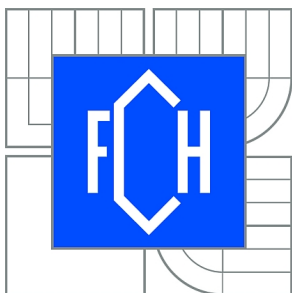




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA MODELOVÝCH KOROZNÍCH VRSTEV NA ŽELEZE A JEJICH PLAZMOCHEMICKÁ REDUKCE.

PREPARATION AND PLASMACHEMICAL REDUCTION OF MODEL CORROSION LAYERS ON
IRON.

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. VĚRA SÁZAVSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. RNDr. FRANTIŠEK KRČMA, Ph.D.

BRNO 2013



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

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0072/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student(ka):	Ing. Věra Sázavská	
Studijní program:	Fyzikální chemie (P1404)	
Studijní obor:	Fyzikální chemie (1404V001)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Příprava modelových korozních vrstev na železe a jejich plazmochemická redukce.

Zadání dizertační práce:

Dizertační práce se zaměřuje na plazmochemické odbourávání korozních produktů na železe. Cílem je studium vlivu podmínek vodíkového výboje na proces redukce a stanovení optimálních podmínek pro konkrétní korozní produkty. Výsledky této práce by měly pomoci k optimalizaci této metody 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 železe.
3. Seznamte se s principem generace nízkotlakého radiofrekvenčního vodíkového plazmatu a s jeho diagnostikou, zejména s optickou emisní spektrometrií.
4. Prostudujte vlivy podmínek výboje na redukci korozních vrstev (aplikovaný výkon, střída, teplota).
5. Na základě materiálových analýz vyberte optimální podmínky plazmochemického procesu.

Termín odevzdání dizertační práce: 31.3.2013

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

Ing. Věra Sázavská
Student(ka)

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

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.2.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Plazmochemická redukce korozních vrstev na kovech využívá redukčních účinků radiofrekvenčního vodíkového nízkotlakého plazmatu při ošetřování kovových archeologických nálezů. Vlivem plazmochemické redukce se inkrustační vrstvy vzniklé na kovech stávají křehčí a poréznější. Dochází k přeměně struktury a složení korozních vrstev předmětů. Díky tomu dochází k snadnějšímu mechanickému odstranění inkrustačních vrstev, a tedy odpadá hrubé a zdlouhavé, pro materiál mnohdy nebezpečné odstraňování svrchních korozních krust (např. pomocí pískování). Po redukci je možné snadno odkrýt oblasti původního povrchu předmětu a přitom zachovat i nejjemnější detaily reliéfu a zdobení, stejně jako stopy po nástrojích použitých při jejich výrobě, pokud samozřejmě nebyly nenávratně zničeny korozí. To má značný význam při odhalování starých technologických postupů výroby kovových předmětů. Pomocí plazmatu lze lehce proniknout i do dutin předmětů a u mechanických součástí tak může dojít až k obnovení funkčnosti. Také dochází k částečnému odstranění stimulatorů koroze, tedy hlavně chloridů, které jsou strůjci následné koroze.

Každý archeologický předmět je originál, pokud se na historii nějakého předmětu díváme pouze z hlediska korozního prostředí, tak tento předmět byl po nějakou dobu vystaven atmosféře. Poté byl nejčastěji uložen do hrobu nebo se jiným způsobem dostal do půdy, případně do moře. Tedy každý artefakt byl vystaven jinému koroznímu namáhání (vlhkost, složení korozního prostředí apod.). Není tedy jednoduché zvolit univerzální způsob ošetření těchto předmětů.

Optimalizace metody pro základní kovy lze řešit s využitím modelových vzorků (identický materiál i koroze) a porovnávat výsledky v závislosti na podmínkách opracování. Nejčastěji jsou archeologické předměty vyrobeny ze železa a běžnými korozními produkty na železe jsou akaganeit, rokhnit, szomolnokit. Tyto tři korozní produkty jsme vytvořili na modelových vzorcích a podrobili jsme je plazmochemické redukci. Experiment jsme prováděli v reaktoru z křemenného skla s vnějšími elektrodami. Radiofrekvenční kapacitně vázané plazma o výkonu 100 až 400 W bylo buzeno v kontinuálním i pulzním režimu (střída 75 %, 50 % a 25 %). Výboj byl vytvořen v čistém vodíku za sníženého tlaku 150 až 200 Pa. Teplota vzorku byla sledována termosondou v průběhu celého procesu a nepřesáhla 200 °C, což je hodnota udávaná konzervátory jako limitní. Při vyšších teplotách může v některých případech docházet k metalografickým změnám uvnitř kovu, což je u archeologických předmětů velmi nežádoucí.

Proces plazmochemické redukce jsme monitorovali pomocí optické emisní spektrometrie. Zaměřili jsme se na sledování v plazmatu vznikajících OH radikálů, které jsou pro tento proces charakteristické. Každý korozní produkt má jiný průběh vznikajících OH radikálů, což úzce souvisí s odbouráváním korozních produktů. Korozní vrstvy jsme analyzovali před a po plazmochemické redukci metodou SEM-EDX. Zjistili jsme, že plazmochemická redukce není příliš vhodná pro korozní produkt szomolnokit, který se odbourával obtížně a jen za vysokých výkonů. Avšak velmi dobrých výsledků tato metoda dosahuje u korozních produktů jako je rokhnit a akaganeit.

KLÍČOVÁ SLOVA

Opracování v plazmatu, odstraňování koroze, vodíkové plazma, koroze železa, optická emisní spektroskopie.

ABSTRACT

The plasmachemical removal process of corrosion layers is based on a reduction effect of RF hydrogen low-pressure plasma, and it is used for archaeological objects. Incrustation layers on artifact surface become brittle and porous due to plasma processing. The structure and composition of corrosion layers is changed. Therefore, it is much easier to recover the original surface of the plasma treated artifacts in contrary to those treated by conventional ways. Moreover, we can save time on invasive and thus dangerous mechanical removal of corrosion layers as for example sanding is. After plasma treatment, we can observe fine details of the original surface and memory of tools used during its manufacturing. These details are important information on the origin and manufacturing methods of the artifacts. The plasma reduction process leads to the removal of impurities from cavities as well, and a function of mechanical components of archaeological object can be restored. Moreover, chlorides can be easily removed from the corrosion layers and thus any significant post-corrosion is protected.

Each archaeological object is original and it has its own “corrosion history”. First, the object had been exposed to the atmosphere for a long time. Then, it had been often placed in a tomb or grave or it otherwise got into the soil or sea. Thus, each archaeological object was exposed to different corrosion stress (humidity, composition of corrosive environment, etc.). Due to these facts, any universal way of a corroded object treatment is very difficult or even impossible to propose.

In this work, the problem was solved using model samples of common metals which were treated at various plasma treatment conditions. Archaeological objects made of iron are the most common artifacts, and the typical corrosion products on iron are akaganeite, rokuhnite, and szomolnokite. These three corrosion products were created on the model samples in laboratory and then, the plasmachemical reduction was applied for their removal.

The experiment was done in a Quartz cylindrical reactor with capacitive coupled RF plasma created using outer electrodes. We used discharge power from 100 W to 400 W in a continuous or pulsed regime (duty cycle of 75 %, 50 % and 25 %). Flowing plasma was created in pure hydrogen at pressure of 150–200 Pa. Sample temperature was monitored by a thermocouple, and it did not exceed 200°C during all these experiments. This temperature is regarded as a limit temperature for metallographic changes of archaeological iron. Higher temperature can cause destruction of archaeological iron objects.

The optical emission spectroscopy of OH radical was used for the process monitoring. We focused on the monitoring of OH-radicals generated in the plasma, which are characteristic species formed by this process. Each corrosion product has a different time evaluation of generated OH-radicals, which is closely related to the degradation of a given corrosion product. Corrosion layers were analyzed before and after the plasmachemical reduction by SEM-EDX. We have found that the plasmachemical reduction is not very suitable for the szomolnokite corrosion product, which is degraded with difficulty and at high applied powers, only. However, very good removal efficiency was obtained for the rokuhnite and akaganeite corrosion.

KEYWORDS

Plasma treatment, corrosion removal, hydrogen plasma, iron corrosion, optical emission spectroscopy.

SÁZAVSKÁ, V. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na kovech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 103s. Vedoucí disertační práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

PODĚKOVÁNÍ

Na tomhle místě bych chtěla především poděkovat za finanční podporu Programu aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity č. DF11P01OVV004. Dále vedoucímu své disertační práce doc. RNDr. Františku Krčmovi Ph.D. za vedení a ochotnou spolupráci při řešení problémů. Ing. Martinu Zmrzlému, Ph.D., Ing. Drahomíře Janové a Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. za praktické rady a zkušenosti v dané problematice.

OBSAH

1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY	10
2. VÝBĚR VHODNÉHO MATERIÁLU	12
2.1 Složení vybraného materiálu	12
2.2 Korozní odolnost materiálu	15
3. PŘÍPRAVA VZORKŮ	16
3.1 Kritéria pro výběr korozního prostředí	16
3.1.1 Rozdělení koroze	17
3.1.1.1 Elektrochemická koroze	18
3.1.1.2 Rovnoměrná koroze	19
3.1.1.3 Atmosférická koroze	20
3.1.1.4 Půdní koroze	21
3.2 Sady vzorků	23
3.2.1 Test délky korozního působení	24
3.3 Korodování v kyselině chlorovodíkové	29
3.4 Korodování v kyselině dusičné	31
3.5 Korodování v kyselině sírové	33
3.6 Příprava korozní krusty s pískem	34
4. APLIKACE PLAZMATU	36
4.1 Základní vlastnosti plazmatu	36
4.1.1 Stupeň ionizace	36
4.1.2 Elektrická vodivost plazmatu	36
4.2 Vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma	37
4.3 Izotermické a neizotermické plazma	37
4.4 Reakce v plazmatu	38
4.5 Generování plazmatu	39
5. EXPERIMENÍ USPOŘÁDÁNÍ	40
6. PLAZMOCHEMICKÁ REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV	41
7. DIAGNOSTIKA PLAZMATU	43
7.1 Optická emisní spektroskopie během redukce	43
7.2 Průběh plazmochemické redukce chloridvé korozní vrstvy	45
7.3 Průběh plazmochemické redukce akaganeitu	53
7.4 Průběh plazmochemické redukce síranové korozní vrstvy	58
7.5 Průběh plazmochemické redukce inkrustační vrstvy	64
7.6 Rotační teplota	66
8. TEPLOTA VZORKU V PRŮBĚHU REDUKCE	68
8.1 Porovnání teploty vzorku s rotační teplotou	72
9. VYHODNOCENÍ ÚČINKŮ REDUKCE	74
9.1 Elektronová mikroanalýza	74
9.2 Vyhodnocení účinků redukce pomocí elektronové mikroanalýzy	75
9.2.1 Vyhodnocení účinků redukce chloridové korozní vrstvy	75
9.2.2 Vyhodnocení účinků redukce akaganeitu	80
9.2.2 Vyhodnocení účinků redukce síranu	84
10. ZÁVĚR	90

11. LITERATURA	93
12. OBRAZOVÁ DOKUMENTACE	97
13. PUBLIKACE	102
2013	102
2012	102
2011	102
2010	103
2009	103

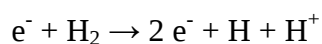
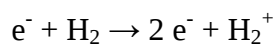
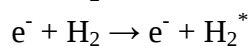
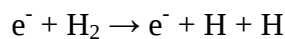
1. ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Široký výzkum v oboru plazmochemického povlakování ukázal jako vedlejší výsledek, že je možné plazmochemicky redukovat korozní vrstvy na kovových materiálech. Takto vzniklo další velmi zajímavé využití reakcí probíhajících v jedinečném prostředí plazmatu [1]. Z historického hlediska jako první, kdo aplikovali tuto metodu pro úpravu archeologických a muzejních předmětů, byla skupina kolem Danielse. Jednalo se o redukcí korozních sloučenin stříbra [2, 3]. Plazmochemické ošetření archeologických železných artefaktů vyvinul profesor S. Vepřek na universitě v Zürichu během osmdesátých let minulého století [4, 5]. Našlo své uplatnění v dnešní muzeologické a restaurátorské činnosti při ošetřování starých, ve většině případů i unikátních historických kovových předmětů. Metodu využívá či využívalo například Středočeské muzeum v Roztokách u Prahy, Technické muzeum v Brně, Swiss National Musseum [6].

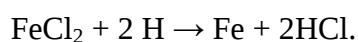
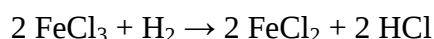
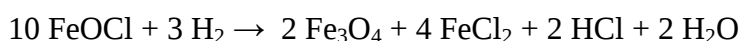
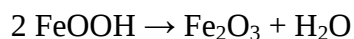
Klasická konzervátorská metoda bez použití plazmatu probíhá v následujících krocích. Prvním krokem je mechanické čištění půdních nánosů a částečně i korozních produktů. Jedná se o pískování, broušení, používání kovových kartáčů a brusných papírů. Další krok je desalinace, neboli odstraňování nežádoucích solí, v případě železa hlavně chloridů. Chloridové anionty totiž podporují vznik akaganeitu (FeOOH) a tím aktivují další korozní proces [7, 8]. Desalinace se provádí ponořením předmětu do destilované vody po dobu několika měsíců [9, 10]. Místo vody je možné použít siřičitanovou lázeň ($\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_4$) při 50°C , ale i v této lázni je předmět ošetřován několik měsíců [11]. Na desalinaci se také používají roztoky hydroxidu sodného nebo etylendiaminu [12]. Poté je nutné předmět důkladně vysušit a následně se mechanicky dočistí. Opět se jedná o hrubé mechanické techniky jako v případě prvního čištění. Posledním krokem je finální konzervace, kde se předmět natře voskem či lakem, aby byl ochráněn před vlivy atmosférické koroze [11, 12].

Plazmochemické ošetření nenahrazuje všechny tyto kroky, ale je součástí tohoto procesu. Konzervování za pomoci plazmatu vypadá následovně. Nejprve se předmět mechaniky očistí od hrubých nečistot, hlavně se odstraní půdní zbytky. Teď nastupuje plazmochemická redukce korozních vrstev. Dojde ke zkřehnutí inkrustačních vrstev, které musíme mechaniky odstranit. Nejedná se ovšem o tak drastické způsoby jako u klasické konzervátorské metody, protože v některých případech se korozní krusty rozpadají po ošetření zcela samovolně nebo po nepatrném mechanickém působení (otření textilií). Následuje desalinace, která ovšem trvá podstatně kratší dobu, protože část chloridů se zredukuje v plazmovém procesu. Také korozní krusty zkřehnou a stanou se poréznější. Chloridy, které jsou uloženy v prasklinách hluboko v korozních vrstvách, se z porézního prostředí odstraní rychleji. Nyní je postup stejný jako u klasické metody. Následuje sušení, dočištění a závěrečná konzervace.

V současné době se s ohledem na vyšší požadavky při ochraně a konzervaci archeologických nálezů pracovní podmínky při plazmochemické redukci liší od původního standardního postupu prof. Vepřeka, který využíval směsi plynů metan, dusík, vodík, argon a dosahoval pracovních teplot až 450°C . V soudobém použití je pracovní teplota nižší a více kontrolovaná [11]. Využívá se čistý vodík případně směs vodíku s argonem. Výboj je buzený radiofrekvenčně nebo mikrovlnně. V plazmatu je molekulární vodík H_2 disociován na atomární vodík H [12], přičemž vznikají i další reaktivní částice [12, 13]:



V plazmatu dochází k interakci reaktivních částic, zejména atomů vodíku a excitovaných molekul vodíku s korozní vrstvou [14]. V důsledku tohoto procesu dochází ke strukturním a chemickým změnám v korozní vrstvě a po degradaci korozní vrstvy také k redukci korozních produktů uvnitř ošetřovaného materiálu [15]. Vlivem plazmatu dochází k regeneraci materiálu pod úroveň původního povrchu předmětu, odstranění stimulatorů koroze z objemu předmětu a jeho mechanickému zpevnění [4, 5]. V závislosti na typu materiálu může docházet i k úplné redukci na kov. Redukce železných korozních produktů může být popsána následujícími reakcemi [12, 13]:



Technologie využívající redukce v nízkotlakém vysokofrekvenčním vodíkovém plazmatu je však relativně finančně náročná metoda a oblast kultury obecně trpí dlouhodobým podfinancováním. Druhým problémem, že dosud chybí jasné metodické předpisy, jak postupovat při ošetření různých druhů materiálu. Tato skutečnost brání většímu rozšíření metody do muzeí, a proto se naše práce zaměřila na zmapování chování jednotlivých korozních produktů na železe.

