100] ŘÁDKOVÁ L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In *Chemistry & Life 2015 - Book of Abstracts*, Brno: 2015. s 173-174. ISBN 978-80-214-5228-2
- [101] ŘÁDKOVÁ, L. Plazmochemická redukce uměle vytvořených korozních vrstev mosazi. In *Forum pro konzervátory-restaurátory*, Brno: 2015. s. 152-152. ISSN: 1805-0050
- [102] ŘÁDKOVÁ L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In *CESPC-6, 6<sup>th</sup> Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstract*, Bressanone: 2015. s 94-94. ISBN: 978-88-6938-045-7.

- [103] 20 Kč. *Česká národní banka* [online]. 2015 [cit. 2015-07-15]. Dostupné z: [https://www.cnb.cz/cs/platidla/mince/mince\\_20czk.html](https://www.cnb.cz/cs/platidla/mince/mince_20czk.html)
- [104] *Jednotky.cz: Převody jednotek* [online]. 2002 [cit. 2015-02-10]. Dostupné z: <http://www.jednotky.cz/>
- [105] Citace PRO. *Vysoké učení technické v Brně* [online]. 2012 [cit. 2015-08-19]. Dostupné z: <http://citace.lib.vutbr.cz>

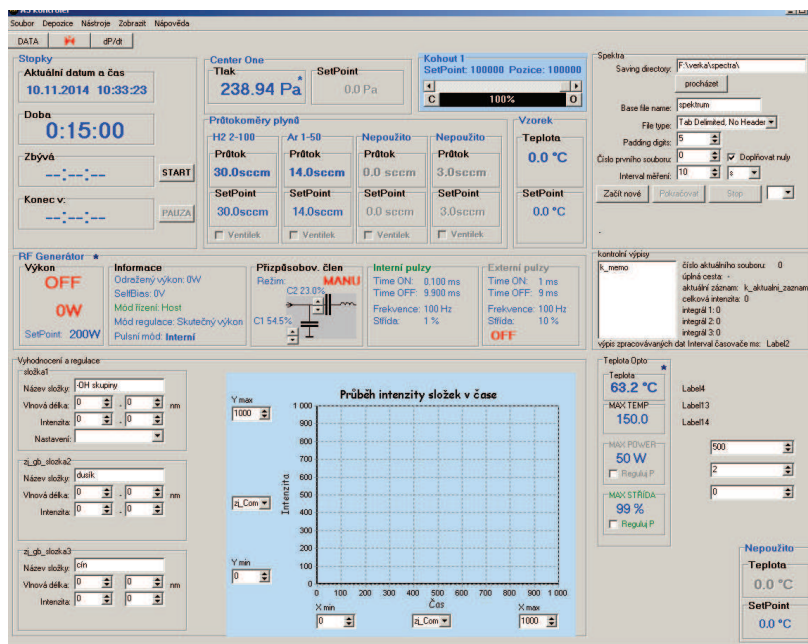
## 7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

|                       |                                                 |
|-----------------------|-------------------------------------------------|
| $\lambda_D$           | Debyeova délka                                  |
| $\epsilon_0$          | permitivita vakua                               |
| $k, k_B$              | Boltzmannova konstanta                          |
| $T$                   | teplota (kladných a záporných) částic           |
| $e$                   | náboj elektronu                                 |
| $n_0$                 | hustota stejně nabitých částic                  |
| $N_D$                 | Debyeova koule                                  |
| $m_e$                 | hmotnost elektronu                              |
| $\omega_p, f_p$       | frekvence plazmatu                              |
| $\lambda$             | vlnová délka                                    |
| $\theta$              | úhel dopadu RTG záření                          |
| $d$                   | mezirovinné vzdálenosti                         |
| $n$                   | řád difrakce                                    |
| $P_{eff}$             | efektivní výkon                                 |
| $P_{total}$           | nastavený výkon plazmatu                        |
| $t_{ON}$              | doba, po kterou je plazma spuštěné              |
| $t_{OFF}$             | doba, po kterou je plazma vypnuté               |
| $I_{rel}$             | relativní intenzita                             |
| $I_{rel}(OH)$         | relativní intenzita OH radikálů                 |
| $C$                   | konstanta pro rotační čáry v dané větvi         |
| $I_{n'v'j'}^{n'y'j'}$ | intenzita rotační čáry                          |
| $T_R$                 | rotační teplota                                 |
| $S_{J'J''}$           | konstanta zahrnující degeneraci rotačních stavů |
| $h$                   | Planckova konstanta                             |
| $c$                   | rychlost světla                                 |
| $B$                   | rotační konstanta                               |

## 8 PŘÍLOHY



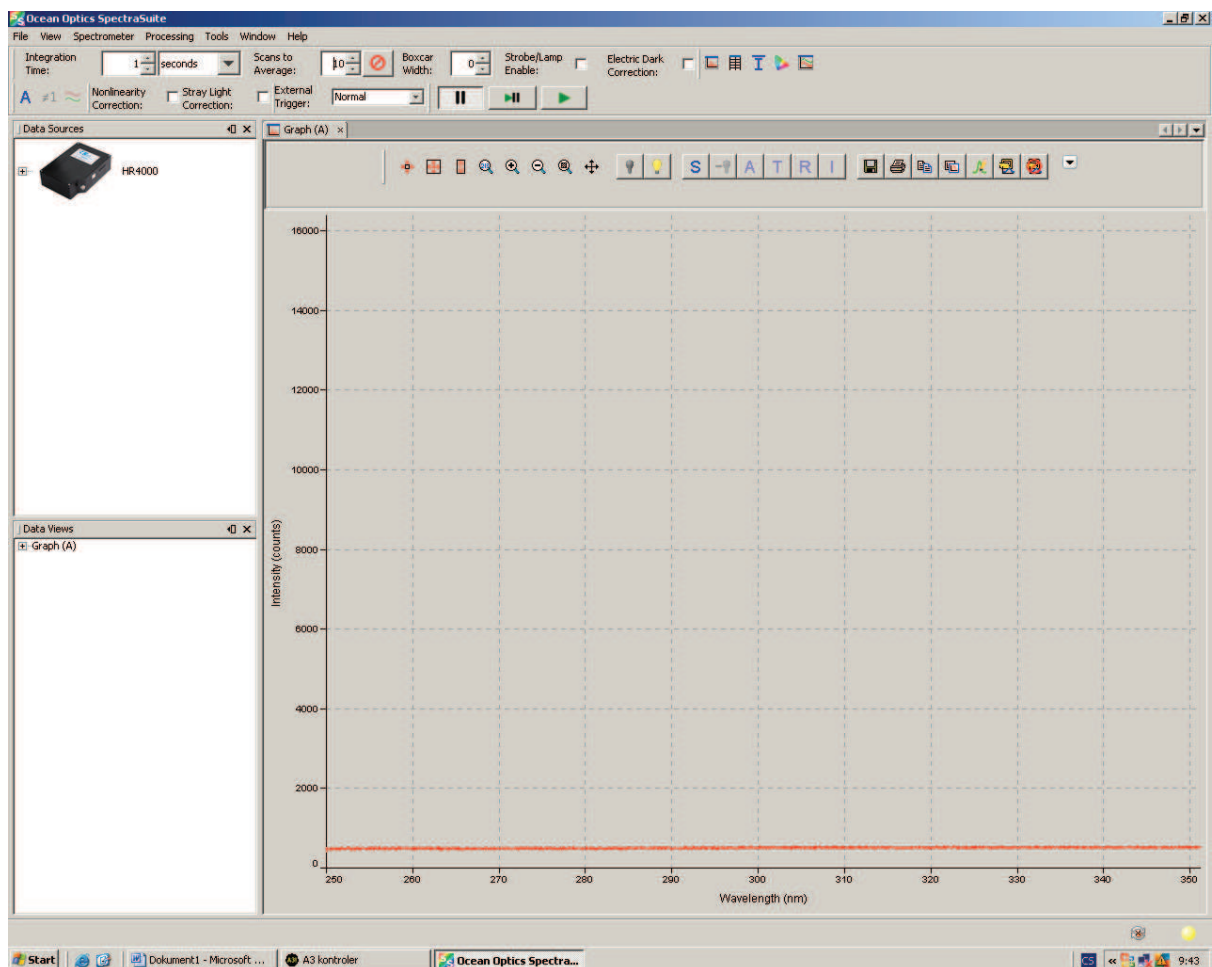
Obr. P1 Plazmochemická aparatura



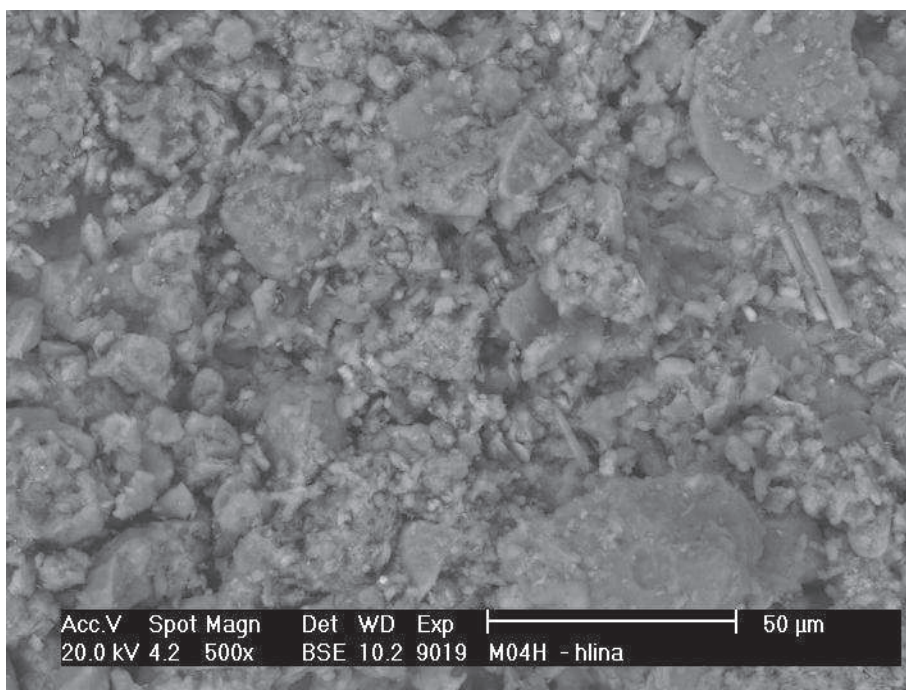
Obr. P2 Program A3 sloužící k ovládní experimentu



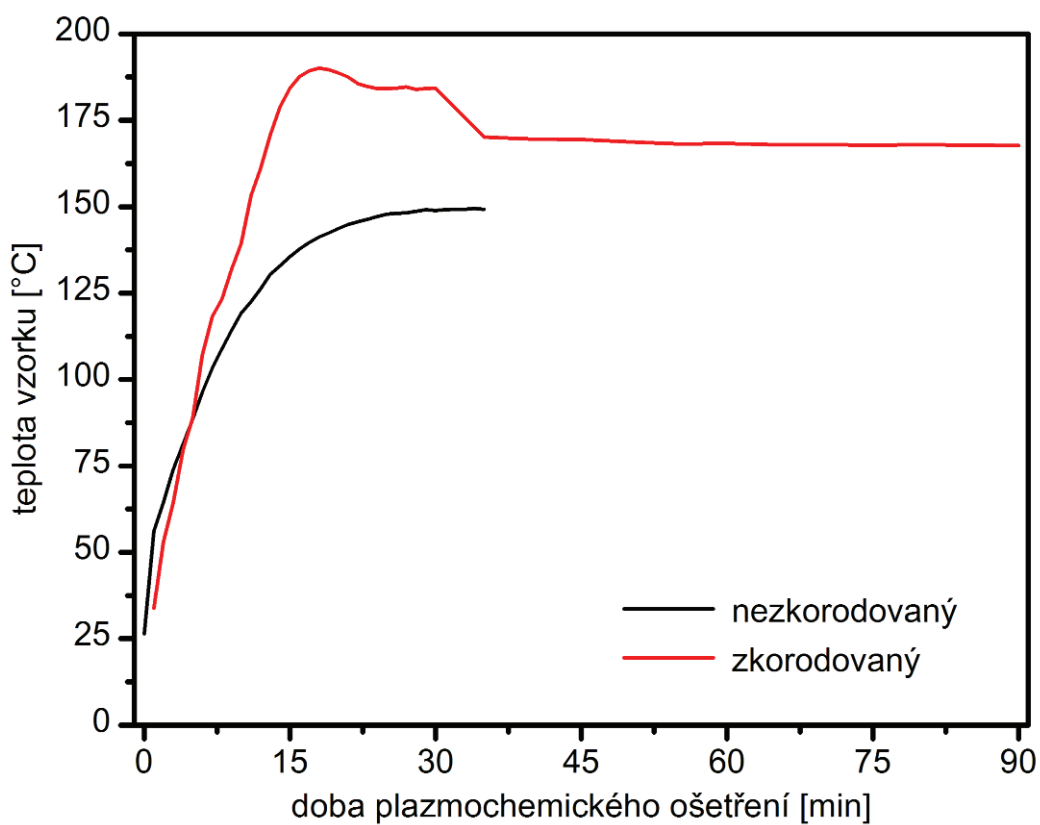
Obr. P3 Spektrometr Ocean Optics HR4000 [89]



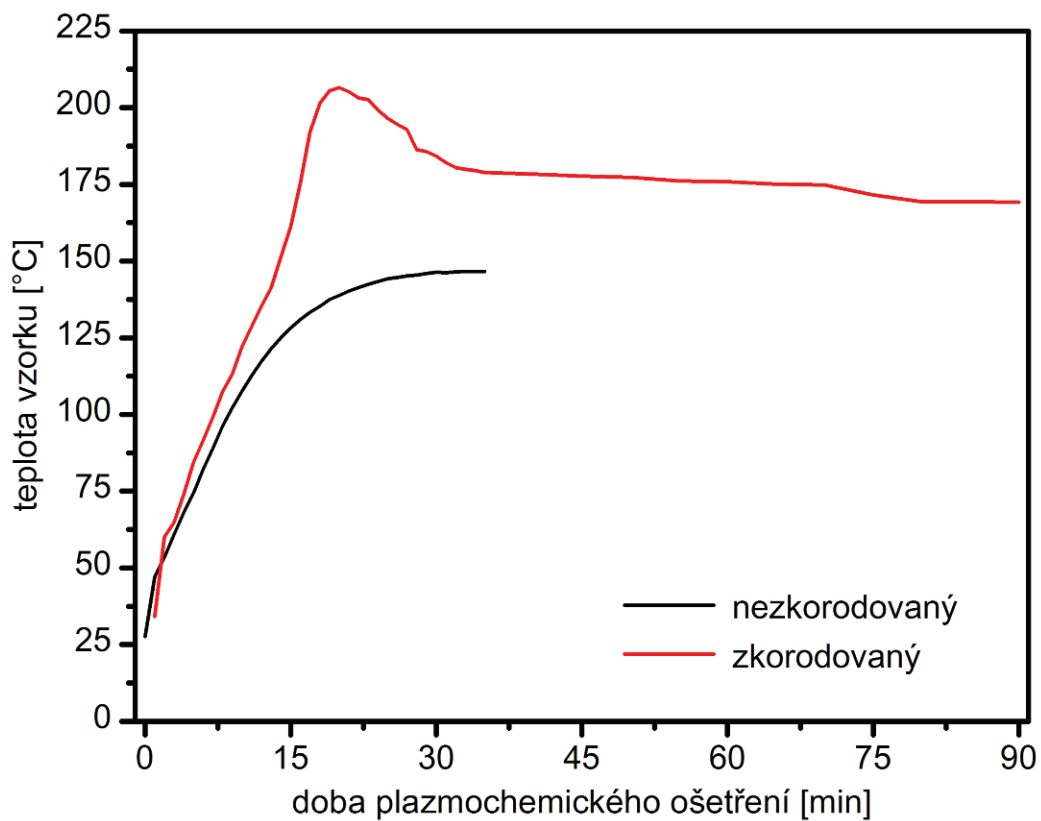
Obr. P4 Program Ocean Optics SpectraSuite spektrometru HR4000