2. VÝBĚR VHODNÉHO MATERIÁLU

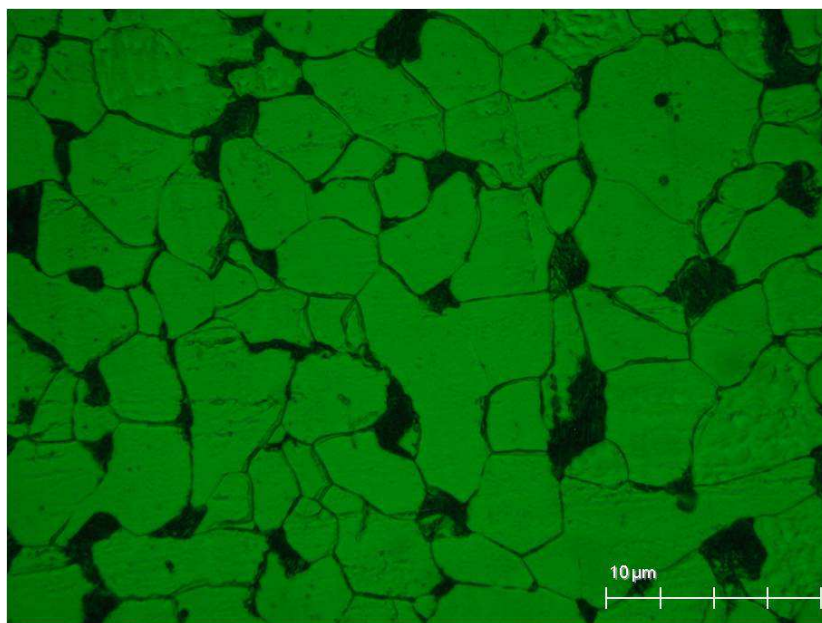
Naším cílem bylo přiblížit se co nejvíce originálnímu archeologickému materiálu. V podmínkách ČR je nejvíce zastoupeným kovem v archeologických nálezech železo a proto jsme zvolili tento kov. Dalším úkolem bylo zvolit konkrétní typ železa, což je velmi obtížné, když vezmeme v potaz, že každý železný archeologický objekt je originál a navíc složení železa se liší použitou technologií, tedy i místem a historickou dobou jeho výroby. Tedy rozdíly jsou jak ve způsobu přípravy, tak i ve složení materiálu. První železo, které lidé začali zpracovávat a používat, bylo meteorického původu, které obsahovalo velké množství niklu. Teprve později se pradávni hutníci naučili získávat železo i z rud. Tak nastala doba železná, ve střední Evropě asi 800 – 700 let před Kristem [17]. Později se surové železo začalo vyrábět ve vysokých pecích. Již ve 13. století n. l. se začali vyrábět litiny [17]. Z tohoto vyplývá, že je velký výběr druhů železných archeologických materiálů. Jsou to tedy: slitiny železo-nikl meteorického původu, železo s vysokým obsahem strusky (tzv. tepané železo), oceli, litiny, slitiny železo-dusík a železo-vodík [18].

Takto široký záběr materiálů není možno obsáhnout. Zvolili jsme tedy nelegovanou konstrukční ocel válcovanou za studena podle normy ČSN 426315 o jakosti 11321.21.

Měli jsme tedy hrubé povědomí o složení tohoto materiálu, ale abychom byly schopny posoudit kvalitu našich vzorků, což souvisí s typem a rychlostí utváření koroze, bylo nutné vzorek důkladně zanalyzovat.

2.1 Složení vybraného materiálu

Nejdříve byl proveden metalografický rozbor pod elektronovým skenovacím mikroskopem NEOPHOTO 21, kde jsme zjišťovali mikrostrukturu materiálu. Před samotnou analýzou bylo nutné připravit metalografický výbrus. Vzorek se obrousil nejjemnějšími brusnými papíry, poté vyleštil látkovým kotoučem za pomoci diamantové pasty (velikost diamantových zrn je 1 μm). Dalším krokem je leptání, kterým zvýšíme optický kontrast některých částí povrchu. Leptání se provádělo několikasekundovým ponořením do leptací směsi Nital (5% ní kyselina dusičná v etanolu). Takto upravený vzorek byl vyfocen pod mikroskopem, jak můžeme vidět na obrázku 1.



Obrázek 1 Struktura železného vzorku.

Na obrázku jsou dobře patrná světlá a tmavá místa. Světlá místa jsou zrna feritu, což je intersticiální tuhý roztok uhlíku v α modifikaci železa (modifikace $\alpha(\text{Fe})$ s krystalovou strukturou kubicky prostorově centrovanou). Intersticiální tuhý roztok vznikne tehdy, když se rozpuštěné atomy usadí do volného prostoru mřížky kovu mimo mřížkové body (intersticiální znamená doslova vsunutý do mezery) [17]. V tmavých částech se nachází perlit, který je tvořen směsí feritu a cementitu s charakteristickou lamelární morfologií, kde světlé lamely jsou tvořeny feritem a tmavé lamely cementitem. Cementit (karbid železa) je intersticiální sloučenina uhlíku se železem Fe_3C , která je velmi tvrdá a křehká, proto s jejím rostoucím obsahem roste tvrdost slitin Fe-C. Cementit krystalizuje v kosočtverečné krystalové soustavě [19]. Atomy železa i uhlíku v mřížce mohou být nahrazeny i jinými atomy, pokud jsou v oceli obsaženy přísadové (legovací) prvky. V případě náhrady železa přísadovými prvky vzniká tzv. legovaný cementit.

Pro zjištění přesného složení námi zvolené oceli byl použit optický emisní spektrometr s doutnavým výbojem SPECTRUMAT GDS750. Bylo prokázáno, že náš vzorek obsahuje přísadové prvky uvedené v tabulce 1. Analýzu provedl Ing. Martin Zmrzlý, Ph.D na Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické.

Tabulka 1 Doplnkové prvky obsažené ve vzorku získané z optického emisního spektrometru.

Prvek	Mn	Si	C	Cu	Cr	Ni	Sn	Co	P	S
Obsah (%)	0,64	0,19	0,08	0,08	0,03	0,03	0,02	0,01	0,007	0,007

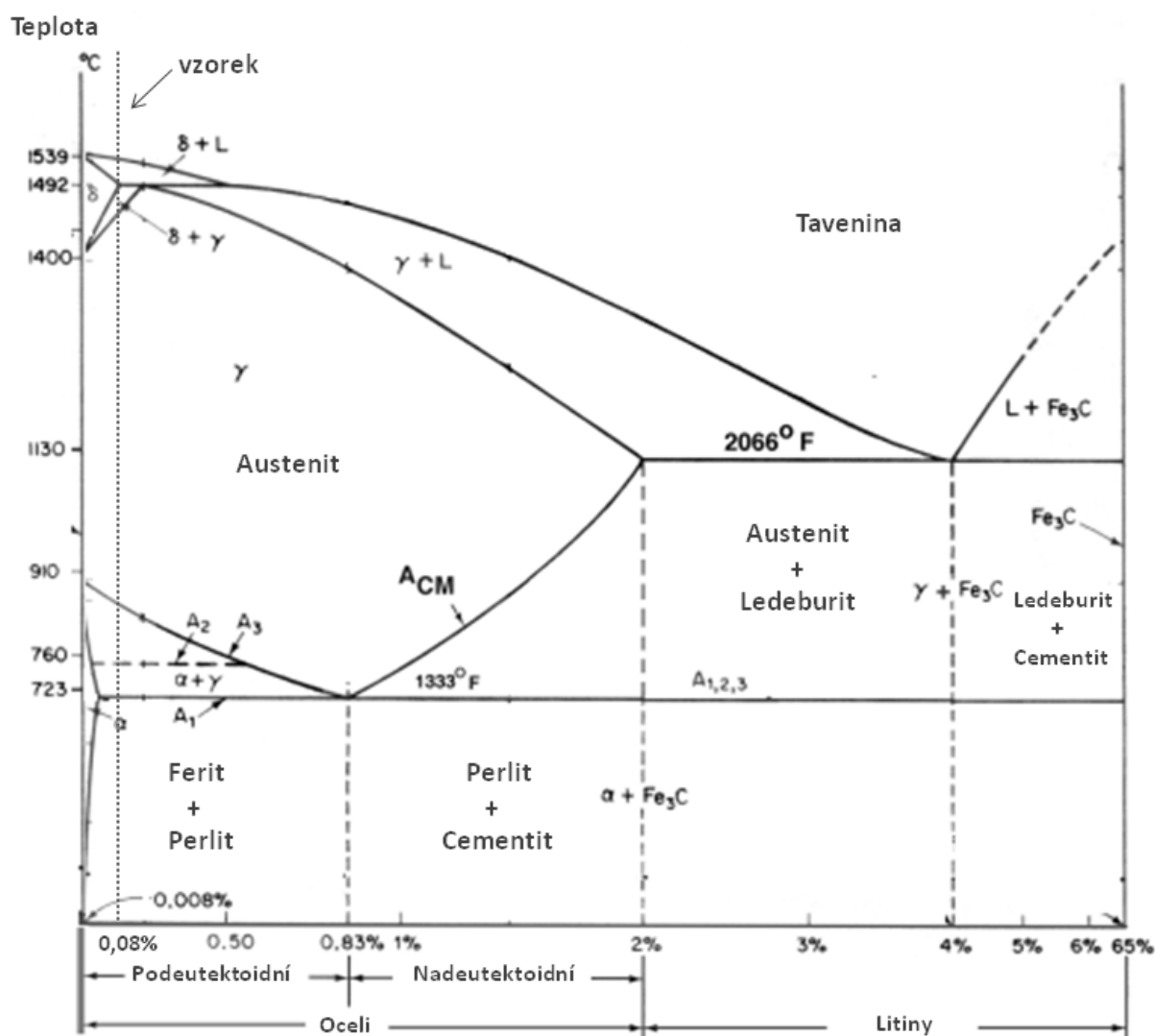
Z této prvkové analýzy jasně vyplývá, že v největším množství je obsaženo železo a jako hlavní příměsové prvky jsou mangan, který se rozpouští ve feritu a křemík, který s feritem tvoří tuhý roztok. Oba zlepšují mechanické vlastnosti (zvýšení pevnosti a tvrdosti, snížení tepelné vodivosti) díky tvorbě roztoků s feritem. Slouží zde jako desoxidační přísady (snižují obsah kyslíku a síry) [20]. Při vyšších koncentracích zlepšují odolnost proti korozi, ale v našem případě, kdy je struktura feritická, nemají znatelný vliv na korozní odolnost. Chrom a nikl mají větší význam jen při vyšších koncentracích. Fosfor a síra zhoršují tvářitelnost a houževnatost ocelí a jsou nejběžnějšími nečistotami ve všech slitinách železa.

Podle chemického složení se oceli dělí na nelegované a legované. Abychom dokázali, že náš materiál je skutečně nelegovanou ocelí, musíme námi naměřené hodnoty porovnat s tabulkou mezních obsahů prvků v nelegovaných ocelích (Tabulka 2). Po tomto porovnání je skutečně jasné, že námi zvolená ocel je nelegovaná.

Tabulka 2 Mezní obsahy prvků v nelegovaných ocelích [20] v porovnání s naměřenými hodnotami.

Prvek	Naměřený obsah (hm%)	Mezní obsah (hm%)
Mn	0,64	1,65
Si	0,19	0,50
Cu	0,08	0,40
Cr	0,03	0,30
Ni	0,03	0,30
Co	0,01	0,10

Jedním z nejdůležitějších příměsových prvků je uhlík a jeho množství v oceli. Výroba železa se děje redukcí železné rudy uhlíkem. Ve vyrobeném materiálu je tedy vždy přítomno větší či menší množství uhlíku, který významně ovlivňuje jeho vlastnosti [20]. S rostoucím obsahem uhlíku přibývá ve struktuře množství perlitu a tedy i cementitu (Fe_3C) v něm obsaženém. Při předpovědi mikrostruktury různých ocelí je užitečnou pomůckou metastabilní diagram systému Fe– Fe_3C . Námi zvolený materiál obsahuje 0,08% uhlíku (Tabulka 1), což je znázorněno jako svislá čárkovaná čára v diagramu (obrázek 2). Můžeme předpovědět, jakým způsobem se měnila struktura materiálu v průběhu chladnutí ve výrobě. Když roztavené železo chladne a přechází do tuhého stavu, účastní se spolu s uhlíkem různých fyzikálních a chemických přeměn [19].



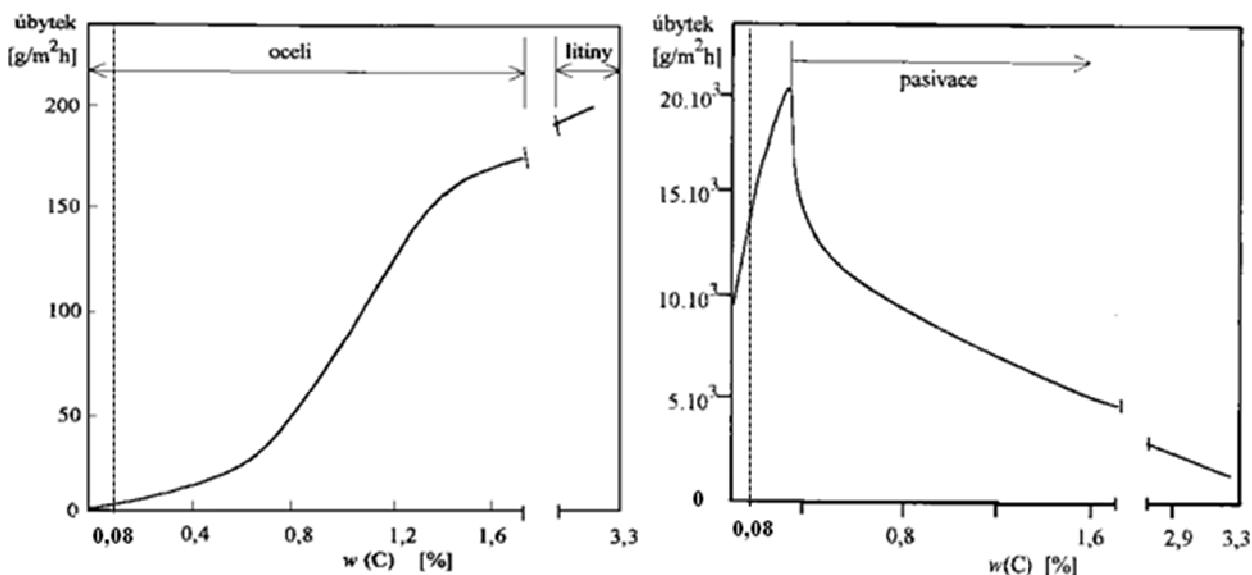
Obrázek 2 Metastabilní diagram soustavy Fe– Fe_3C ; L – liquidus (tavenina); α – ferit α , což je tuhý roztok uhlíku v α modifikaci železa (železo s kubickou prostorově centrovanou krystalovou strukturou); δ – ferit δ , což je tuhý roztok uhlíku v δ modifikaci železa (železo s kubickou prostorově centrovanou krystalovou strukturou), který je stabilní v teplotním rozmezí 1400–1539°C; γ – austenit, což je tuhý roztok uhlíku v γ modifikaci železa (železo s kubickou plošně centrovanou krystalová struktura), který je stabilní v rozmezí 910–1400°C [19].

Z diagramu je jasné patrné, že tavenina nejprve krystalizuje na δ -ferit. Následně kolem teploty 1500°C proběhne peritektická reakce, při níž reakcí δ -ferit s taveninou vzniká austenit. Po této reakci část nezreagované taveniny zůstává a během ochlazování tavenina postupně ztuhne na austenit. Jakmile teplota poklesne, začne se z austenitu vylučovat α -ferit a austenit se obohacuje uhlíkem. Těsně nad teplotou 723°C existují tedy v oceli zrna dvou tuhých fází – austenitu o obsahu uhlíku $0,83\%$ a α -feritu, jejichž podíl je přibližně stejný. Poklesne-li teplota pod 723°C , proběhne eutektoidní reakce, při níž se veškerý austenit přemění na směs α -feritu a cementitu (Fe_3C) neboli perlit. Díky tomu, že tato fázová přeměna probíhá v tuhém stavu, kde jsou difúzní rychlosti prvků relativně nízké, není možné, aby vznikla hrubá dvoufázová mikrostruktura. Namísto toho vzniká jemná směs fází α -feritu a cementitu (perlit) s charakteristickou lamelární morfologií. Výchozí α -ferit, který vznikl nad teplotou 723°C , zůstává beze změny, a proto má ocel s $0,08\%$ C feriticko-perlitickou mikrostrukturu [19]. Toto dokazuje i námi provedený metalografický rozbor.

Z provedených prvkových analýz a metalografického rozboru bylo jasné dokázáno, že námi zvolený materiál je nelegovaná konstrukční ocel s feriticko-perlitickou mikrostrukturou, která je vhodná pro práci za běžných podmínek a bez protikorozních opatření by nemohla být použita do vnějšího prostředí. Z toho je patrné, že se vzorky z tohoto materiálu nebudou sebemenší komplikace při korodování.

2.2 Korozní odolnost materiálu

Velký vliv na korozní odolnost má obsah uhlíku v oceli. V neoxidujících kyselinách rychlost rozpouštění roste s rostoucím obsahem uhlíku (Obrázek 3 vlevo) zatímco v roztocích oxidujících kyselin přítomnost uhlíku usnadňuje pasivaci slitin železa (Obrázek 3 vpravo). Z těchto grafů je v našem případě jasné, že rychlost rozpouštění v 20% ní kyselině sírové je velice pomalá a v 30% ní kyselině dusičné je podstatně větší.



Obrázek 3 Vlevo je vliv obsahu uhlíku na rychlost rozpouštění v 20% ní H_2SO_4 při 25°C a vpravo je závislost koroze slitin Fe – C v 30% ní HNO_3 při 25°C na obsahu uhlíku [21].

3. PŘÍPRAVA VZORKŮ

Zakoupený materiál byl pokrytý vrstvou okují (Obrázek 4 vlevo), která vzniká při výrobě a ochraňuje železo před korozí. Jedná se o tři vrstvy oxidů: vnitřní je tvořena wüstitem FeO , následuje magnetit Fe_3O_4 a vnější vrstvu tvoří hematit Fe_2O_3 . Okuje vznikají oxidací za vyšších teplot při válcování ocelových plátů na povrchu. Při teplotě 575°C vzniká wüstit FeO , v rozmezí teplot 500 až 200°C přibývá vrstva hematitu Fe_2O_3 , při dalším ochlazování (až do pokojové teploty) se tvoří vrstva magnetitu Fe_3O_4 . Rychlost tvorby vrstev je určována iontovou vodivostí. Tvorba wüstitu je určována kationtovou difúzí, tvorba Fe_3O_4 a Fe_2O_3 aniontovou difúzí [20].

Pro naše účely jsme tyto vrstvy museli odstranit. Odstranění okují jsme prováděli na brusce KOMPAKT 1031 (obrázek 93). Nejprve jsme použili brusný papír P 60 (tzn. 60 brusných zrn na čtvereční palec), který odstranil největší část okují, dále jsme pokračovali brusným papírem P 280 k úplnému odstranění nečistot a vyhlazení povrchu. Při každé výměně papíru jsme změnili úhel broušení o 90° , abychom viděli, jestli je původní plocha dokonale přebroušená. Při broušení bylo nutné brusný papír zkrápět proudem vody. Broušením jsme odstranili vrstvu okují, ale i zároveň jsme si definovali povrchovou hrubost vzorku. Docílili jsme toho, že každý vzorek má stejný povrch, což je důležité pro sjednocení podmínek korodování. Takto upravený povrch vzorku nám zvyšuje pravděpodobnost, že vytvořené korozní vrstvy budou rovnoměrné a nebude docházet k bodové či důlkové korozi.

Po obroušení se ztratila ochranná vrstva, která chrání materiál před korozí během skladování, proto bylo nutné ochránit vzorek před okamžitou korozí, což jsme provedli ponořením vzorku do etanolu a osušením proudem horkého vzduchu. Takto připravené vzorky jsme dali ihned korodovat do exsikátorů.



Obrázek 4 Vzorek železa před obroušením s okujemi (vlevo) a po obroušení (vpravo).

3.1 Kritéria pro výběr korozního prostředí

Výběr korozního prostředí je nelehkou volbou, protože archeologické materiály se vyskytují ve všech možných typech korozního prostředí. Jednotlivá prostředí se liší svými korozními účinky na materiály, a to jak mechanismem koroze, tak intenzitou jejich degradačních účinků [22, 23]. Korozi rozumíme proces vzájemného působení povrchu kovového materiálu a jeho okolí, který vede k nevratné přeměně kovového materiálu v nekovový materiál znamenající nežádoucí trvalou ztrátu kovové hmoty [24].

Správná specifikace a popis korozního napadení jsou nezbytné pro přesnou analýzu příčin jeho vzniku. V zásadě lze korozi třídit z několika pohledů: podle vzhledu, místa vzniku, korozního prostředí, fyzikálních podmínek vzniku, korozních produktů, rozsahu poškození, druhu chemické reakce a podle hlavního poškozovacího děje [25].

Korozní pochody jsou chemické nebo elektrochemické heterogenní reakce, probíhající v místě styku látky, nejčastěji kovu, s prostředím. K chemické korozi náleží procesy vznikající při přímém chemickém vzájemném působení kovu a prostředí, při nichž nevzniká elektrický proud. Příkladem je např. oxidace železa při vysokých teplotách (okuje). Druhou skupinu tvoří elektrochemické pochody, při nichž dochází ke vzniku elektrochemických článků, tedy elektrického proudu, což má za následek rozrušení kovů [26].

Prostředí, ve kterých jsou kovy exponovány, mají různý praktický význam a také své specifické korozní problémy. Z těchto hledisek lze korozi dělit na atmosférickou, půdní, ve vodách, atd. [27]. Z hlediska archeologických materiálů je v našich podmínkách nejzajímavější atmosférická a půdní koroze.

3.1.1 Rozdělení koroze

Koroze je velmi komplexní proces, a proto bývá rozdělována podle různých kritérií [28].

Podle vzniku:

- a) koroze chemická
- b) koroze elektrochemická

Podle vzhledu:

- a) rovnoměrná koroze
- b) nerovnoměrná koroze
 - bodová a důlková
 - štěrbinová
 - selektivní
 - mezikrystalová
 - transkrystalová

Podle korozního prostředí:

- a) atmosférická
- b) půdní
- c) ve vodách
- d) v plynech
- e) za vysokých teplot

Není nutné do podrobnosti rozvádět všechny uvedené druhy koroze. Proto podrobněji zmíníme jen takové druhy koroze, které se týkají přímo našeho problému.

3.1.1.1 Elektrochemická koroze

Jedná se o rozrušování kovů s různým elektrickým potenciálem za vzniku elektrického proudu. Základním předpokladem pro průběh elektrochemické koroze je nutná přítomnost elektrolytu, tj. elektricky vodivých roztoků nebo tavenin [29].

Každá korozní reakce v sobě zahrnuje dvě dílčí reakce, anodickou a katodickou, neboť jde o reakci oxidačně – redukční. Anodická reakce odpovídá oxidaci kovu a tedy vlastní korozi. Katodická reakce odpovídá současně redukci některé oxidující složky obsažené v roztoku, tato reakce se nazývá depolarizační reakce. Na anodách tedy vstupuje kov do roztoku, na katodách se vyvíjí vodík nebo kyslík a přijímá elektrony [30].

U povrchu anody ponořené do elektrolytu vzniká elektrická (elektrodová) dvojvrstva, rozdělení náboje v elektrolytu je difúzní a navíc je ovlivněno adsorpcí částic na povrchu elektrody. V rovnovážném stavu se na elektrodě ustavuje rovnovážný potenciál, který je závislý na koncentraci elektroaktivních složek (oxidovatelných nebo redukovatelných) podle Nernstovy rovnice, která pro rovnovážné potenciály kovů podle rovnice (2.14):



má tvar

$$E_r = E_r^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{[M^{z+}]}, \quad 2.14$$

kde E_r je rovnovážný potenciál, E_r^0 je standardní potenciál daného kovu, R je plynová konstanta ($R = 8,314$ cal), T je termodynamická teplota v K, F je Faradayova konstanta (96,5 coulombů), z je počet nábojů vyměněných v reakci a $[M^{z+}]$ je koncentrace kovových iontů v roztoku [31].

Termodynamickou stabilitu kovu vyjadřuje tzv. ušlechtilost, která je reprezentována standardním potenciálem (tabulka 3). Ten charakterizuje snahu kovu přecházet do oxidovaného stavu a uvolňovat elektrony. Ušlechtilé kovy (například měď), tj. kovy s pozitivnějším standardním potenciálem (+), mají tuto snahu menší než méně ušlechtilé kovy (například železo), tj. kovy s negativnějším potenciálem (–) [28].

Tabulka 3 Potenciály mezi kovy a srovnávací vodíkovou elektrodou [28].

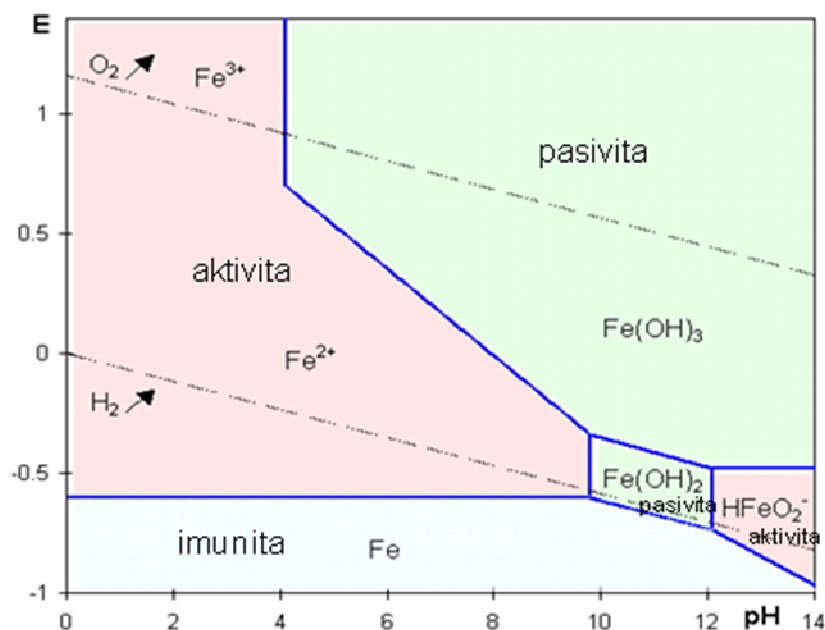
Kov	Standardní potenciál E_r^0 (V)
Cu	+ 0,344
Fe	– 0,441

Elektrochemická koroze železa

Je to elektrochemický děj, tedy vyžaduje ke svému průběhu přítomnost kyslíku a elektrolytu. Ze železného předmětu přejde do kapaliny ion Fe^{2+} . Tím se v kovu vytvoří přebytek dvou elektronů. Vrstvička elektrolytu s kladným nábojem je přitahována k povrchu železa se záporným nábojem. Vytvořilo se elektrické rozvrstvení – polarizace.

Tento děj ukazují E-pH diagramy, které vymezují oblasti oxidační schopnosti prostředí a pH, v nichž je termodynamicky stabilní buď samotné Fe (*imunita*), jeho kationty Fe^{2+} , Fe^{3+} , příp. oxoanionty ($HFeO_2^-$) (*aktivita-koroze*), nebo hydroxidy ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$) (*pasivita*). Hranice

oblastí jsou obvykle konstruovány pro malé rovnovážné koncentrace iontů kovu [31]. Ukázka potenciál – pH diagramu pro železo je na obrázku 5.

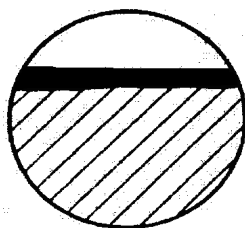


Obrázek 5 Diagram potenciál – pH pro železo ve vodném prostředí při koncentraci rozpustě-ných iontů $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Přerušované úsečky vymezují oblast stability vody [31].

3.1.1.2 Rovnoměrná koroze

Při styku kovu s korozním prostředím začíná probíhat korozní děj nejprve na zvláště aktivních místech. Aktivita těchto míst je určena korozními podmínkami, přičemž počet korozně aktivních míst na povrchu kovu je závislý na reaktivitě kovu a prostředí za daných podmínek. Při velké vzájemné reaktivitě obou složek systému a většinou při vzniku rozpustných korozních produktů, které dovolují dokonalý přístup prostředí k povrchu, je počet aktivních míst značný, takže povrch kovu je rovnoměrně napadán. Po odstranění jednoho místa z povrchu se objevuje jiné, takže při střídání aktivních a neaktivních míst dochází k rovnoměrnému napadení (obrázek 6) [29].

S ohledem na studovanou problematiku je v našem zájmu, aby námi vytvořená korozní vrstva měla charakter rovnoměrného napadení. Takováto vrstva bude lépe analyzovatelná a reprodukovatelná. Musíme tedy vytvořit velmi reaktivní prostředí, aby vznikl velký počet aktivních míst na vzorku.



Obrázek 6 Rovnoměrné korozní napadení [32].

3.1.1.3 Atmosférická koroze

Atmosférická koroze má za běžných teplot elektrochemický mechanismus. Protože interakce suchého vzduchu s konstrukčními kovy je za běžných teplot zcela zanedbatelná, dochází k atmosférické korozi jen díky vlhkosti atmosféry. Při tzv. nadkritické vlhkosti dochází již ke vzniku dostatečně silného filmu elektrolytu na povrchu kovu nutného pro průběh korozních reakcí. Základní depolarizační reakcí při atmosférické korozi kovů je redukce kyslíku [29].

Agresivitu atmosféry ovlivňuje přítomnost řady látek (SO_2 , NO_x , H_2O_2 , O_3 , O_2), z nichž je nejvýznamnější stimulátor koroze kovů oxid siřičitý. Se vzrůstem jeho koncentrace ve vzduchu narůstá i rychlost depozice oxidu siřičitého a tím roste i korozní rychlost kovů [31].

Na rychlost povětrnostní koroze nemají však vliv jen plynné součásti ovzduší spolu s vlhkostí, nýbrž i tuhé částice, které se vznášejí ve vzduchu obvykle jako prach. Je např. známo, že vzorek kovu chráněný před usazováním prachu, koroduje ve vlhkém vzduchu mnohem pomaleji než vzorek, který nebyl před prachem chráněn. Vliv částic prachu je v některých případech pouze fyzikální. Prach zdrsňuje povrch kovu a ve vzniklých štěrbinkách se mezi zrnkem prachu a povrchem kovu sráží voda, ve které se za příznivých okolností, tj. při překročení kritické vlhkosti, rozpouštějí agresivní plyny. Tedy prach, je-li i korozně neúčinný a nepohlcuje vodu, může urychlovat korozi. Ovzduší však obsahuje také jiná prachová zrnka, např. drobná zrnka uhlí. Tyto částice uhlí nejsou sice samy o sobě korozně účinné, ale efektivně pohlcují korozně účinné plyny ze vzduchu [32].

Atmosférická koroze železa

Jak již bylo uvedeno, vznik atmosférické koroze je podmíněn přítomností vlhkosti v atmosféře. Pro železo, případně pro nelegovanou ocel, je možné psát stechiometrickou rovnici [33]:



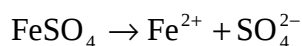
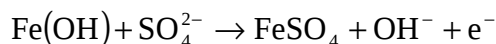
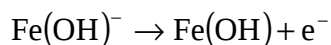
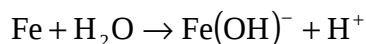
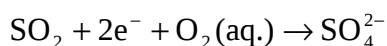
Hlavní složkou korozních vrstev je sloučenina FeOOH , ale jsou zde přítomny také další sloučeniny uvedené v tabulce 4:

Tabulka 4 Sloučeniny obsažené v korozních vrstvách způsobených atmosférickou korozí [32, 40].