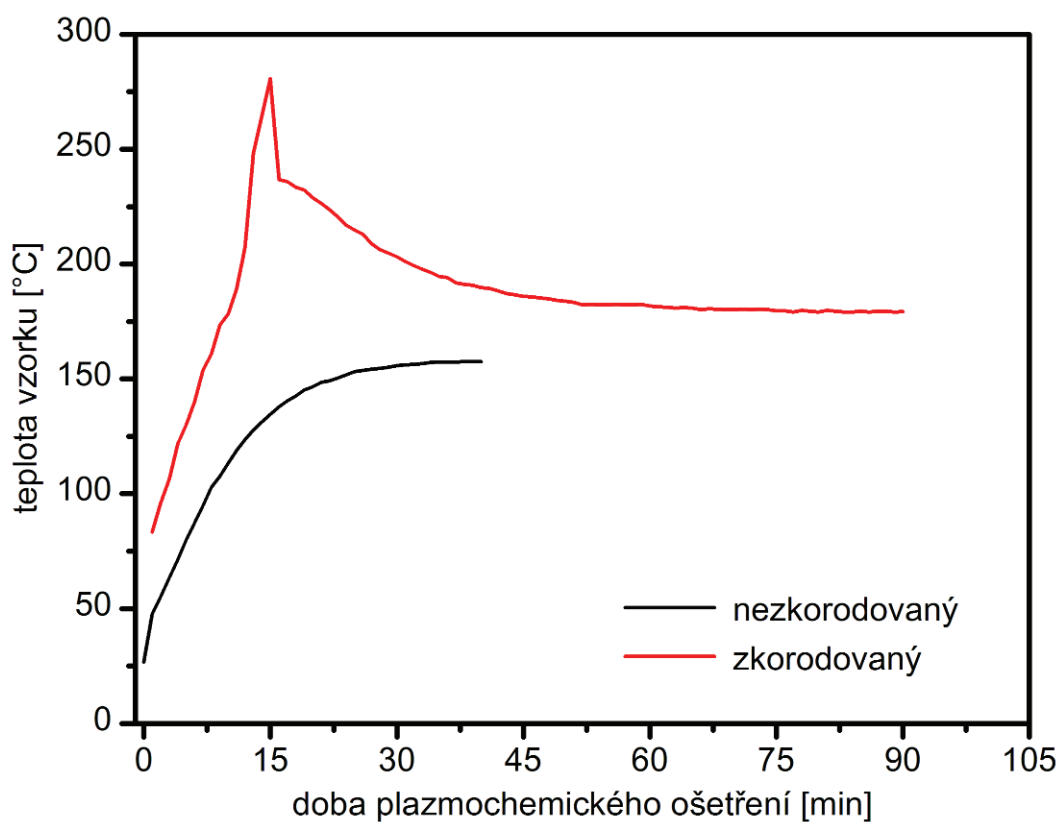
**Obr. P5** Ukázka SEM snímku – korozní vrstva vzorku z korozního prostředí hlíny



**Obr. P6** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 11 g

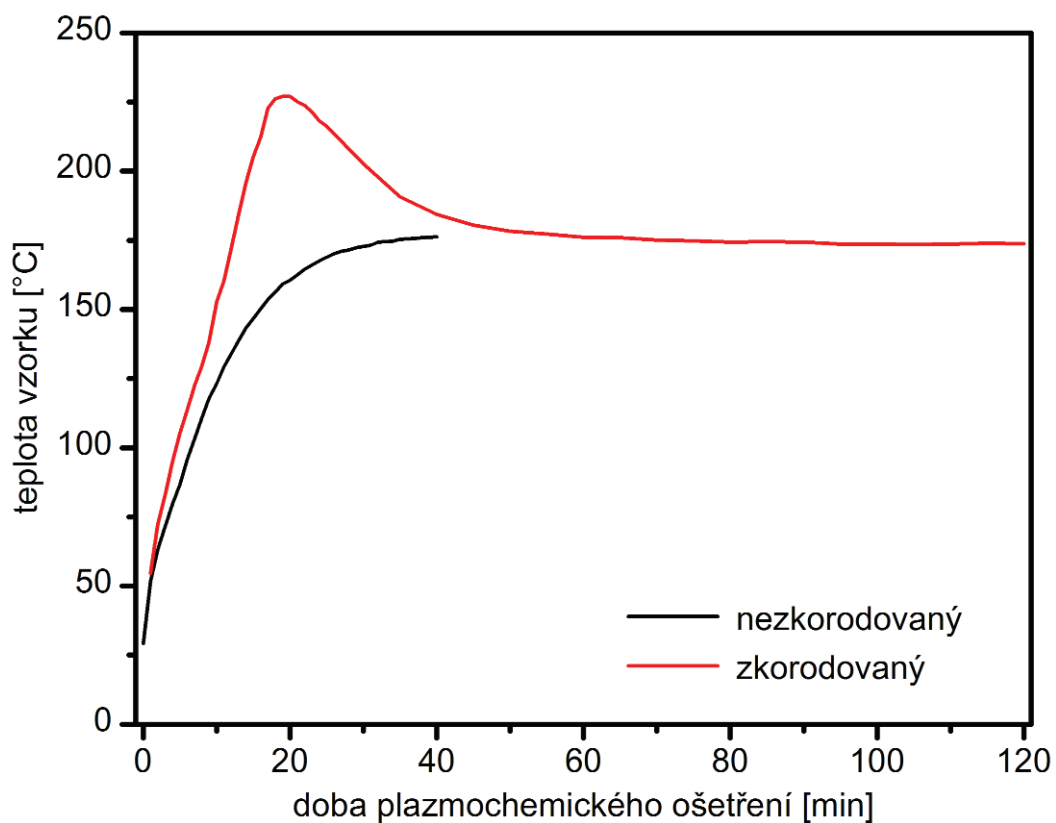


**Obr. P7** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 27 g

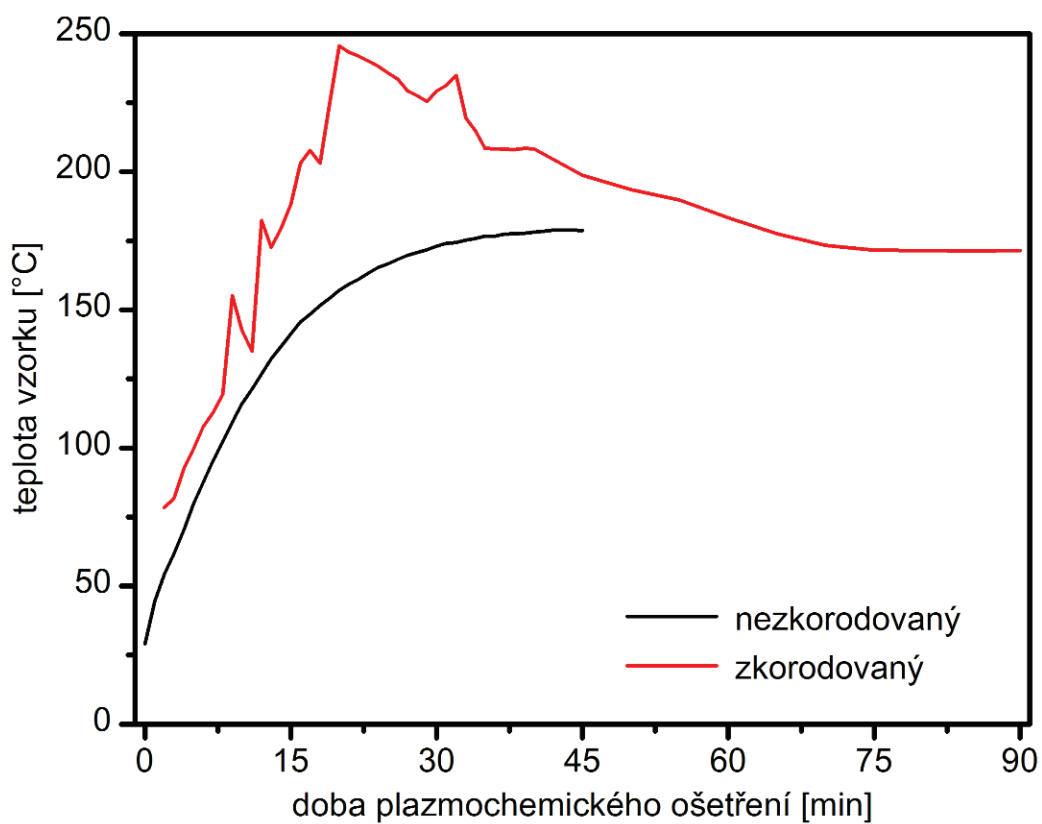


**Obr. P8** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 40 g

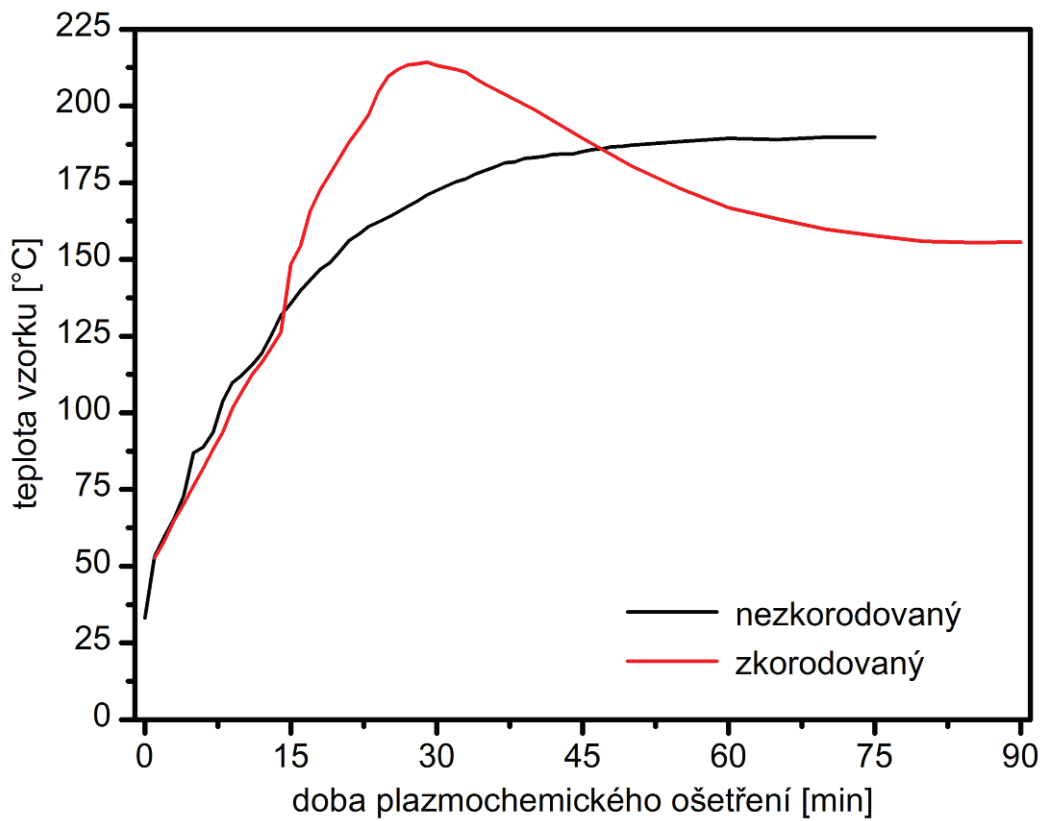




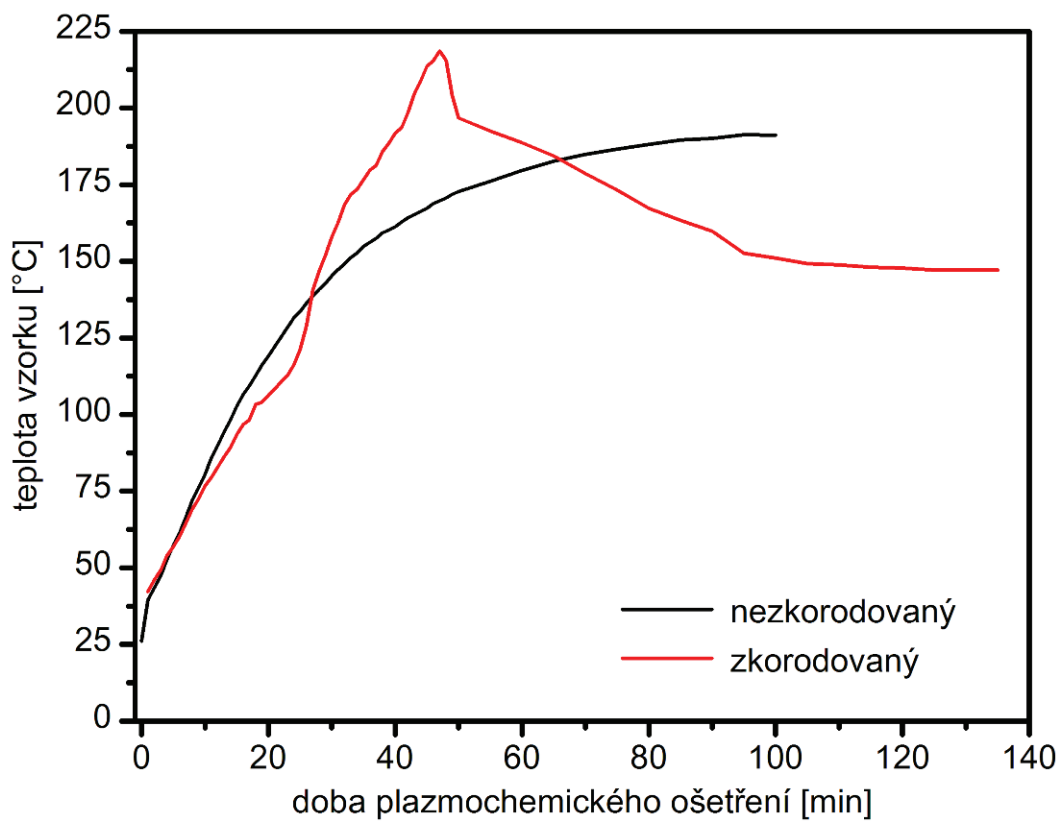
**Obr. P9** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 78 g



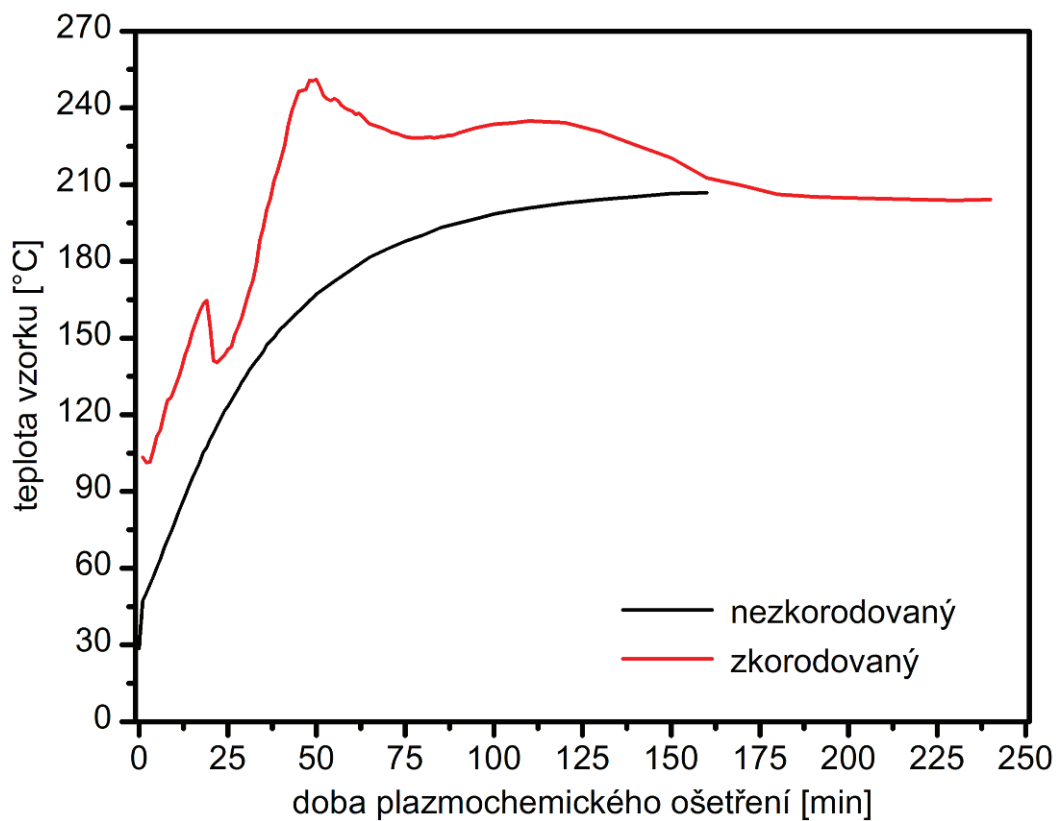
**Obr. P10** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 90 g