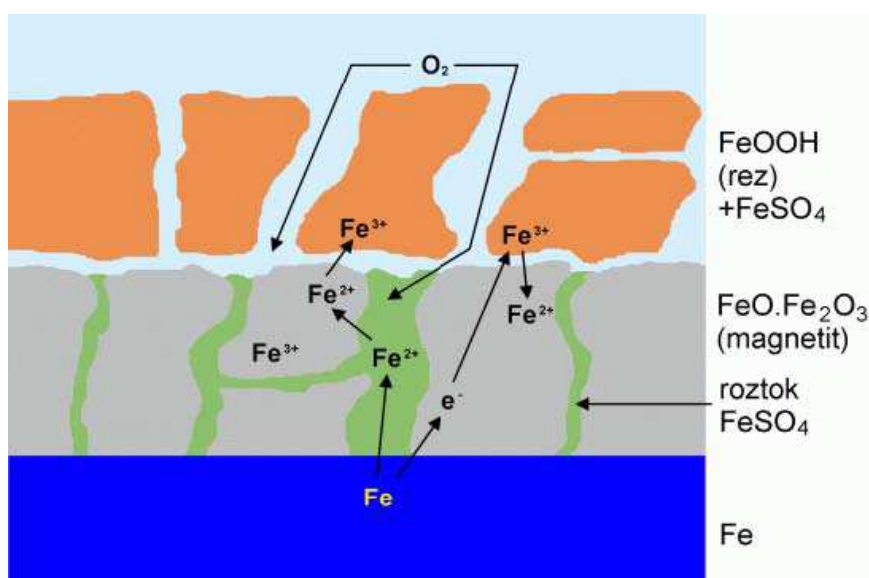
Vzorec	Název	Krystalová soustava
Fe_3O_4	Magnetit	Kubická
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematit	Kubická
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethit	Ortorhombická
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidokrokit	Ortorhombická
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeit	Tetragonální
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hydroxid železnatý	Hexagonální
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Szomolnokit	Monoklinická

Základní depolarizační reakcí při atmosférické korozi kovů je redukce kyslíku. Na depolarizační reakci se v případě železa také může podílet redukce FeOOH na magnetit (Fe₃O₄), který je následně oxidován vzdušným kyslíkem zpět na oxy-hydroxid [32].

Hlavní znečišťující složka atmosféry v našich podmínkách je oxid siřičitý, který je s dalšími složkami atmosféry (NO_x, H₂O₂, O₃, O₂) oxidován a vznikají síranové ionty, které stimulují aktivní rozpouštění železa [31].



Sírany zde vystupují jako katalyzátor anodické oxidace. Elektrochemický mechanismus atmosférické koroze železa v atmosféře s oxidem siřičitým je schematicky znázorněn na obrázku 7.



Obrázek 7 Elektrochemický mechanismus atmosférické koroze železa v atmosféře s oxidem siřičitým [31].

3.1.1.4 Půdní koroze

Půda se skládá z plynné, kapalně a tuhé fáze. Vlastním korozním prostředím je kapalná fáze půdy, která jí dává elektrickou vodivost. Korozní agresivitu půdního prostředí lze odhadnout podle několika kritérií. Pro agresivitu půdy je nejvýznamnější její typ a soudržnost, homogenita, vlhkost, chemické složení půdního elektrolytu (včetně plynů), pH a redox potenciál, tlumivá kapacita, kolísání spodní vody [26].

Pro korozi je také důležitá schopnost půdy vodu zadržovat nebo propouštět. Půdy pro vodu propustné nejsou tak agresivní jako ty, které vodu vážou (jílovité). Záleží také na obsahu plynů v půdním elektrolytu, který závisí na druhu půdy, hloubce, ročním období, množství

atmosférických srážek, složení povrchových vod, činnosti mikroorganismů a na teplotě. Se zvětšující se hloubkou klesá koncentrace kyslíku [28].

U většiny půd je pH v intervalu hodnot 5 až 9. Předělem je pH 6,5, pod nímž je agresivita vysoká. Nad 8,5 se pro ocel půdy již považují za neagresivní [32].

Přítomnost rozpustných solí je z korozního hlediska vždy nežádoucí, protože zvyšují vodivost, zadržují vlhkost a mívají i aktivační účinky. V běžných půdách se vyskytují zejména ionty Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ionty Cl^- za přítomnosti Mg^{2+} posunují pH k nižším hodnotám (hydrolyza). Podobný, ale méně výrazný vliv mají i SO_4^{2-} . Přítomnost SO_4^{2-} se negativně projevuje až při koncentracích nad 200 mg kg^{-1} . Přítomnost S^{2-} a HS^- je vzhledem k výrazně stimulačním korozním účinkům vždy nežádoucí [34].

Půdní koroze železa

V půdách se vyskytují ionty Cl^- , jejichž vlivem při koncentraci vyšší než 100 mg kg^{-1} půdy se porušují původní ochranné oxidové vrstvy na oceli. Větší problém u půdní koroze dělá oxid uhličitý. Vodným roztokům oxidu uhličitého se připisuje napadení feriticko-perlitických ocelí podél hranic zrn. Koroze železa způsobená vodným roztokem oxidu uhličitého při pH 4,5 až 5 je větší, než koroze způsobená vodným roztokem HCl při stejném pH. V hlubších vrstvách půdy je koncentrace CO_2 mnohem větší, než by odpovídalo složení atmosféry, což bývá způsobeno oxidací organických látek i činností mikroorganismů [35].

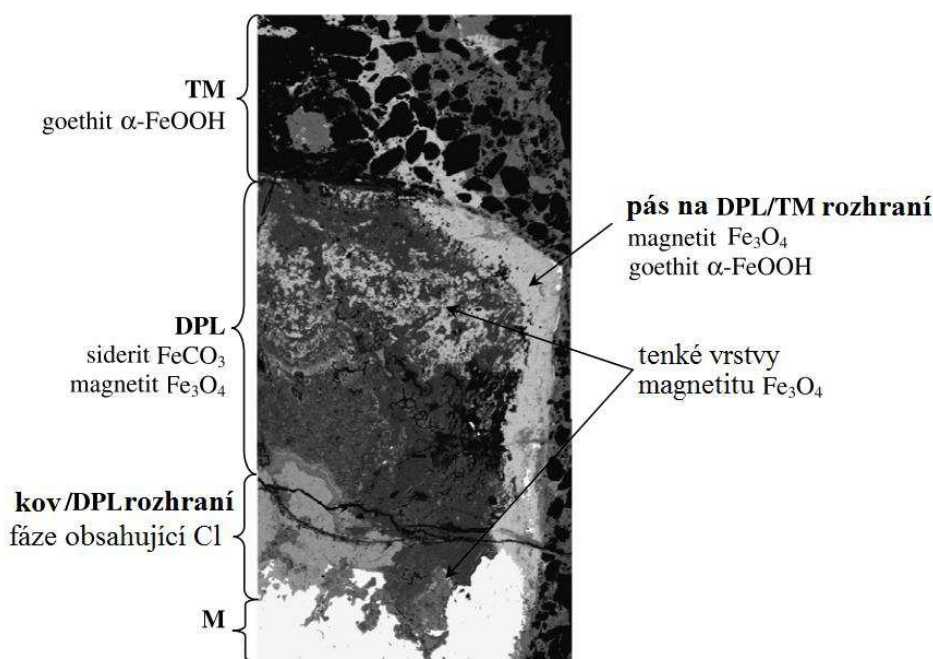
Předměty, které jsou dlouhodobě vystaveny půdním vlivům, obsahují několik korozních vrstev. Obrázek 8 ukazuje řez hřebíku z 16. století, kde ke kovovému jádru (metal, M) přiléhá vrstva tvořená převážně goethitem ($\alpha\text{-FeOOH}$), v němž jsou začleněny proužky magnetitu (Fe_3O_4) a hematitu ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Dále obsahuje chloridy i uhličitany železa. Tuto vrstvu nazýváme jako vrstva zhuštěných korozních produktů (dense product layer, DPL) a je kompaktnější oproti vnější vrstvě [36]. Uvnitř DPL vrstvy je množství prasklin obsahujících půdní prvky jako S, Si, Cl, Ca [35]. Vnější vrstva je tranzitní zóna mezi půdou a DPL vrstvou a nazýváme jí jako vrstva volnějších korozních produktů (transformed medium, TM). Tato TM vrstva má podobné složení jako DPL vrstva, jen zde převládají sloučeniny FeOOH [36].

Tabulka 5 Složky obsažené v korozních vrstvách železa [36, 38, 39, 40].

Vzorec	Název	Krystalová soustava
Fe_3O_4	Magnetit	Kubická
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematit	Kubická
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethit	Ortorhombická
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeit	Tetragonální
FeCO_3	Siderit	Hexagonální
$\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Hydroxy-chlorid železnatý	Ortorhombická
$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Rokuhnit	Monoklinická
$\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Hydrát chloridu železitého	Monoklinická
Fe_3S_4	Greigit	Kubická

Chloridy v korozní vrstvě jsou obsaženy v hydroxy-chloridu železnatém $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ale i v akagenu $\beta\text{-FeOOH}$. Aby vznikly tyto fáze, je zapotřebí velká koncentrace iontů Cl^- , tedy nastává kumulace chloridových iontů na rozhraní kovu a přiléhající vrstvy (M/DPL) [36, 41]. Charakter vrstvy zhuštěných korozních produktů (DPL) má přímý vliv na migraci iontů uvnitř

korozních vrstev [35, 36]. V konzervátorské praxi se využívá schopnosti Cl^- difundovat z korozní vrstvy do roztoku, tento postup se nazývá odsolování. Ovšem tímto způsobem není možné odstranit všechny chloridové ionty, které jsou obsaženy uvnitř krystalové struktury akagenitu a hydroxy-chloridu železnatého [35]. Tento efekt výrazně zhoršuje konzervátorům a restaurátorům práci.



Obrázek 8 Řez hřebíku z 16. století z oblasti Seine-Maritime ve Francii. M – kovové jádro; DPL – vrstva zhuštěných korozních produktů (dense product layer); TM – vrstva volnějších korozních produktů (transformed medium) [35].

3.2 Sady vzorků

Naší snahou je přiblížit se co nejvíce archeologickému materiálu a tedy i korozním produktům vznikající po dlouhá staletí. Není možné vytvořit za krátký čas stejné složení korozních vrstev jako za několik set let. Proto jsme se rozhodli vytvářet pouze dílčí korozní produkty. Takto budeme schopni říci, jaké sloučeniny proces plazmochemické redukce redukuje lépe či hůře. Po zvážení všech aspektů uvedených výše, jsme se rozhodli materiál korodovat v parách kyselin chlorovodíkové, dusičné a sírové. Připravili jsme ještě čtvrtou sadu vzorků, kde jsme vytvářeli pískovou krustu kombinací kyseliny chlorovodíkové a písku.

První sadu vzorků jsme nechali zkorodovat v parách koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Celá sada byla označena jako FC a jednotlivé vzorky byly očíslovány 1 až 15 (př. FC 2). Vzorky z druhé sady jsme ponořili na několik vteřin do koncentrované kyseliny dusičné a ponechali je dále v parách této kyseliny v exsikátoru. Tato sada měla označení FD a obsahovala 11 vzorků. Třetí sadu vzorků jsme korodovali obdobně jako u druhé sady, ale namísto kyseliny dusičné jsme vzorky namáčeli po několik sekund v koncentrované kyselině sírové. Sada se označovala zkratkou FS a obsahovala 15 vzorků. Vzorky ze čtvrté a poslední sady jsme hustě posypali pískem a zalili kyselinou chlorovodíkovou. Tyto vzorky jsme ponechali v exsikátoru v parách kyseliny chlorovodíkové. Tuto sadu jsme pojmenovali FP a obsahovala 4 vzorky.

3.2.1 Test délky korozního působení

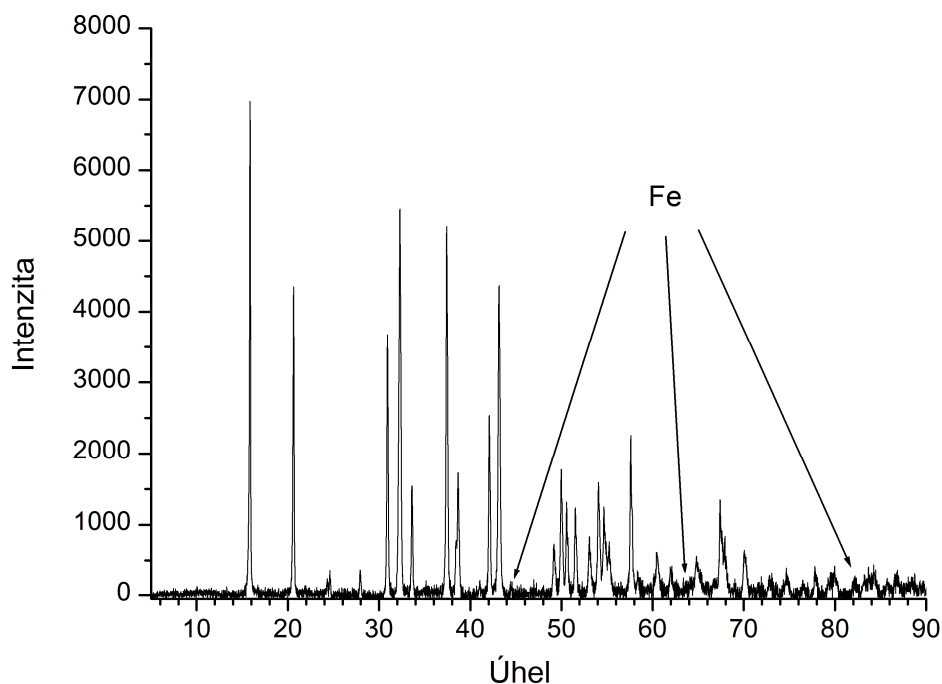
Nejdříve jsme museli zjistit, jak dlouho bude nutné vzorky v exsikátoru ponechat. Z tohoto důvodu jsme připravili testovací řadu deseti vzorků (o rozměrech 5cm x 2cm x 0,5cm), které jsme nechali zkorodovat v parách koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Každý týden jsme jeden vzorek podrobili analýze XRD. Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základní metodou k určování struktury pevných látek. Každá krystalická látka má svůj charakteristický difraktogram, podle kterého jsme schopni ji identifikovat. Tato metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném rozptylu. Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v 3D prostoru [42]. Rentgenová difrakční analýza byla provedena na přístroji Empyrean od firmy Panalytical. Přístroj pracoval s napětím 40 kV a proudem 30 mA a byla použita měděná anoda. Vyhodnocování i samotnou analýzu prováděl Ing. Jiří Másilko Ph.D. na Ústavu chemie materiálů Fakulty chemické.

Výsledky z této analýzy se dají rozdělit do čtyř skupin, jak ukazuje tabulka 6.

Tabulka 6 Sloučeniny obsažené v korozních vrstvách připravené v parách HCl.

	Týden	Název	Vzorec
Skupina 1	první	Rokuhnit Železo	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Fe
Skupina 2	druhý až čtvrtý	Rokuhnit	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Skupina 3	pátý a šestý	Rokuhnit Akaganeit-M	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})$
Skupina 4	sedmý až desátý	Rokuhnit Akaganeit-M Tetrahydrát chloridu železnatého	$\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})$ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

První skupinou je vzorek z prvního týdne. Na povrchu vzorku se vytvořila vrstva rokuhnitu ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ale je natolik slabá, že rentgenová difrakce detekuje i malý obsah samotného železa (obrázek 9). Rokuhnit je složka, která se objevuje i v archeologických materiálech, jak je vidět v tabulce 5, ale námi vytvořená vrstva není dostatečně silná. Z tohoto důvodu takto krátká doba koroze není dostačující pro náš záměr. Na obrázku 10 je vidět, že korozní vrstva pokrývá téměř celý povrch, také je patrné, že vrstva je skutečně slabá. Na povrchu se formuje velké množství drobných bodů, které představují aktivní korozní místa (kapitola 3.1.1.2). Jejich velké zastoupení dokazuje, že se jedná o rovnoměrné korozní napadení.



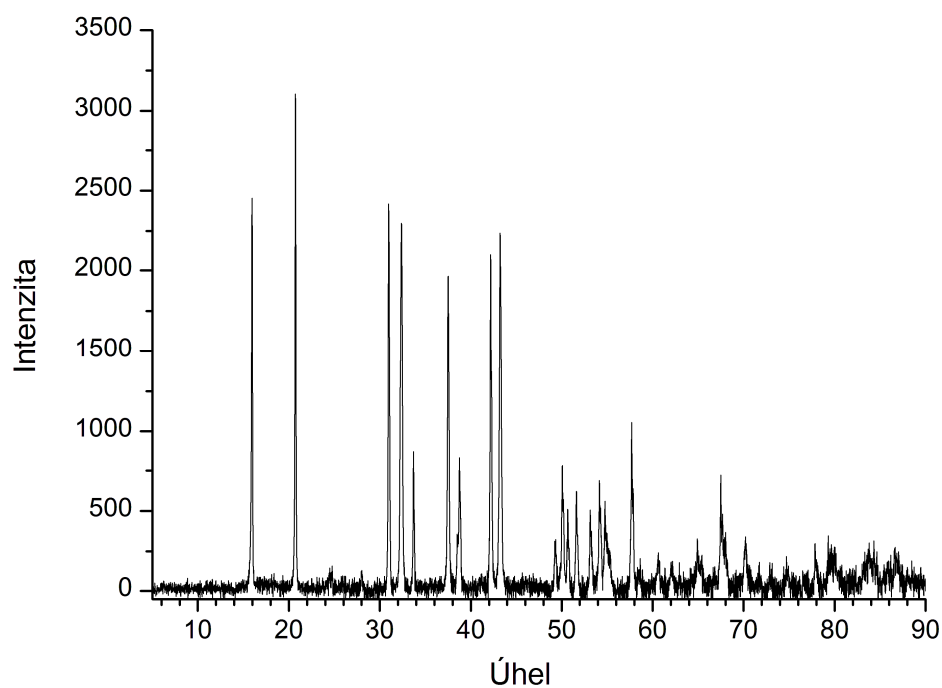
Obrázek 9 XRD spektrum vzorku zkorodovaného v prostředí HCl po dobu 1 týdne. Tři zvýrazněné píky náleží čistému železu a ostatní píky náleží roduhnu (FeCl₂ · 2H₂O).



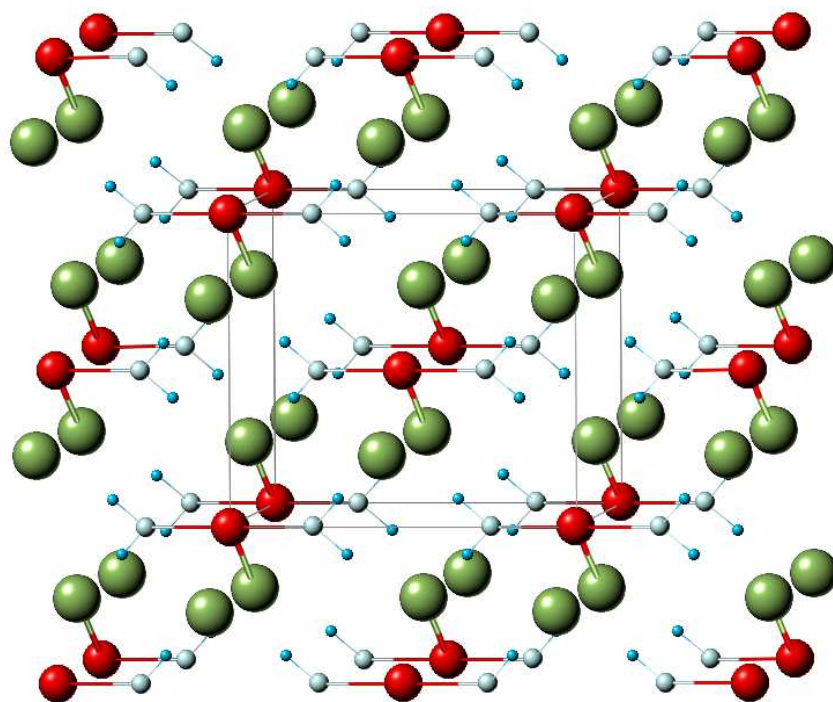
Obrázek 10 Vzorek zkorodovaný v prostředí HCl po dobu 1 týdne.

Druhá skupina je tvořena třemi vzorky korodovaných dva až čtyři týdny v kyselině chlorovodíkové. Tato série měla korozní vrstvu tvořenou jen složkou roduhnu, jak dokazuje XRD spektrum na obrázku 11. Roduhnu tvoří monoklinickou krystalovou strukturu [43]. Pro lepší představu krystalovou strukturu roduhnu znázorňuje obrázek 12.

Tato série by se již dala použít, protože korozní produkty již zcela pokryly povrch vzorku a korozní vrstva je silnější, jak ukazuje obrázek 13. Na vzorku jsou patrné nerovnosti jako malé bublinky a vypukliny, které jsou běžné na silnější korozní vrstvě. Také jsou jasně viditelné lokality hnědé barvy, které jsou nejspíš způsobeny vyšší tloušťkou vrstvy v těchto místech.



Obrázek 11 XRD spektrum vzorku zkorodovaného v prostředí HCl po dobu 2 týdnů. Všechny píky náležejí rokuhniku ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

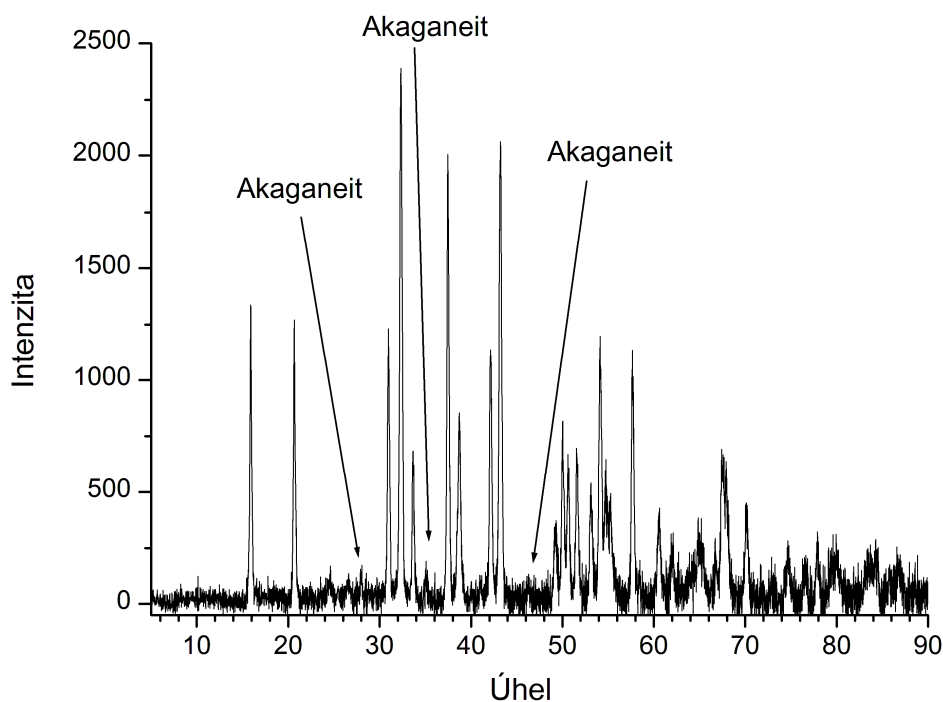


Obrázek 12 Krystalová struktura rokuhniku [43]. Červené body – Fe, zelené body – Cl, větší světle modré body – O, menší tmavě modré body – H.

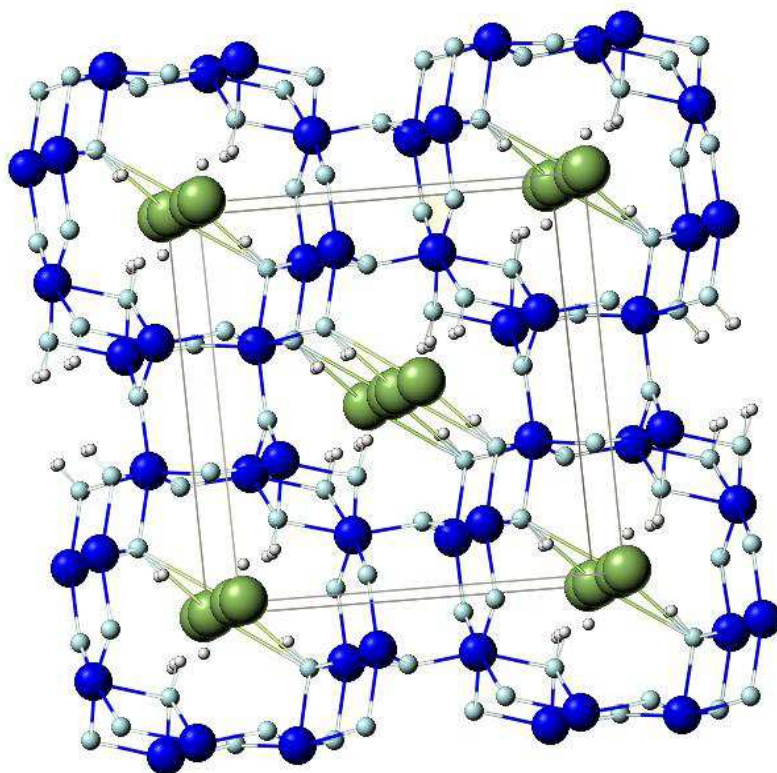


Obrázek 13 Vzorek zkorodovaný v prostředí HCl po dobu 3 týdnů. Korozní vrstva je tvořena pouze rokůhnutem ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

V pátém týdnu (tedy skupina 3) nastal zlom a vytvořila se kromě rokůhnutu i další složka, a to akaganeit-M, jak vyplývá z XRD spektra na obrázku 14. Jedná se o akaganeit (FeOOH) v jehož monoklinické krystalové mřížce jsou zabudovány atomy chloru. Abychom měli jasnou představu, ukážeme si krystalovou strukturu akaganeitu-M na obrázku 15. Akaganeit-M má hnědou až rezavě hnědou barvu [44]. To odpovídá i našemu vzorku, který pokrývá korozní vrstva s různými odstíny hnědé. Povrch je zvrásněný a jsou na něm vypouklá místa a pukliny, které dokazují silné narušování materiálu (obrázek 16).



Obrázek 14 XRD spektrum vzorku zkorodovaného v prostředí HCl po dobu 5 týdnů. Tři zvýrazněné píky náležejí akaganeitu-M ($\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$) a ostatní píky náležejí rokůhnutu ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

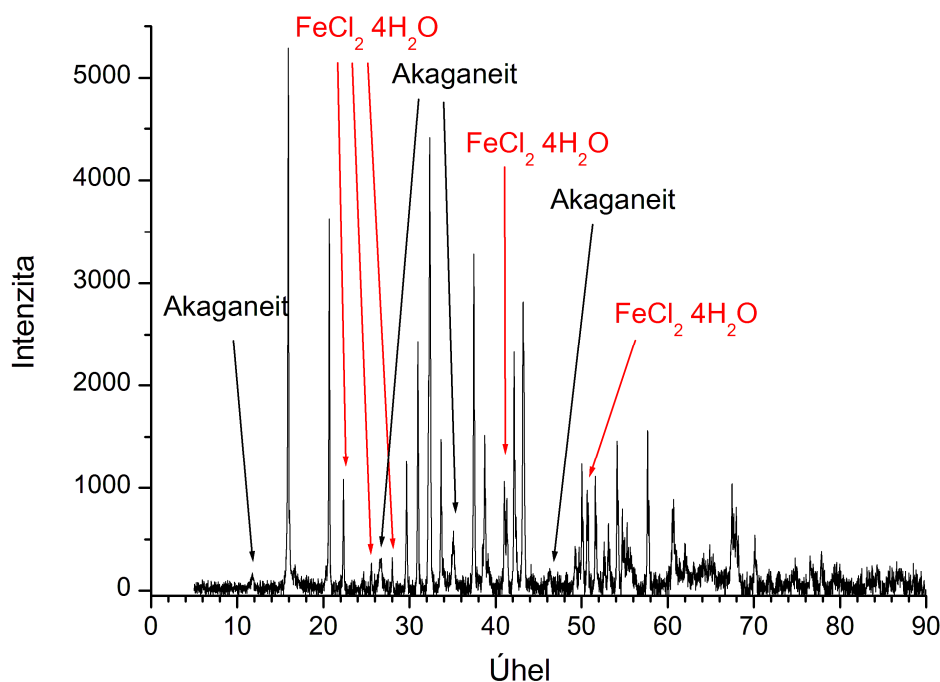


Obrázek 15 Krystalová mřížka akaganeitu-M ($\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$) [41]. Tmavě-modré body – Fe, malé světle-modré body – O, zelené body – Cl, malinké šedé body – H.



Obrázek 16 Vzorek zkorodovaný v prostředí HCl po dobu 5 týdnů. Korozní produkty jsou akaganeit-M $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ a roduhnit ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Ve čtvrté skupině jsou čtyři vzorky, korodované nejdelší dobu, a proto jejich korozní vrstva obsahuje největší počet složek. Toto tvrzení opět dokazuje spektrum z rentgenové difrakce. Na obrázku 17 můžeme vidět píky roduhnit a akaganeitu-M jako v předchozí skupině, ale i novou složku tetrahydrát chloridu železnatého. Tato sloučenina má světle zelenou barvu [45], což může způsobit zesvětlení korozní vrstvy při větším obsahu $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v korozní vrstvě. V našem případě jsme však nepozorovali žádné výrazné barevné změny. Opět jsou na vzorku patrné četné vypukliny a prolákliny, které dokazují silné korozní napadení (Obrázek 18).



Obrázek 17 XRD spektrum vzorku zkorodovaného v prostředí HCl po dobu 7 týdnů. Červené šipky označují přítomnost sloučeniny $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Černé šipky ukazují píky akaganeitu-M $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ a ostatní píky náleží roduhniku ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Obrázek 18 Vzorek zkorodovaný v prostředí HCl po dobu 7 týdnů. Korozní produkty jsou roduhnik ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), akaganeit-M $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$ a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Z těchto získaných výsledků vyplývá, že pro naše účely by bylo možné použít již korozní vrstvu tvořenou dva týdny. V tomto případě bychom, ale přišli o ostatní složky vytvořené v dalších týdnech. Hlavně akaganeit je jednou z hlavních složek koroze železa, jak vyplývá z tabulky 4 a 5. Námi vytvořený akaganeit-M je jen variantou, která se může vyskytovat v půdách bohatších na obsah chloru. Proto jsme se rozhodli, že všechny vzorky se budou korodovat po dobu 5 týdnů, abychom měli zastoupené všechny důležité sloučeniny. Pro další sady FD a FS jsme tento test nedělali, protože jsme se domnívali, že doba pěti týdnů bude dostatečně dlouhá i pro tyto série.

3.3 Korodování v kyselině chlorovodíkové

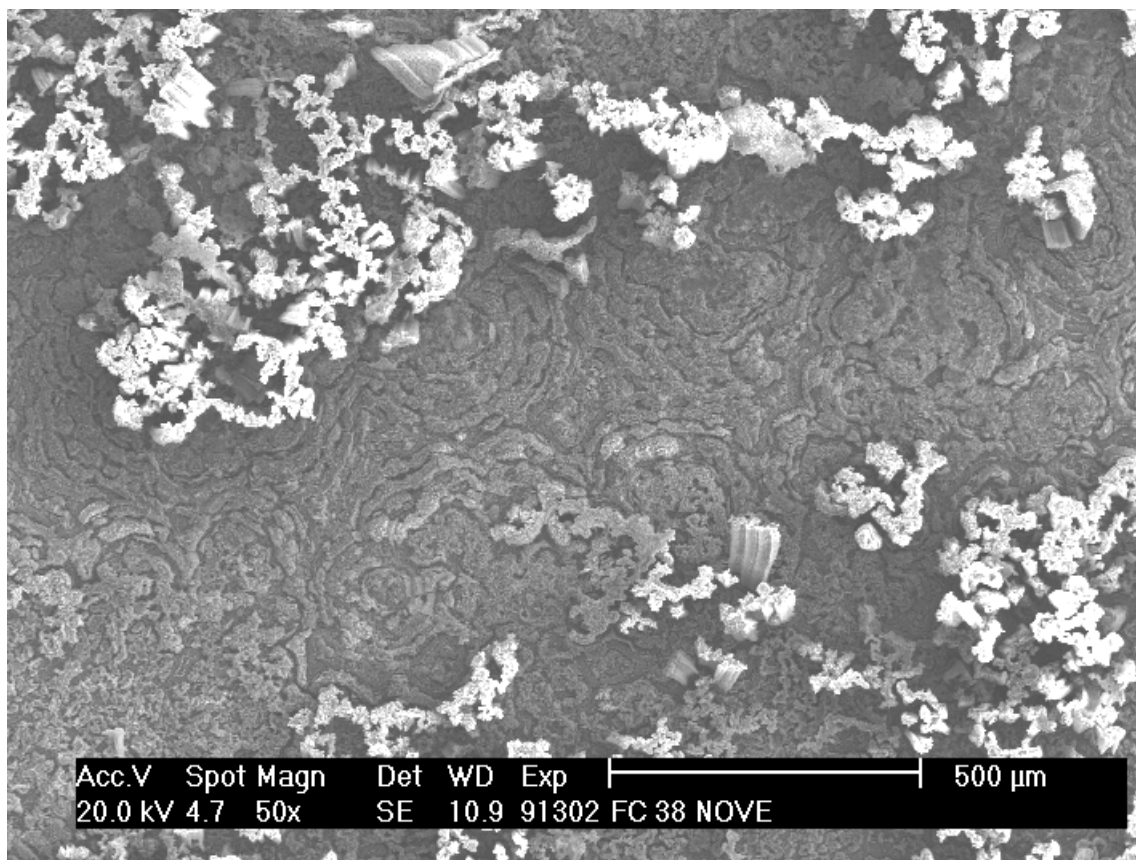
Na tuto sadu jsme použili železné vzorky o rozměrech (1 x 1 x 0,5) cm. Tyto vzorky jsme umístili do exsikátoru na keramickou podložku. Na dně exsikátoru jsme umístili Petriho misku s 20 ml koncentrované HCl. Vzorky jsme takto ponechali po dobu 5 týdnů v temném prostoru při laboratorní teplotě. Po vyjmutí vzorků z exsikátoru, jsme je vysušili ve vakuované sušárně

při teplotě 60 °C po dobu jednoho dne. Chtěli jsme takto předcházet následnému korodování vzorků při uchovávání před plazmochemickým opracováním. Každý takto upravený vzorek jsme vyfotili, pojmenovali a zatačili do bariérové fólie spolu s absorberem kyslíku a vlhkosti.