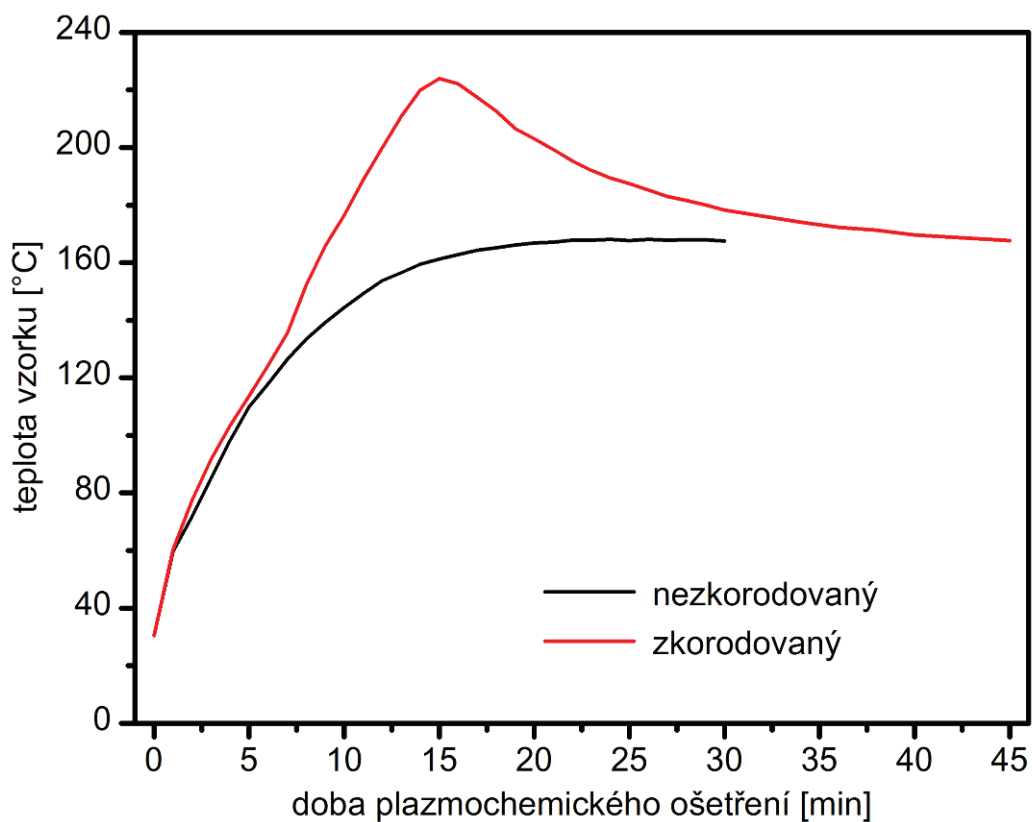
**Obr. P11** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 293 g



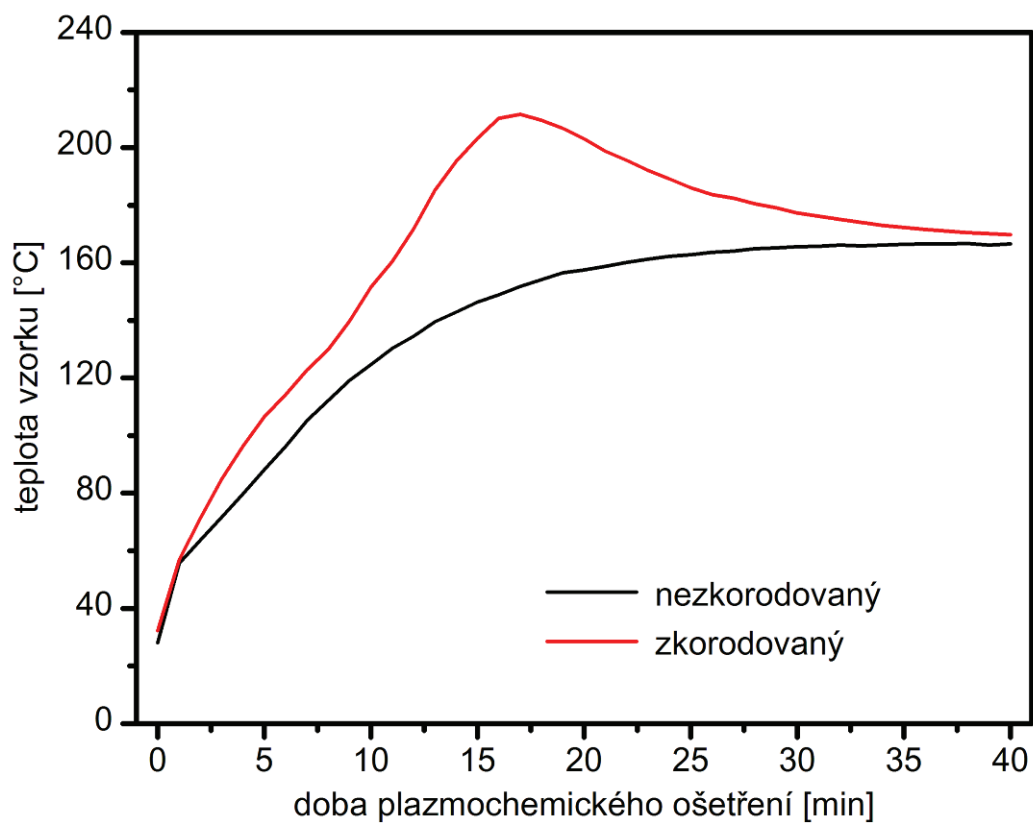
**Obr. P12** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 535 g



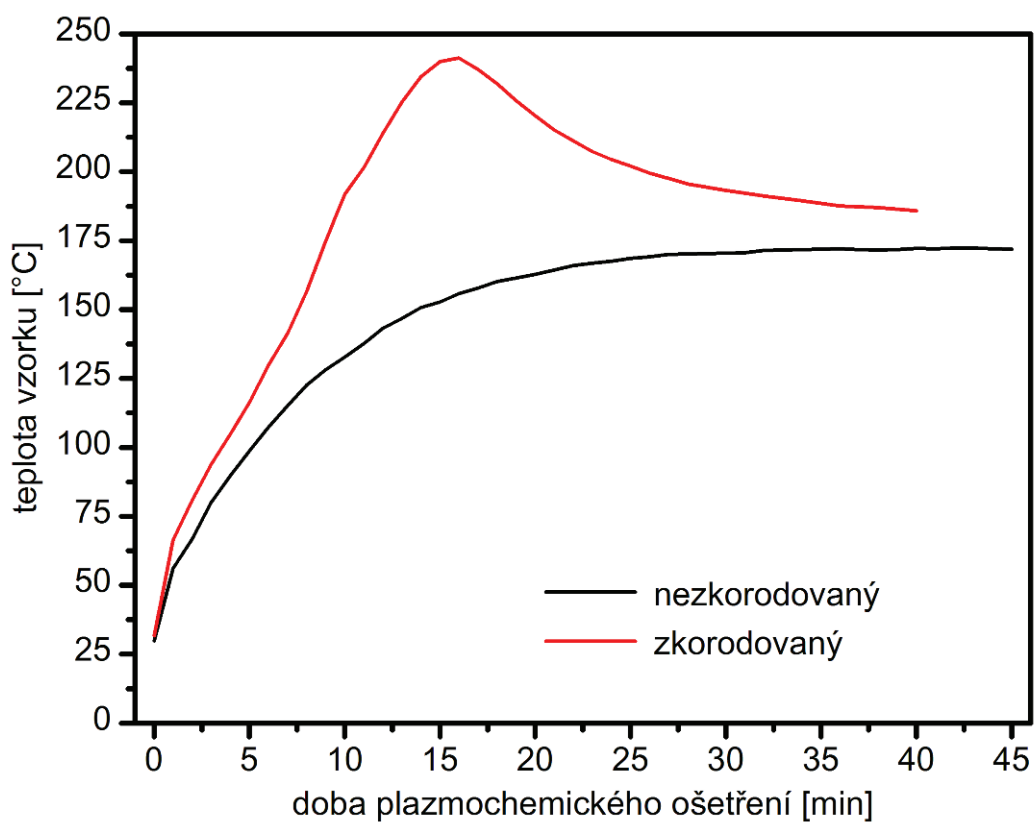
**Obr. P13** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 1046 g



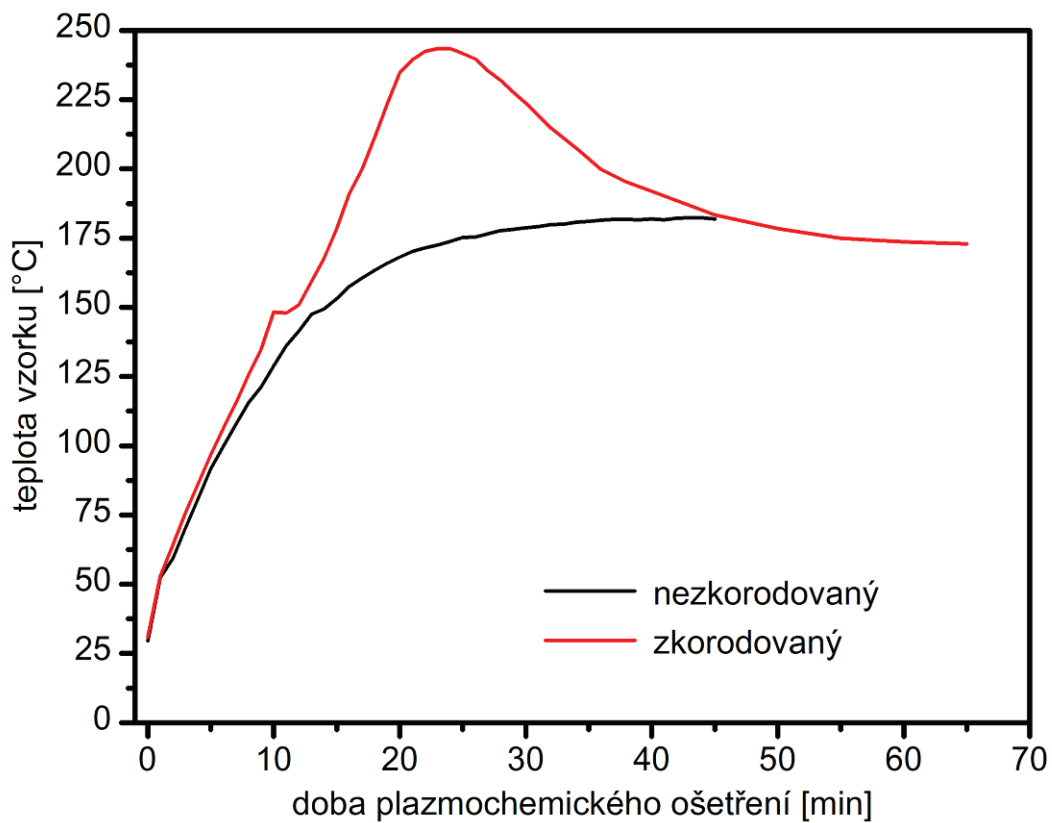
**Obr. P14** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 5 g



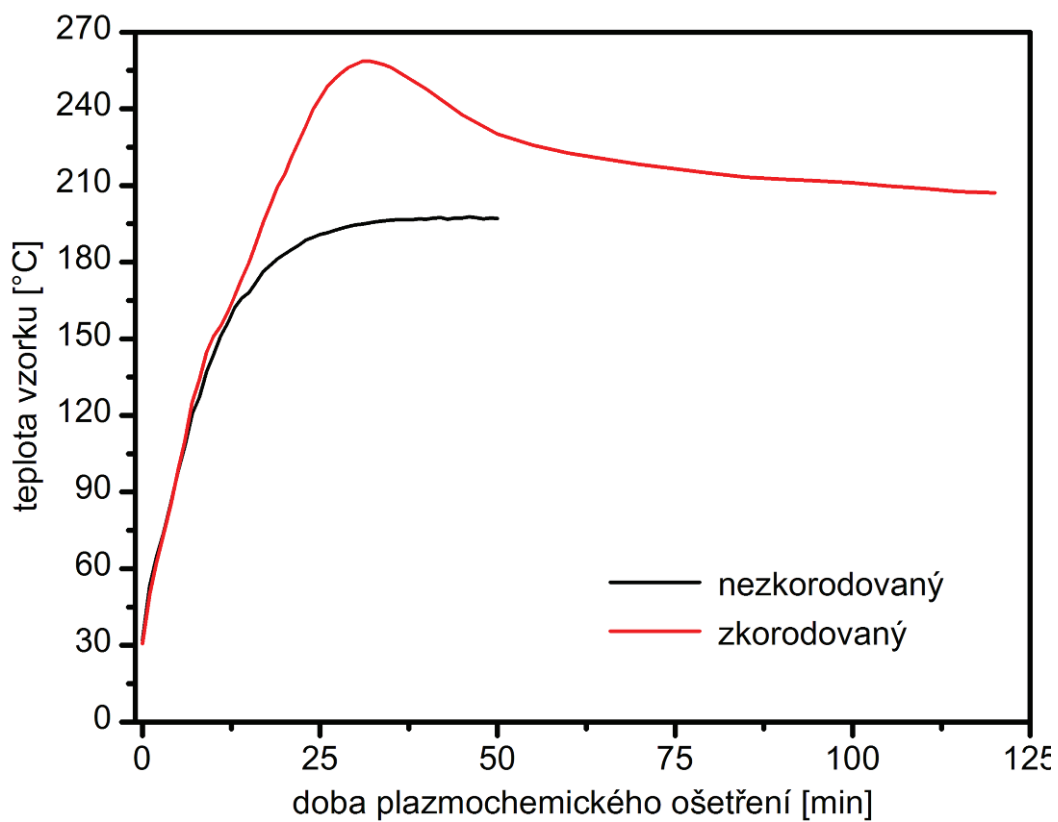
**Obr. P15** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 10 g



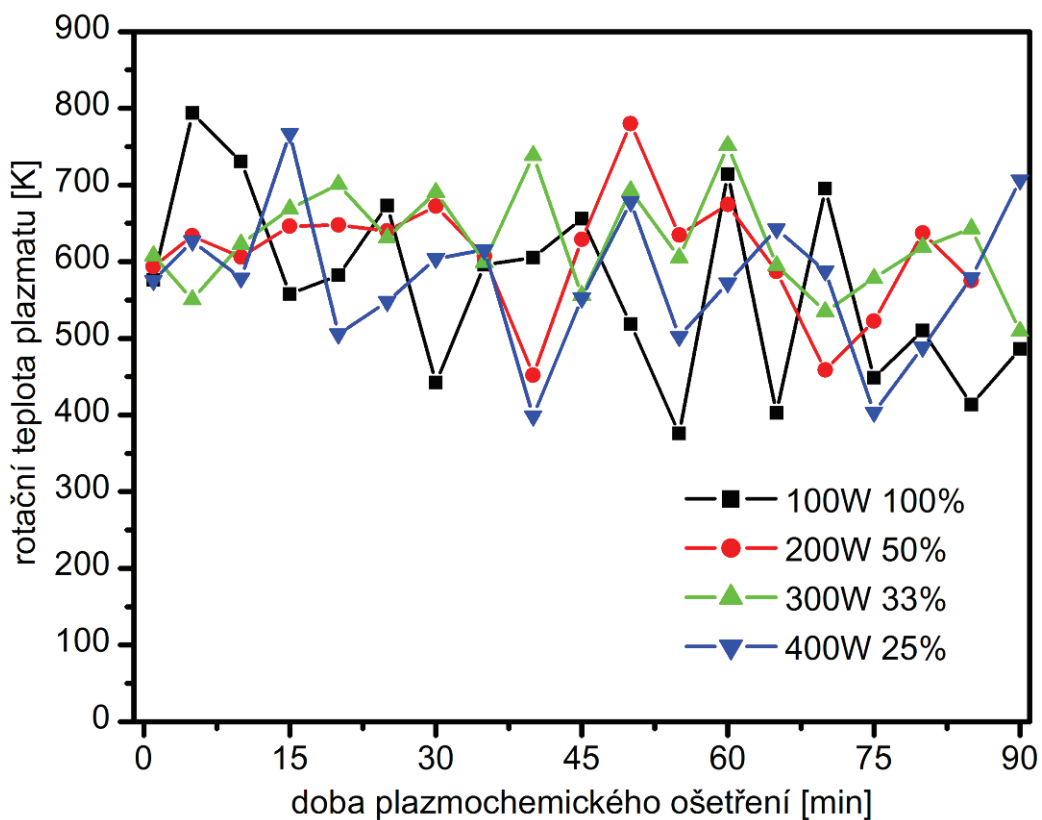
**Obr. P16** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 20 g