Z předchozí kapitoly již víme, jaké měla složení korozní vrstva sady FC. Byly to složky rodu hematit a akaganeit-M (obrázek 14). Korozní vrstva je hnědé barvy a má zvrásněný charakter, jak je vidět na obrázku 19. Elektronovým mikroskopem byly pořízeny fotografie povrchu vzorku. Na obrázku 20 vidíme detail korozní vrstvy FC. Část krystalů vystupuje z povrchu. To dokazuje, že korozní produkty leží v několika vrstvách, a proto je povrch vzorku tak členitý. Pod vystouplými krystaly je velmi soudržná vrstva, která je tvořena jakoby v páscech. Tento soudržný podklad je dokladem pevné struktury korozních vrstev sady FC.



Obrázek 19 Vzorek zkorodovaný v prostředí HCl po dobu 5 týdnů, ze sady FC.

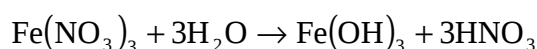


Obrázek 20 Fotografie povrchu vzorku korodovaného v HCl pořízená elektronovým mikroskopem.

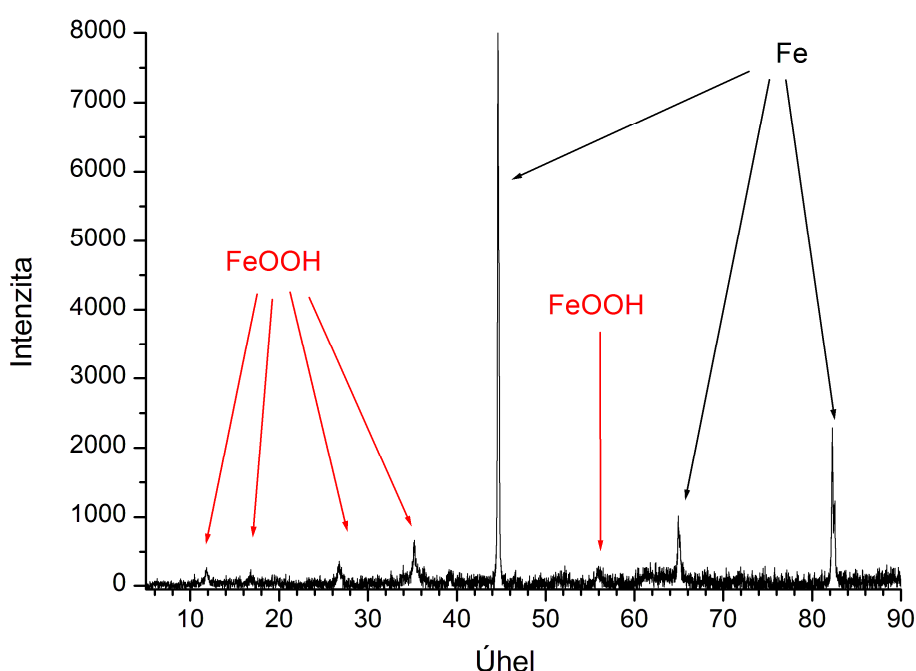
3.4 Korodování v kyselině dusičné

Tato sada byla tvořená vzorky o rozměrech (5 x 2 x 0,5) cm. Sadu vzorků FD jsme nechali zkorodovat v prostředí koncentrované kyseliny dusičné. Do Petriho misky jsme nalili koncentrovanou HNO_3 a dali jí na dno exsikátoru. Vzorky jsme rozmístili na keramickou podložku nad kyselinou a ještě jsme je pokapali několika kapkami kyseliny. Ponechání vzorku jen v parách HNO_3 vyžaduje příliš dlouhou dobu korodování, jak jsme zjistili dříve. Po pěti týdnech jsme vzorky vyjmuli a dali jsme je vysušit do vakuované sušárny na jeden den při teplotě 60 °C. Poté jsme vzorky nafotili a přiřadili jsme jim číslo. Uchovávali jsme je opět v bariérových foliích spolu s absorbéry kyslíku a vlhkosti.

Složení vytvořené korozní vrstvy jsme analyzovali pomocí rentgenové difrakce. Z rentgenové difrakce jsme zjistili, že se jedná o čistý akaganeit FeOOH (obrázek 21), který je jedním z hlavních produktů koroze (tabulky 4 a 5). Za pět týdnů korodování jsme vytvořili jen slabou vrstvu koroze (obrázek 22), protože koncentrovaná kyselina dusičná železo pasivuje a nedochází k dalším reakcím. Samozřejmě nás okamžitě napadlo, proč není v korozní vrstvě nějaká dusíkatá sloučenina. Proto jsme pátrali v literatuře a možný vznik akaganeitu jsme našli v publikaci od Y. Waseda a S. Suzuki [4].



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ je korozní produkt, který je transformován hlavně na polymorfní FeOOH . Tato transformace je nespíše výsledkem disociace Fe^{2+} z kovového jádra a následné oxidace a dehydratace [4]. Tato vrstva není ideální, ale můžeme si na ní ukázat účinky plazmochemické redukce na čistý akaganeit.

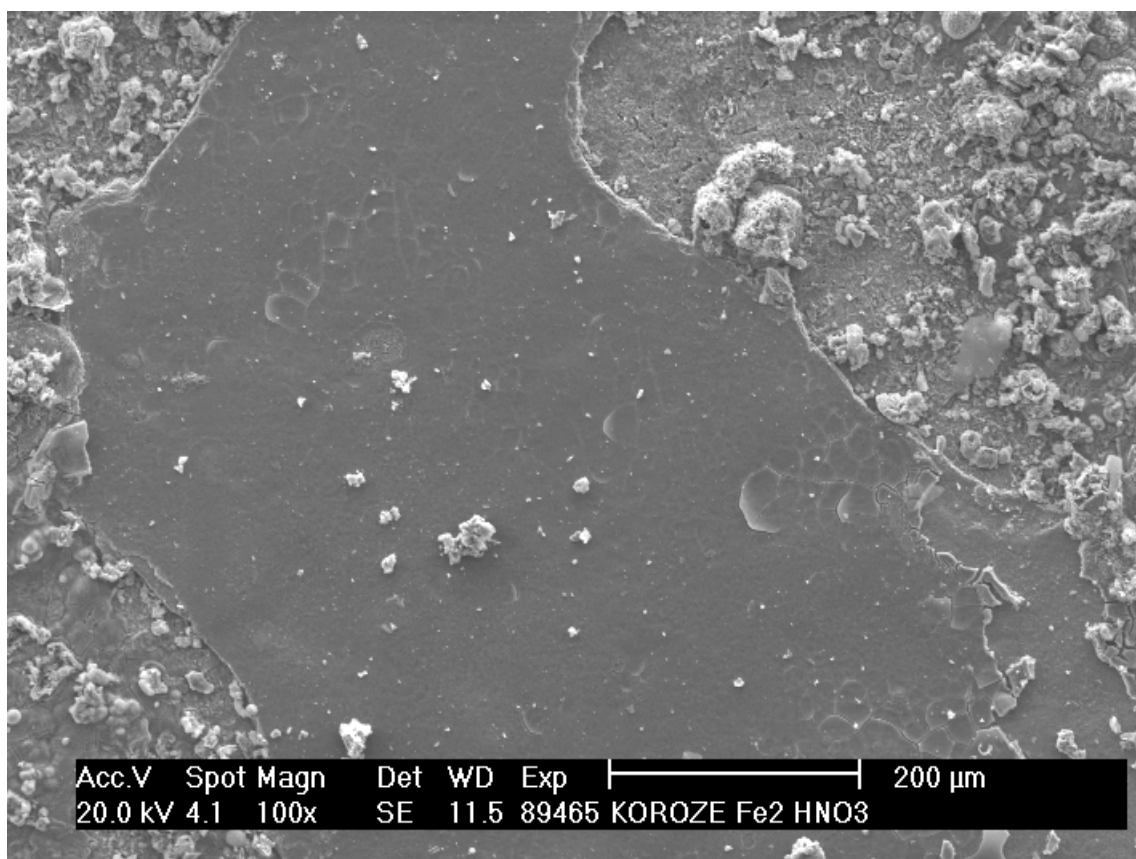


Obrázek 21 XRD spektrum vzorku zkorodovaného v prostředí HNO_3 po dobu 5 týdnů, ze sady FD.

Vrstva má jemný práškovitý charakter a je velmi tenká, jak je vidět na obrázku 22. Jsou zde světlejší místa, kde je vrstva tenčí než v tmavších částech. Fotografii této korozní vrstvy z elektronového mikroskopu si můžeme prohlédnout na obrázku 23. Ve středové části fotografie dominuje hladký pás, který představuje tmavé části na vzorku. Tento pás je pokryt drobnými prasklinkami, což naznačuje vnitřní pnutí této vrstvy. V ostatních částech fotografie je vidět jen částečné pokrytí povrchu krystaly FeOOH . Jsou rozmístěny samostatně a to má za následek jemnou a nesoudržnou strukturu této vrstvy.



Obrázek 22 Vzorek zkorodovaný v prostředí HNO_3 po dobu 5 týdnů, ze sady FD.



Obrázek 23 Fotografie povrchu vzorku zkorodovaného v HNO_3 pořízená elektronovým mikroskopem.

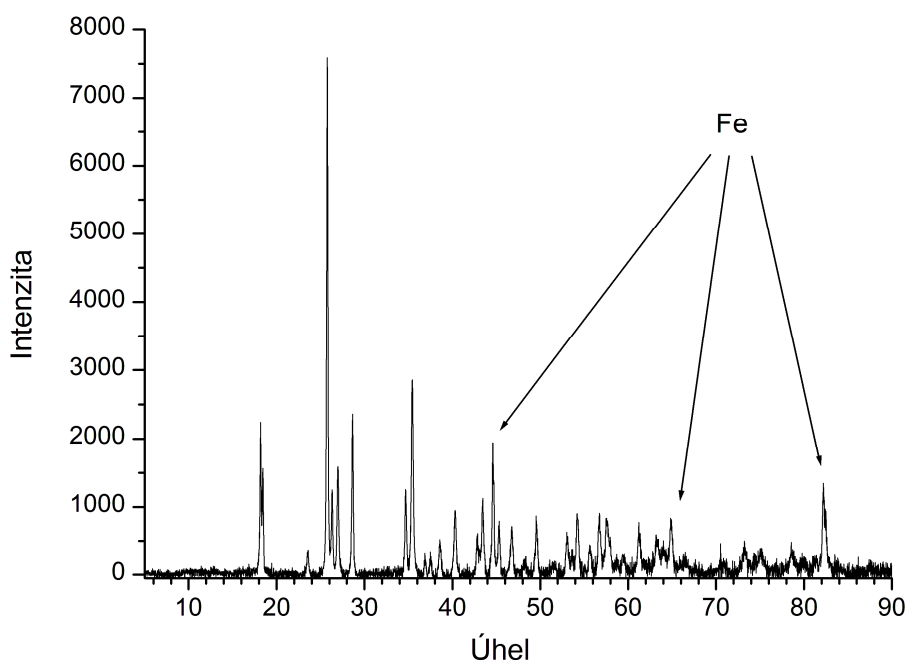
3.5 Korodování v kyselině sírové

Pro tuto sadu jsme opět použili vzorky o rozměrech (5 x 2 x 0,5) cm. Připravovali jsme ji obdobně jako sadu FD, jen s tím rozdílem, že zde jsme používali koncentrovanou kyselinu sírovou. Tedy vzorky byly umístěny v exsikátoru s parami kyseliny sírové a byly ještě pokapány několika kapkami této kyseliny. Po uplynutí pěti týdnů jsme vzorky vysušili ve vakuované sušárně při teplotě 60 °C po dobu jednoho dne. Všechny vzorky byly zadokumentovány, očíslovány a uloženy v bariérových fóliích. Všechny vzorky z této sady pokývala bílá souvislá vrstva jen s mírným zvrásněním, jak je vidět na obrázku 24. Tato bílá vrstva byla tvořena szomolnokitem, tedy $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, což dokazuje XRD spektrum na obrázku 25. Strukturu této vrstvy si můžeme prohlédnout na fotografii z elektronového mikroskopu (na obrázku 26). Vidíme krystaly szomolnokitu pevně posazené k sobě. Také vidíme, že krystaly vznikaly v několika vrstvách. Toto vysvětluje pevnou a kompaktní strukturu této korozní vrstvy.

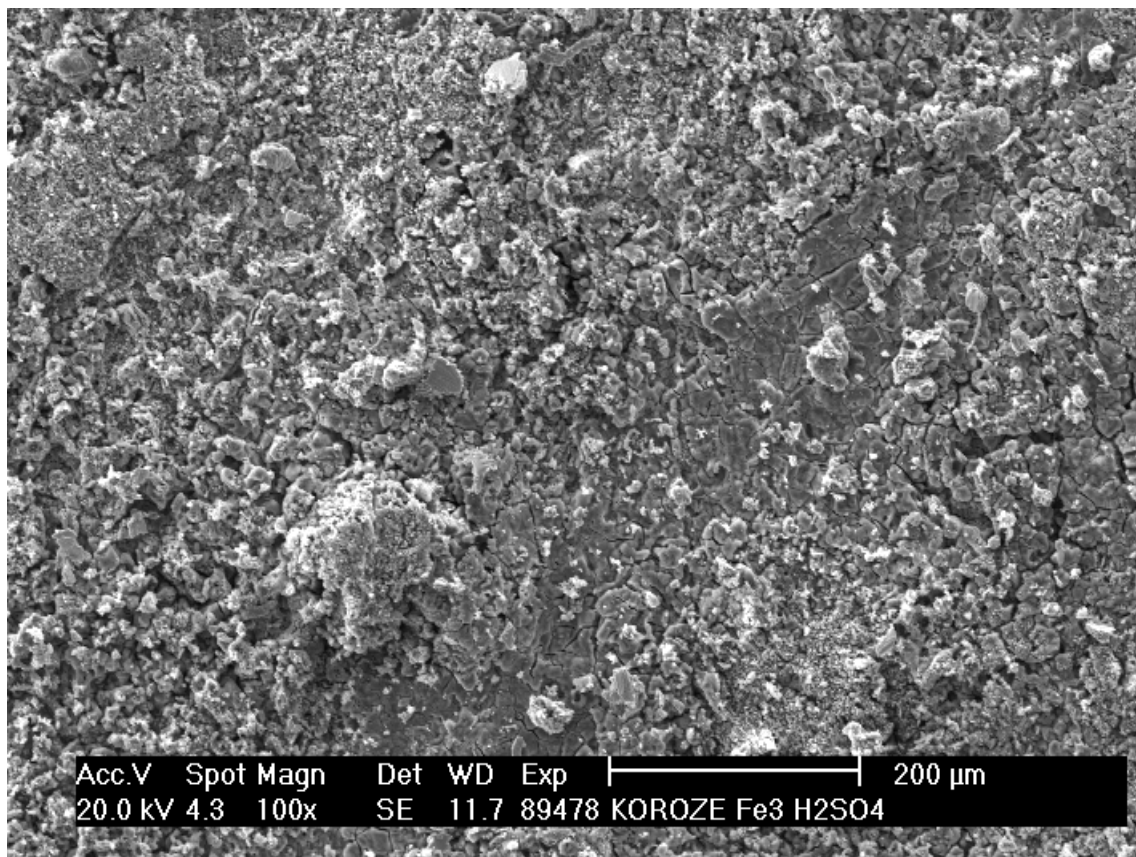
Szomolnokit se může také vyskytovat na archeologickém materiálu (tabulka 4), proto je pro nás vhodný. Szomolnokit má monoklinickou krystalovou mřížku. Mechanismus vzniku u této sloučeniny je jasný, nastala prostá reakce železa s kyselinou sírovou za vzniku síranu železnatého.