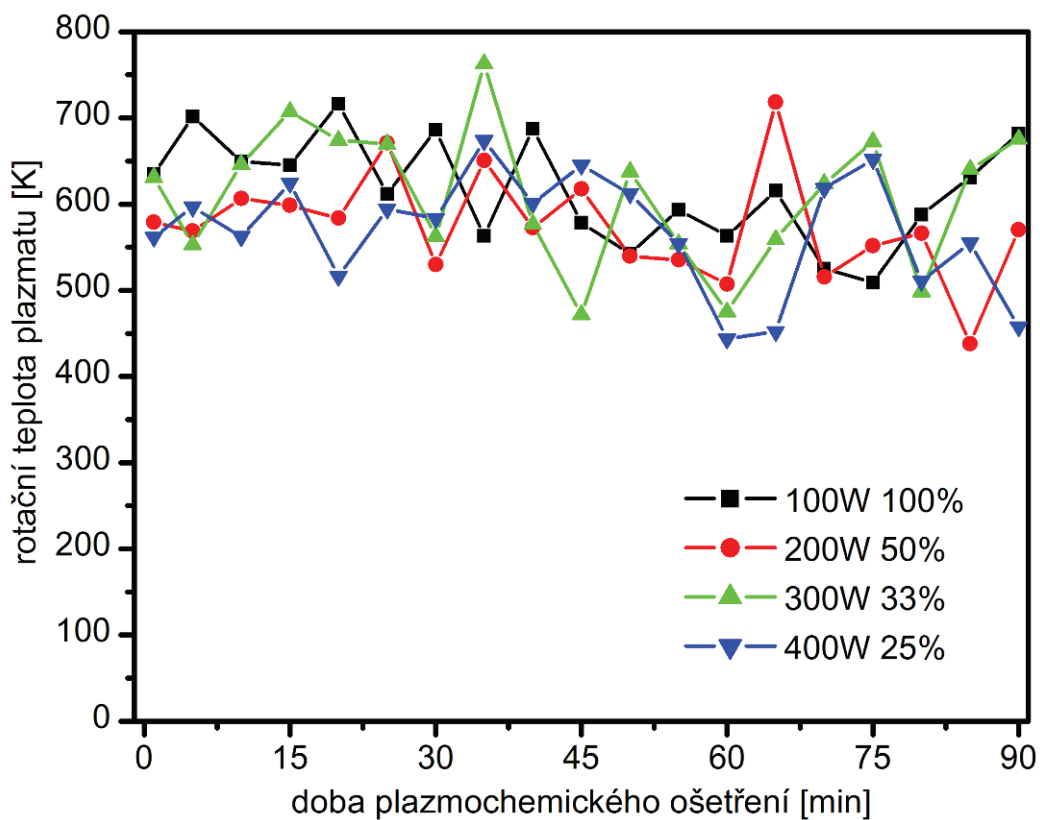
**Obr. P17** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 40 g



**Obr. P18** Průběh teploty nezkorodovaného a zkorodovaného vzorku o hmotnosti 80 g



**Obr. P19** Rotační teplota plazmatu vzorků z korozního prostředí kyseliny chlorovodíkové (kap. 4.3)



**Obr. P20** Rotační teplota plazmatu vzorků z korozního prostředí amoniaku (kap. 4.3)

## 9 PREZENTACE VÝSLEDKŮ DIZERTAČNÍ PRÁCE A SEZNAM PUBLIKACÍ

### **Konference konzervátorů-restaurátorů 2015**

Plzeň, 8. – 10. 9. 2015

Forma prezentace: poster

### **Chemistry & Life 2015**

Brno, 2. – 4. 9. 2015

Forma prezentace: poster

### **Chemie je život 2014**

Brno, 4. – 5. 12. 2014

Forma prezentace: přednáška

### **„Potential Application of Plasma and Nanomaterials 2014“**

Brno, 20. – 21. 5. 2014

Forma prezentace: přednáška (Plazmochemická redukce korozních vrstev)

### **EUROCORR 2013**

Estoril, Portugalsko, 1. – 5. 9. 2013

Forma prezentace: poster

### **Chemie je život 2012**

Brno, 7. 12. 2012

Forma prezentace: přednáška

### **EUROCORR 2012**

Istanbul, Turecko, 9. – 13. 9. 2012

Forma prezentace: poster

### **LETNÍ ŠKOLA VAKUOVÉ TECHNIKY**

Ústěck, 1. – 4. 9. 2015

Ledeč nad Sázavou, 26. – 29. 5. 2014

Jizerské hory, 21. – 24. 5. 2012

Škrdlovice, 13. – 16. 6. 2011

Forma prezentace: pasivní účast

### **PRAGOVAC (setkání uživatelů a výrobců vakuové techniky)**

Praha, 12. 11. 2014

Forma prezentace: pasivní účast

## PUBLIKACE V ODBORNÝCH ČASOPISECH

### 2015

FOJTÍKOVÁ, P., L. ŘÁDKOVÁ, D. JANOVA, F. KRČMA. Application of low-temperature low-pressure hydrogen plasma: treatment of artificially prepared corrosion layers. *Open Chemistry*. 2015, **13**(1): 362-368. ISSN: 2391- 5420 [IF 1,091 (2014)].

ŘÁDKOVÁ, L., P. FOJTÍKOVÁ, Z. KOZÁKOVÁ, F. KRČMA, V. SÁZAVSKÁ, A. KUJAWA. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low- Temperature Hydrogen RF Plasma. *Romanian Reports on Physics*. 2015, **67**(2): 586-599. ISSN: 1221-1451 [IF 1,517 (2014)].

### 2014

KRČMA, F., L. BLAHOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, W. G. GRAHAM, H. GROSSMANNOVÁ, L. HLOCHOVÁ, J. HORÁK, D. JANOVA, C. P. KELSEY, Z. KOZÁKOVÁ, V. MAZÁNKOVÁ, M. PROCHÁZKA, R. PŘIKRYL, L. ŘÁDKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, M. VAŠÍČEK, R. VEVERKOVÁ, M. ZMRZLÝ. Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects. *Journal of Physics: Conference Series*. 2014, **565**: 012012- 1 (012012-10 s.). DOI: 10.1088/1742-6596/565/1/012012. ISSN 1742-6596.

### 2010

SÁZAVSKÁ, V., F. KRČMA, N. ZEMÁNEK, L. ŘÁDKOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, M. ZMRZLÝ, D. JANOVA. Pulsed RF Low Pressure Hydrogen Plasma for Plasmachemical Corrosion Removal. *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*, 2010, **89**(1), s. 315-318. ISSN: 0373-3742.

## DALŠÍ PUBLIKACE (abstrakty a příspěvky na konferencích)

### 2015

ŘÁDKOVÁ, L. Plazmochemická redukce uměle vytvořených korozních vrstev mosazi. In *Forum pro konzervátory-restaurátory*, Brno: 2015, s. 152-152. ISSN: 1805-0050

FOJTÍKOVÁ P., L. ŘÁDKOVÁ, D. JANOVA, F. KRČMA. Application of Argon-Hydrogen Plasma as a Tool for the Corrosion Layers Removal In *Proceedings of EUROCORR 2015*. Graz: 2015, s. 1-8 / 18.

ŘÁDKOVÁ L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In *Proceeding of CESPC-6, 6<sup>th</sup> Central European Symposium on Plasma Chemistry*, Bressanone: 2015, s. 1-8.

ŘÁDKOVÁ L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In *CESPC-6, 6<sup>th</sup> Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstract*, Bressanone: 2015, s. 94-94. ISBN: 978-88-6938-045-7.



FOJTÍKOVÁ P., L. ŘÁDKOVÁ, D. JANOVA, F. KRČMA. Using of Argon-Hydrogen Plasma as a Tool for Removing of Corrosion Layers from Bronze Samples. In *Chemistry & Life 2015 - Book of Abstracts*, Brno: 2015, s. 176-176. ISBN 978-80-214-5228-2

ŘÁDKOVÁ L., P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, F. KRČMA. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. In *Chemistry & Life 2015 - Book of Abstracts*, Brno: 2015, s. 173-174. ISBN 978-80-214-5228-2

MAZÁNKOVÁ V., L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA, A. BRABLEC. Study of hydrogen/argon RF plasma used for brass corrosion removal. In *32<sup>nd</sup> International conference on Phenomena in Ionized Gases*. Iasi, 2015, PP.47-1 (PP.47-4 s.).

FOJTÍKOVÁ P., L. ŘÁDKOVÁ, D. JANOVA, F. KRČMA. Removal of Corrosion Layers Using the Reducing Effect of Low-Temperature Low-Pressure H<sub>2</sub>-Ar Plasma. In *Proceedings of 7<sup>th</sup> Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials & 8<sup>th</sup> International Conference on Plasma Nano Technology and Science*. Nagoya, A4-P-06-01 (A4-P-06-05 s.).

## 2014

FOJTÍKOVÁ, P., L. ŘÁDKOVÁ, F. KRČMA a F. MIKA. Corrosion Layers Treatment in Low Temperature Low Pressure Hydrogen Plasma. In: *Proceedings of 9th International Conference on Plasma Assisted Technologies*. St. Petersburg, 2014, s. 50-52.