Obrázek 24 Vzorek zkorodovaný v prostředí H_2SO_4 po dobu 5 týdnů, ze sady FS.



Obrázek 25 XRD spektrum vzorku zkorodovaného v prostředí H_2SO_4 po dobu 5 týdnů, ze sady FS. Zvýrazněné píky odpovídají železu a ostatní píky odpovídají szomolnokitu ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).



Obrázek 26 Fotografie povrchu vzorku korodovaného v H_2SO_4 z elektronového mikroskopu.

3.6 Příprava korozní krusty s pískem

U poslední sady vzorků jsme se snažili simulovat silné korozní inkrustace na železe. A zajímalo nás chování této silné korozní vrstvy v plazmatu. Železné vzorky byly o rozměrech (5 x 2 x 0,5) cm. Vzorky jsme hustě posypali pískem a zalili jsme je kyselinou chlorovodíkovou. Tyto vzorky byly ponechány v exsikátoru s HCl po dobu pěti týdnů. Na povrchu vzorků se vytvořila písková krusta, jak je vidět na obrázku 27. Tato krusta měla pevný a kompaktní charakter. Před dalším zpracováním jsme vzorky vysušili ve vakuované sušárně o teplotě 60 °C po dobu jednoho dne. Takto připravené vzorky jsme zadokumentovali a uskladnili v bariérové fólii s absorberem kyslíku a vlhkosti.

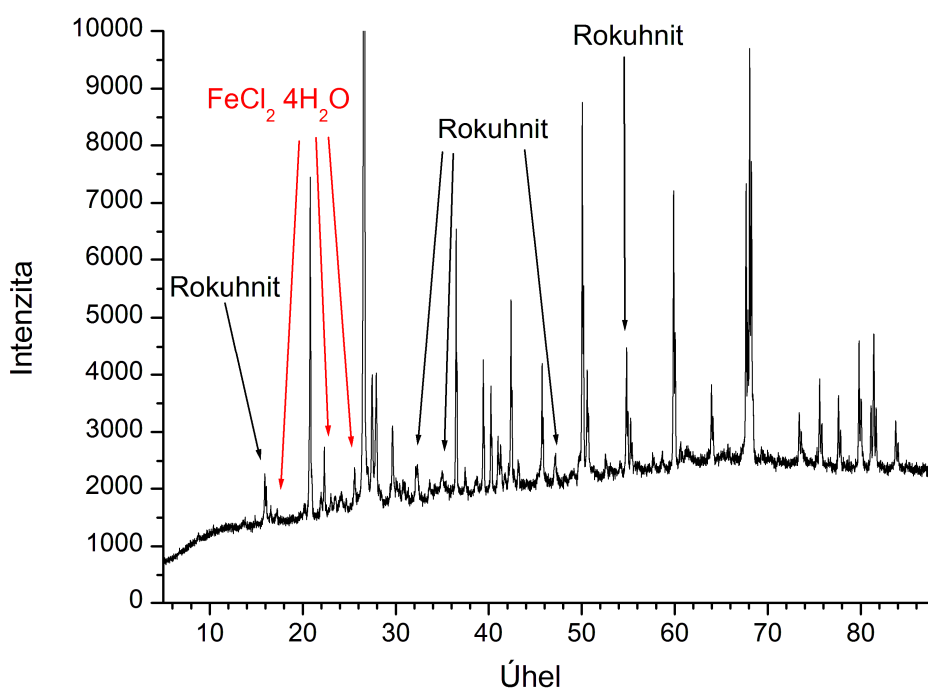


Obrázek 27 Vzorek s pískovou krustou korodovaný v prostředí HCl po dobu 5 týdnů, sada FP.

Vzorky jsme podrobili analýze XRD, abychom opět zjistili složení inkrustační vrstvy. Nejdříve jsme analyzovali samotný písek, abychom mohly odlišit sloučeniny písku a námi vytvořené složky. Všechny sloučeniny obsažené v písku jsou v tabulce 7 a jedná se o běžně vyskytující se složky písku. XRD spektrum písku je uloženo v příloze jako obrázek 96. Výsledky analýzy inkrustační vrstvy jsou na obrázku 28. Inkrustační vrstva je tvořena zrnky písku pospojovaných rokuhnitom a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Nevytvořila se tedy žádná sloučenina kyseliny chlorovodíkové s pískem.

Tabulka 7 Složky obsažené v písku.

Vzorec	Název	Krystalová soustava
SiO_2	Křemen	Hexagonální
$\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Al}_{1.05}\text{Si}_{2.95}\text{O}_8$	Albit	Triklinická
KAlSi_3O_8	Ortoklas	Monoklinická
CaCO_3	Uhličitan vápenatý	Ortorhombická
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Muskovit	Monoklinická



Obrázek 28 XRD spektrum vzorku s pískovou krustou zkorodovaného v prostředí HCl po dobu 5 týdnů, ze sady FP. Černé šipky ukazují píky rokuhnitu ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a červené šipky ukazují na píky $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ostatní píky patří sloučeninám obsažených v písku.

4. APLIKACE PLAZMATU

Díky širokému spektru různých vlastností plazmatu, které jsme schopni snadno ovlivňovat vnějšími podmínkami, je i šíře aplikací neobyčejně rozsáhlá. Sahá od nejjednoduššího využití plazmatu jako zdroje záření, přes řadu plazmochemických procesů vedoucích k úpravám povrchových vlastností materiálů a tvorbu materiálů zcela nových, až po termojadernou syntézu [47].

Nás ovšem zajímá využití plazmatu v restaurátorské praxi, tedy opracování korozních produktů na kovech. V našem případě se jedná o využití redukčních účinků nízkotlakého nízkoteplotního neizotermického radiofrekvenčního vodíkového plazmatu, jehož významným efektem je odbourávání korozních vrstev. Pro jasnější pochopení problému si představíme základní pojmy spojené s plazmatem. Pod pojmem plazma se nejčastěji rozumí tzv. čtvrté skupenství hmoty. Ke změně skupenství dochází ohříváním příslušné látky na teploty vyšší, než jsou vazebné energie jednotlivých stavů hmoty [48]. Plazma se skládá z elektronů, iontů a neutrálních částic v základním stavu, excitovaných částic a fotonů [49].

4.1 Základní vlastnosti plazmatu

Kvazineutralita ($N^- \approx N^+$), tj. počet kladných a záporných nábojů je stejný, plazma se navenek chová jako neutrální prostředí.

Lineární rozměry plazmatu l musí být mnohem větší než charakteristická délka elektrostatického odstínění h_D , tzv. Debyova délka ($l \gg h_D$).

V ideálním plazmatu je dostatečný počet částic N_D v Debyově kouli a tudíž je Debyeův poloměr významným parametrem.

Frekvence elektronových fluktuačních oscilací plazmatu (plazmová frekvence) ω_p musí být podstatně větší než srážková frekvence ν , [50].

4.1.1 Stupeň ionizace

Stupeň ionizace určuje chování plazmatu. V plazmatu dochází k rozpadu neutrálních atomů na kladně nabitě ionty a záporné elektrony, přičemž většina laboratorních typů plazmatu je pouze částečně ionizována. Poměr koncentrace iontů a atomů n_i/n_a se nazývá stupeň ionizace. Tento důležitý parametr plazmatu obecně závisí na zdroji, resp. způsobu ionizace [51]. Ve slabě ionizovaném plazmatu je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabitě částice se tedy srážejí převážně s molekulami plynu. Tato klasifikace plazmatu není jen formální, ale charakterizuje i fyzikální vlastnosti plazmatu. Při srážkách nabitých částic s molekulami plynu je energie vzájemného působení daná polarizačními silami, jejichž potenciální energie klesá se vzdáleností r jako r^{-4} [52].

4.1.2 Elektrická vodivost plazmatu

Elektrická vodivost plazmatu je jednou z jeho nejvýznamnějších vlastností. Lze ji vyjádřit jako rovnici (3.2) součtu imaginární a reálné části:

$$\sigma = \sigma_{\text{Im}} + \sigma_{\text{Re}}, \quad 3.2$$

kde σ_{Im} je imaginární část elektrické vodivosti plazmatu a představuje posun fáze a σ_{Re} je reálná část elektrické vodivosti plazmatu a představuje odpor. Plazma se chová jako kapacita + indukčnost [50].

Charakter elektrické vodivosti plazmatu výrazně závisí na tom, zda je plazma silně nebo slabě ionizované. U slabě ionizovaného plazmatu elektrická vodivost narůstá s koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic elektrická vodivost klesá s rostoucí teplotou elektronů. U silně ionizovaného plazmatu je situace úplně odlišná: elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a roste s teplotou elektronů s exponentem $3/2$. Proto plazma při vysoké teplotě může být vodivější než kovové vodiče.

Díky elektrické vodivosti plazmatu působí na plazma také magnetické pole. Silové účinky pocházejí od Lorentzovy síly, která působí na pohybující se volné elektrické náboje v plazmatu. Lorentzova síla brání pohybu nabitých částic plazmatu ve směru kolmém na magnetické siločáry, přitom ve směru siločar se magnetické účinky neprojevují.

S narůstající koncentrací nabitých částic se mění i koeficient tepelné vodivosti. V limitním případě vysokoteplotního plazmatu jeho tepelnou vodivost určuje elektronový plyn. U nízkoteplotního plazmatu se uplatňují i jiné mechanismy přenosu tepla, spočívající v přenosech energie při disociaci, excitaci a ionizaci molekul [52].

4.2 Vysokoteplotní a nízkoteplotní plazma

Vysokoteplotní plazma – Střední energie nabitých částic je větší než 100 eV, čemuž přísluší teplota neutrálního plynu vyšší než 10^5 K. Stupeň ionizace je velmi vysoký. Vyskytuje se ve hvězdách, při experimentech s řízenou termonukleární syntézou a v astrofyzice [47].

Nízkoteplotní plazma – teplota neutrálního plynu je nižší než 10^4 K. Stupeň ionizace je nízký 1-10%. Vyskytuje se např. v plameni, zářivkách, při elektrickém výboji za sníženého tlaku, v elektrickém oblouku. Využívá se pro technologie na výrobu povlaků nebo modifikování povrchů pro zlepšení vlastností materiálů [47].

4.3 Izotermické a neizotermické plazma

Nízkoteplotní plazma je možné dále rozdělit na izotermické i neizotermické [51]. **Izotermické plazma** je charakterizováno přibližně stejnou teplotou elektronů, iontů a neutrálního plynu. Teplota je nižší než $2 \cdot 10^4$ K [51].

Neizotermické plazma je díky vysoké teplotě elektronů (více než 10^5 K) a tím i značné reaktivitě vhodné pro plazmochemické aplikace. Teplota neutrálního plynu je v tomto případě poměrně nízká (přibližně 300 – cca 1000 K). V plazmatu jsou elektrony účinkem vnějšího elektrického pole urychlovány a jejich energie je přenášena pomocí srážek na molekuly. Chemické reakce v plazmatu probíhají v důsledku velkého počtu nejrůznějších srážek odlišně oproti běžným termodynamickým podmínkám [53].

Neizotermické plazma je vytvářeno zejména v následujících typech výbojů:

- Bariérové výboje
- Stejnoseměrný nebo nízkofrekvenční doutnavý výboj
- Radiofrekvenční výboj
- Mikrovlnný výboj
- Koronový výboj

4.4 Reakce v plazmatu

V plazmatu dochází k celé řadě procesů, ať už to jsou srážky elektronů s molekulami, atomy, ionty, nebo srážky molekul, atomů a iontů mezi sebou navzájem. Stejně tak dochází k velkému množství fotochemických procesů. V místech s vysokou teplotou nastává i tepelná disociace molekul, současně samozřejmě probíhají i excitace nebo ionizace (v závislosti na teplotě). Takto vytvořené částice (atomy, excitované molekuly, ionty, elektrony) mohou difúzí proniknout do míst s nižší teplotou a proběhne tu opačný proces: rekombinace nebo deexcitace [6]. Přehled základních reakcí probíhajících v plazmatu je uveden v tabulkách 8 a 9.

Tabulka 8 Přehled základních reakcí probíhajících v plazmatu. Srážky elektronů s těžkými částicemi. * značí excitovaný stav, m označuje metastabilní částici, M je libovolné těleso včetně stěny plazmového reaktoru [47, 54].

Srážky elektronů s těžkými částicemi	
$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$	excitace
$A^{*/m} \rightarrow A^+ + e^-$	spontánní ionizace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	indukovaná ionizace
$e^- + AB \rightarrow A^* + B + e^-$	disociace molekul
$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$	disociativní ionizace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^{**} + e^-$	postupná excitace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^+ + 2e^-$	postupná ionizace
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů
$e^- + A^- \rightarrow A + 2e^-$	odnímání elektronů
$e^- + A^+ \rightarrow A$	rekombinace
$e^- + AB^+ \rightarrow A + B$	disociativní rekomb.
$e^- + A^+ + M \rightarrow A + M$	třítělesová rekomb.

Tabulka 9 Přehled srážek mezi těžkými částicemi probíhajících v plazmatu. * značí excitovaný stav, m označuje metastabilní částici, M je libovolné těleso včetně stěny plazmového reaktoru [47, 54].

Srážky mezi těžkými částicemi	
$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní emise záření
$AB + h\nu \rightarrow AB^*$	absorpce záření
$AB^* \rightarrow AB$	spontánní deexcitace
$A^* + M \rightarrow A + M$	indukovaná deexcitace („quenching“)
$AB^* \rightarrow A + B$	spontánní disociace
$AB^* + h\nu \rightarrow A + B$	indukovaná disociace
$A + B \rightarrow AB^*$	rekombinace
$A + B + M \rightarrow AB^* + M$	třítělesová rekombinace
$A^* + B \rightarrow A + B^*$	přenos exc. energie
$A^* + B^* \rightarrow A + B^{**}$	„pooling“
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	přenos náboje

4.5 Generování plazmatu

Vznik plazmatu je možný v podstatě dvěma základními mechanismy. První možností je zahřívání, ať již chemickou cestou (oxidací - hořením, termojadernou syntézou) nebo smršťováním objektu (gravitací nebo elektromagnetickým polem, je-li plynné prostředí vodivé). Druhou možnost pak představují nejrůznější elektrické výboje [47].

Při napájení výbojů napětím s dostatečně velkou frekvencí nastanou ve výbojové dráze jiné procesy než ve stacionárním výboji nebo ve výboji napájeném napětím s malou frekvencí. Ve stacionárním a nízkofrekvenčním výboji jsou jasně odlišeny jednotlivé části výboje, na rozdíl od vysokofrekvenčního (vf) výboje, kde se vytvoří jakýsi stacionární stav stejný v celé periodě. Vnější vzhled vf výboje je následkem toho homogenní. Pracovní a zápalné napětí vf výboje je nízké. Můžeme to vysvětlit kmitavým pohybem nosičů náboje ve výbojovém prostoru. Typickým znakem vf výbojů je skutečnost, že procesy na elektrodách nemají žádný vliv na vlastnosti výbojů. Elektrody vf výbojů nemusí být uvnitř výbojové trubice, ale mohou být umístěny vně trubice [48].

O vysokofrekvenčním výboji hovoříme v souvislosti s frekvencí nad 1 MHz [54]. Vysokofrekvenční plazmata se rozdělují na mikrovlnná (MW) radiofrekvenční (RF), [55]. Podle vazby mezi elektromagnetickým polem a plazmatem rozlišujeme kapacitně vázané (CCP) nebo indukčně vázané (ICP) plazma. Kapacitně vázané plazma vzniká přiložením vysokofrekvenčního napětí na vodivé elektrody. Induktivně vázaný výboj se vytváří v elektromagnetickém poli vysokofrekvenční cívky [48].