ŘÁDKOVÁ, L., F. KRČMA, P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, D. JANOVA. Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/ Argon Plasma. In *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2014, s. 402-407. ISBN: 978-80-214-5078-3.

ŘÁDKOVÁ, L., F. KRČMA, P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, D. JANOVA. Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/ Argon Plasma. *Studentská odborná konference Chemie je život, Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2014, s. 91-91. ISBN: 978-80-214-5077-6.

KRČMA, F., V. MAZÁNKOVÁ, L. ŘÁDKOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, L. HLOCHOVÁ, M. VAŠÍČEK, Z. KOZÁKOVÁ, R. PŘIKRYL, M. PROCHÁZKA, L. BLAHOVÁ, J. HORÁK, D. JANOVA. Application of Low Temperature Plasmas for Restoration/ Conservation of Archaeological Objects. *Book of Contributed Papers of 27<sup>th</sup> Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases*. Belgrade: 2014, s. 252-252. ISBN: 978-86-7762-600-6.

## 2013

FOJTÍKOVÁ, P., L. ŘÁDKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Influence of the Sandy Incrustations on the Plasma Chemical Corrosion Removal from Bronze. In *19<sup>th</sup> Symposium on Application of Plasma Processes, Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Book of Contributed Papers*. Bratislava: 2013, s. 155-159. ISBN: 978-80-8147-004-2.

FOJTÍKOVÁ, P., **L. ŘÁDKOVÁ**, F. KRČMA. Application of Low-Temperature Low-Pressure Hydrogen Plasma: Treatment of Artificially Prepared Corrosion Layers. *5<sup>th</sup> Central European Symposium on Plasma Chemistry – Book of Abstracts*. Budapest: 2013, s. 166-166. ISBN: 978-615-5270-04-8.

**ŘÁDKOVÁ, L.**, P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Model Corrosion Layers Using Low-Pressure Low- Temperature Hydrogen Plasma. In *Proceedings of EUROCORR 2013*. Estoril: 2013, s. 1-5.

**ŘÁDKOVÁ, L.**, P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Model Corrosion Layers Using Low-Pressure Low- Temperature Hydrogen Plasma. *EUROCORR 2013 - Book of Abstracts*. Estoril: 2013, s. 1317-1317.

KRČMA, F., **L. ŘÁDKOVÁ**, P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, A. KUJAWA. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low-Pressure Low- Temperature Hydrogen RF Plasma. *International Conference on Plasma Physics and Applications – Book of abstracts*. Bucharest: 2013, s. 115-115. ISSN: 2344-0481.

## 2012

KRČMA, F., V. MAZÁNKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, **L. ŘÁDKOVÁ**. Plasmachemical Removal of Corrosion Layers from Brass. In *Europhysics Conference Abstracts*. Lisbon: EPS, 2012, s. P2.3. 31 (P2.3.32 s.). ISBN: 2-914771-74-6.

KRČMA, F., V. SÁZAVSKÁ, P. FOJTÍKOVÁ, **L. ŘÁDKOVÁ**, A. KUJAWA, R. PŘIKRYL, M. PROCHÁZKA, R. BALAŠTÍKOVÁ, P. MENČÍK, L. BLAHOVÁ, J. HORÁK, M. ZMRZLÝ, D. JANOVÁ. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *SPIG26 - Contributed Papers & Abstracts of Invited Lectures and Progress Reports*. Beograd: 2012, s. 1-4. ISBN: 978-86-7031-242-5.

KRČMA, F., V. SÁZAVSKÁ, P. FOJTÍKOVÁ, **L. ŘÁDKOVÁ**, A. KUJAWA, R. PŘIKRYL, M. PROCHÁZKA, R. BALAŠTÍKOVÁ, P. MENČÍK, L. BLAHOVÁ, J. HORÁK, M. ZMRZLÝ, D. JANOVÁ. Application of Low Temperature Plasmas for the Treatment of Ancient Archaeological Objects. In *VII Conference Plasma Physics and Plasma Technology - Contributed papers*. Minsk: 2012, s. 561-564. ISBN: 978-985-7055-01-2.

SÁZAVSKÁ, V., F. KRČMA, **L. ŘÁDKOVÁ**, P. FOJTÍKOVÁ. Heating of Metal Archaeological Artefacts during Low- Pressure Plasma Treatment. In *Proceedings of EUROCORR 2012*. Istanbul: 2012, s. 1224-1228.

SÁZAVSKÁ, V., F. KRČMA, **L. ŘÁDKOVÁ**, P. FOJTÍKOVÁ. Heating of Metal Archaeological Artefacts during Low- Pressure Plasma Treatment. *EUROCORR 2012 - Book of abstracts*. Istanbul: 2012, s. 589-589.

**ŘÁDKOVÁ, L.**, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma. In *Proceedings of EUROCORR 2012*. Istanbul: 2012, s. 1265-1270.

**ŘÁDKOVÁ, L.**, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma. *EUROCORR 2012 - Book of Abstracts*. Istanbul: 2012, s. 591-591.

SÁZAVSKÁ, V., F. KRČMA, M. PROCHÁZKA, **L. ŘÁDKOVÁ**, P. FOJTÍKOVÁ, R. BALAŠTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL. Plasmachemical Conservation of Corroded Metallic Objects. 5 *IWSSPP - Book of Abstracts*. Sofia: 2012, s. 1 (1 s.).

FOJTÍKOVÁ, P., **L. ŘÁDKOVÁ**, F. MIKA, F. KRČMA. Hydrogen Plasma Treatment of Model Corrosion Layers on Bronze. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012, s. 288-292. ISBN: 978-80-214-4644-1.

FOJTÍKOVÁ, P., **L. ŘÁDKOVÁ**, F. MIKA, F. KRČMA. Hydrogen Plasma Treatment of Model Corrosion Layers on Bronze. In *Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2012, s. 100-100. ISBN: 978-80-214-4545-8.

**ŘÁDKOVÁ, L.**, P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma: Effects of Various Mean Powers of Plasma Discharge. In *Studentská odborná konference Chemie je život 2012, Sborník příspěvků*. Brno: FCH VUT, 2012, s. 415-420. ISBN: 978-80-214-4644-1.

**ŘÁDKOVÁ, L.**, P. FOJTÍKOVÁ, V. SÁZAVSKÁ, F. KRČMA. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma: Effects of Various Mean Powers of Plasma Discharge. In *Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2012, s. 122-122. ISBN: 978-80-214-4545-8.

MAZÁNKOVÁ, V., V. SÁZAVSKÁ, **L. ŘÁDKOVÁ**, F. KRČMA. Plasmachemical Reduction of Brass Corrosion Layers. *Symposium on Plasma Physics and Technology*. Praha: 2012, s. 154-154. ISSN: 1805-7594.

## 2011

SÁZAVSKÁ, V., **L. ŘÁDKOVÁ**, F. KRČMA, M. ZMRZLÝ, R. PŘIKRYL, M. ZÁHORAN. Plasma Treatment of Corrosion Layers from Brass. In *Book of Contributed Papers: 18<sup>th</sup> Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Plasmas as a Planetary Atmospheres Mimics*. Bratislava: 2011, s. 266-270. ISBN: 978-80-89186-77-8.

MAZÁNKOVÁ, V., F. KRČMA, V. SÁZAVSKÁ, **L. ŘÁDKOVÁ**. Monitoring of temperature conditions during plasma treatment of corrosion removal. *FLTPD IX Book of Abstracts*. Greifswald: 2011, s. 100 ( s.)

## 2010

KRČMA, F., V. SÁZAVSKÁ, N. ZEMÁNEK, R. PŘIKRYL, **L. ŘÁDKOVÁ**, P. FOJTÍKOVÁ, D. JANOVÁ, O. KOZÁK, J. SLÁMOVÁ. RF Pulsed Discharge for the Metallic Corrosion Removal. In *Plasma for Environmental Applications*. Sofia: St. Kliment Ochridsky University, 2010, s. 39-42. ISBN: 978-954-9401-41-7.

**2009**

KRČMA, F., V. SÁZAVSKÁ, N. ZEMÁNEK, L. ŘÁDKOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, R. PŘIKRYL, O. KOZÁK, D. JANOVA, J. SLÁMOVÁ. Reduction of Corrosion Layers in Low Temperature Plasma. In *Proceedings of XVIIIth Symposium on Physics of Switching Arc*. Brno: FEKT VUT, 2009, s. 60-69. ISBN: 978-80-214-3793-7.