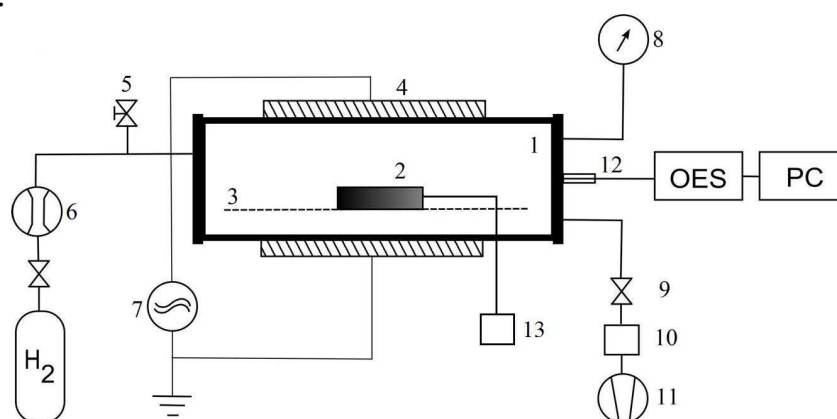
5. EXPERIMENTNÍ USPOŘÁDÁNÍ

Plazmochemické zařízení se skládá z válcového reaktoru vyrobeného z křemenného skla o délce 90 cm a vnitřním průměru 9,5 cm, na němž jsou válcové měděné elektrody umístěny proti sobě a připevněny pomocí skleněného vlákna. Válcový reaktor je připojen přes elektromagnetický a kulový ventil k rotační olejové vývěvě. Přivíráním elektromagnetického ventilu jsme regulovali tlak, který jsme měřili kapacitronem typu CRT 90 (Leybold Vacuum) s maximálním tlakem 10 Torr (1333 Pa). Pracovali jsme za tlaku 150 až 200 Pa.

Elektrody jsou připojeny přes impedanční přizpůsobovací člen k radio-frekvenčnímu (RF) generátoru CESAR 1310 (výrobce Dressler) o frekvenci generátoru 13,54 MHz a o maximálním výkonu 1000W. Na horní elektrodu bylo přivedeno RF napětí a na spodní elektrodu zemněný pól RF generátoru. Generátor pracuje jak v kontinuálním, tak i pulzním režimu. Vytvářeli jsme kapacitně vázaný vodíkový výboj. Vodík byl do reaktoru dodáván přes regulátor hmotnostního průtoku typu F-201CV-100-RAD-33V (Bronkhorst), kterým jsme nastavili průtok vodíku na 50 sccm. Celý reaktor je odstíněn Faradayovou klecí.

Vzorky jsme vkládali dovnitř reaktoru na skleněné rošty tak, aby byly umístěny co nejvíce ve středu reaktoru. Teplotu vzorku jsme měřili pomocí termosčlátku typu K zavedeného do kovového vzorku, jehož složení bylo stejné jako složení ošetřovaného vzorku. Vzorek s termosondou a ošetřovaný vzorek byly v reaktoru umístěny vedle sebe. Celý proces byl plně automatizován a všechny přístroje jsme ovládali pomocí programu A3 Kontlorer, který nám pro tyto účely vyvinul Mgr. Radel Přikryl Ph.D. a jehož ovládací obrazovka je ukázána v příloze na obrázku 94.

Během plazmochemické redukce jsme sledovali vznikající spektra OH radikálů pomocí optického emisního spektrometru Ocean Optics HR4000 s detektorem TCD1304AP. Rozsah spektrometru je 249 – 350 nm, což plně vyhovuje našim požadavkům (ukazatelem redukce jsou OH radikály, jejichž spektrum se nachází v oblasti 300 – 325 nm, více informací naleznete v kapitole 7.1). Světelný signál byl do spektrometru veden křemenným optickým kabelem. Optické vlákno je složeno ze svazku tenkých vláken, jejichž průměr je 5 μm . Optický kabel jsme držákem připevnili k čelnímu okénku z křemenného skla. Schéma pracovního zařízení je na obrázku 29.



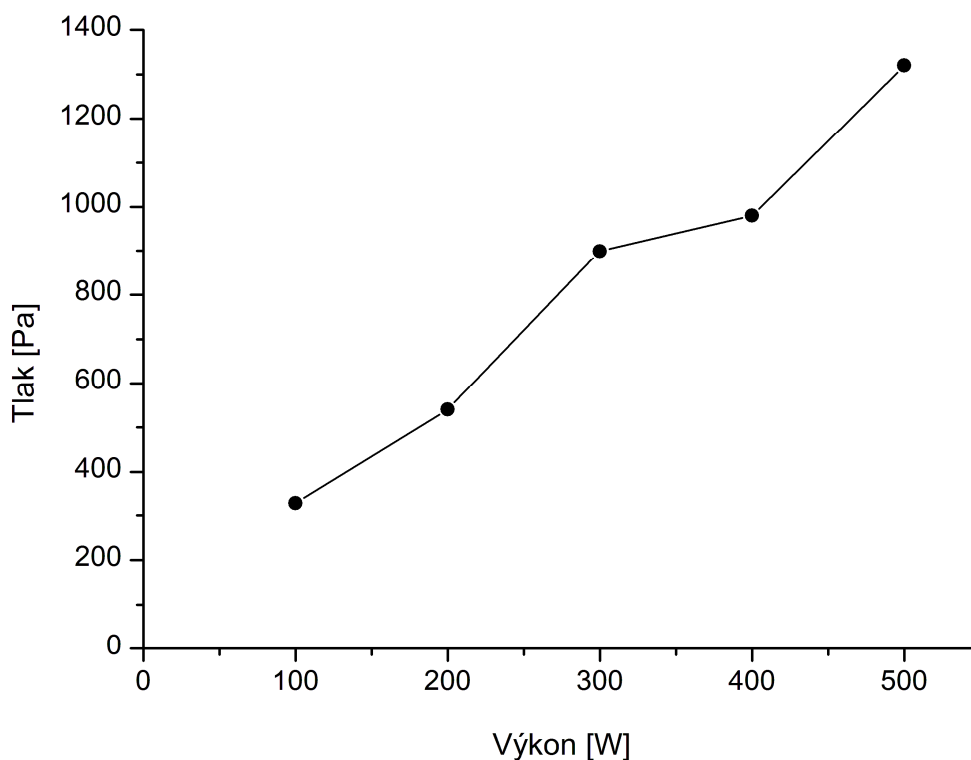
Obrázek 29 Experimentální zařízení: 1 – válcový reaktor z křemenného skla, 2 – vzorek s korozní vrstvou, 3 – skleněný rošt, 4 – vnější válcové měděné elektrody, 5 – zavzdušňovací ventil, 6 – regulátor hmotnostního průtoku, 7 – generátor RF napětí a impedanční přizpůsobovací člen, 8 – manometr, 9 – kulový vakuový ventil, 10 – elektromagnetický ventil, 11 – rotační olejová vývěva, 12 – optický kabel, 13 – termosonda.

6. PLAZMOCHEMICKÁ REDUKCE KOROZNÍCH VRSTEV

Princip plazmochemické metody spočívá ve využití redukčních účinků nízkotlakého radiofrekvenčního vodíkového plazmatu, a tedy výsledkem opracování v plazmatu je redukce korozních produktů.

Modelové vzorky jsme vystavili působení v plazmatu po dobu 90 – 120 min v závislosti na rychlosti redukce koroze. Rychlost redukce koroze je závislá na zvoleném výkonu, tlaku, teplotě, průtoku a také režimu (kontinuální či pulzní). Průtok vodíku je volen tak, aby vodík stačil zreagovat s korozní vrstvou, ale aby nedocházelo k dalším nežádoucím reakcím (50 sccm).

Abychom mohli zvolit optimální tlak, museli jsme si definovat krajní mez zhášení plazmatu (Obrázek 30), což bylo provedeno již pro diplomovou práci [56]. Výboj zhasíná při tlacích, které jsou vyšší, než je krajní mez zhášení plazmatu. Tedy vhodný tlak pro náš proces musí být nižší než 300 Pa. Na obrázku 27 vidíme, že s rostoucím výkonem si můžeme dovolit vyšší tlak. Jako optimální tlak jsme volili 150 až 200 Pa, poněvadž je dostatečně vzdálen od krajní meze zhášení a lze jej použít i pro nižší výkony. Další výhodou je, že při takto nízkém tlaku nebude docházet k nežádoucím reakcím.



Obrázek 30 Graf ukazující krajní mez zhášení plazmatu [56].

Teplota hraje velkou roli, protože podstatně urychluje redukci, ale nelze sama o sobě regulovat, pouze díky dobře zvolenému režimu a výkonu. Vlivem vysoké teploty mohou nastat metalografické změny materiálu a lze tak snadno ztratit cenné informace o výrobě materiálu [57]. **Teplotu vzorku** jsme měřili pomocí termočlánku typu K zavedeného do kovového vzorku, jehož složení bylo stejné jako složení ošetřovaného vzorku. Také jsme zjišťovali **rotační teplotu plazmatu**, která odpovídá teplotě neutrálního plynu v plazmatu a je tedy důležitým parametrem plazmatu jako takového.

Plazmochemická redukce byla prováděna při různých výkonech generátoru. Byl odzkoušen kontinuální i pulzní režim generování plazmatu. Pro pulzní režim byla zvolena střída 25 %, 50 % a 75 % o frekvenci 1000 Hz. Pro sady FC a FS byly použity výkony 100 W až 400 W a to jak v kontinuálním tak i v pulzním režimu. U sady FD postačoval výkon 100 W až 300 W a opět jsme pracovali v obou možných režimech. Sadu FP jsme ošetřovali pouze v kontinuálním režimu v rozmezí výkonů 100 W až 400 W.

Vodík už sám o sobě má prokázané redukční účinky, ve výboji však dochází k disociaci molekulárního vodíku. Vzniká tak vodíkový radikál, který je velmi reaktivní a ochotně reaguje s korozními produkty na povrchu vzorku. Vodíkový radikál redukuje velmi dobře chloridy za tvorby kyseliny chlorovodíkové. Tu jsme sice přímo neprokázali, ale podílil se významně na znehodnocování oleje v rotační olejové vývěvě. V současnosti byla dokončena modifikace čerpacího systému aparatury, které umožní zachytávání produktů výboje ve vymrazovače s kapalným dusíkem, takže by mělo být možné přítomnost HCl explicitně prokázat. Mimo to vodíkové radikály reagují s kyslíkem z korozní vrstvy za vzniku hydroxylových radikálů. Vznik tohoto radikálu v průběhu redukce je typickým projevem a sledujeme ho pomocí optického emisního spektrometru.

Ošetřené vzorky by na vzduchu mohly snadno zkorodovat vlivem vzdušné vlhkosti a působením kyslíku. Proto před samotnými analýzami vzorků jsme museli vzorky zabezpečit. Každý vzorek byl po redukci vyfotografován a poté zataven do bariérové fólie spolu s absorberem kyslíku a vlhkosti. Stejný postup se běžně využívá i v konzervátorské praxi. Takto byly vzorky bezpečně zakonzervovány, než byly podrobeny materiálovým analýzám.

Součástí posouzení účinku procesu redukce je prvková analýza SEM-EDX korozní vrstvy před i po plazmochemické redukci. Zanalyzovali jsme každý ošetřený vzorek, a díky tomu jsme schopni posoudit vliv nastavených podmínek v reaktoru na strukturu a prvkové složení vrstvy po redukci. Pro větší přehlednost jsou výsledky této analýzy v samostatném oddíle (kapitola 9).

V následujících kapitolách 7 a 8 jsou shrnuty všechny podstatné výsledky získané experimentem. Pro každý typ korozní vrstvy je provedeno hodnocení zvlášť, neboť se od sebe svým chováním v plazmatu výrazně odlišují. Výjimku tvoří teplota vzorku, která je ve většině připravovaných sad stejná. Ve formě tabulek jsou shrnuty základní nastavené pracovní podmínky. Pro každé nastavení jsou dále uvedeny grafy závislosti relativní intenzity OH radikálů na čase zachycující průběh redukce, které jasně dokumentují odlišné chování daných typů korozních vrstev v plazmatu. Kromě komentáře k redukci za daných podmínek jsou přiloženy i fotografie vzorků po plazmochemické redukci, neboť mají značnou vypovídací hodnotu.

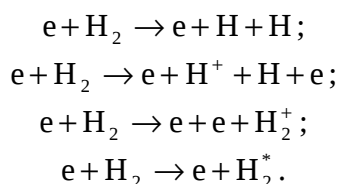
7. DIAGNOSTIKA PLAZMATU

Optická emisní spektroskopie (OES) je základní metodou diagnostiky plazmatu. Její předností je značná univerzálnost pro nejrozličnější typy plazmatu, navíc nijak neovlivňuje procesy probíhající uvnitř plazmatu. Optickou emisní spektroskopií lze určit složení plazmatu a informace o jeho teplotě neutrálního plynu a rozdělení energií [58].

Spektrální diagnostické metody využívající měření intenzit molekulových spekter byly propracovány hlavně pro spektra dvouatomových molekul a radikálů. Víceatomové molekuly snadno disociují a celá hierarchie aktivačních energií různých plazmochemických reakcí znesnadňuje správnou interpretaci naměřených hodnot. Pro určení složení plazmatu obvykle využíváme porovnání změřeného spektra se spektry v tabulkách [59].

7.1 Optická emisní spektroskopie během redukce

Ve vodíkovém plazmatu dochází ke srážkám elektronů urychlených vnějším elektrickým polem s molekulami vodíku, což vede hlavně ke vzniku vodíkových radikálů, vodíkových kationtů, dalších elektronů a vibračně nebo elektronově excitovaných neutrálních molekul vodíku [13, 16]:



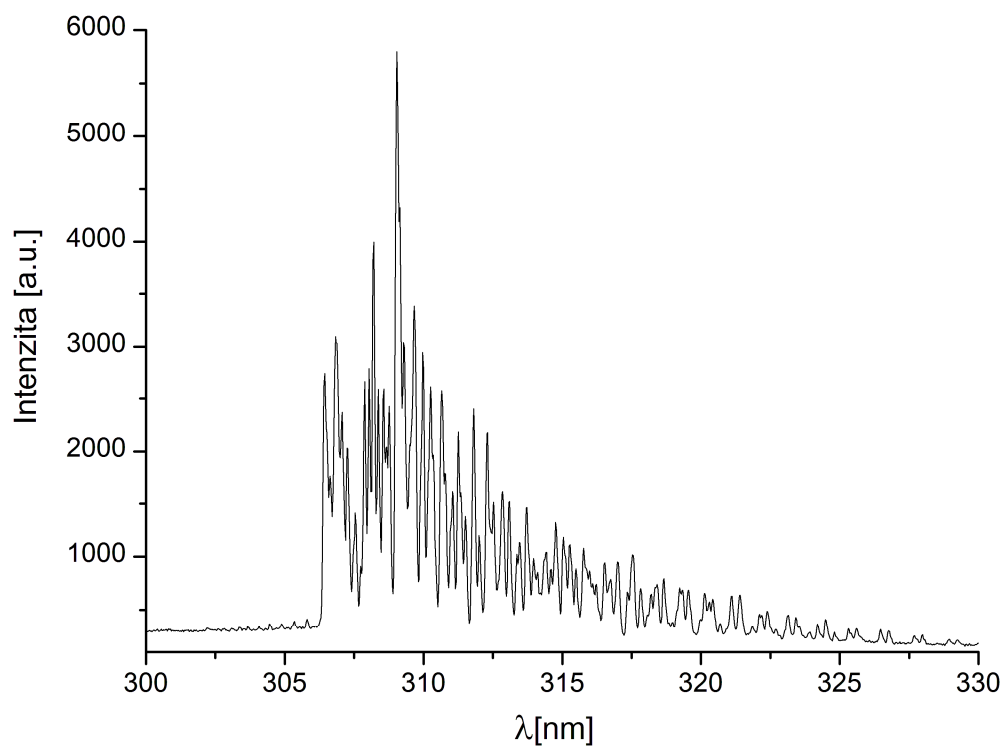
Vodík v atomárním stavu i ionty jsou velmi reaktivní částice schopné napadat molekuly korozních produktů v povrchové vrstvě ošetřovaného vzorku – předmětu. Neutrální excitované molekuly vykazují nižší reaktivitu než atomární vodík, jsou však přítomny ve vysoké koncentraci, a přispívají tím také k procesu degradace korozní vrstvy [60].

Vodík od počátku reaguje s kyslíkem z povrchu zkorodovaných vzorků, za současného uvolňování OH radikálů do plazmatu. Molekulový pás radikálů OH se nachází v oblasti vlnových délek 306 – 330 nm, jak můžeme vidět na obrázku 31.

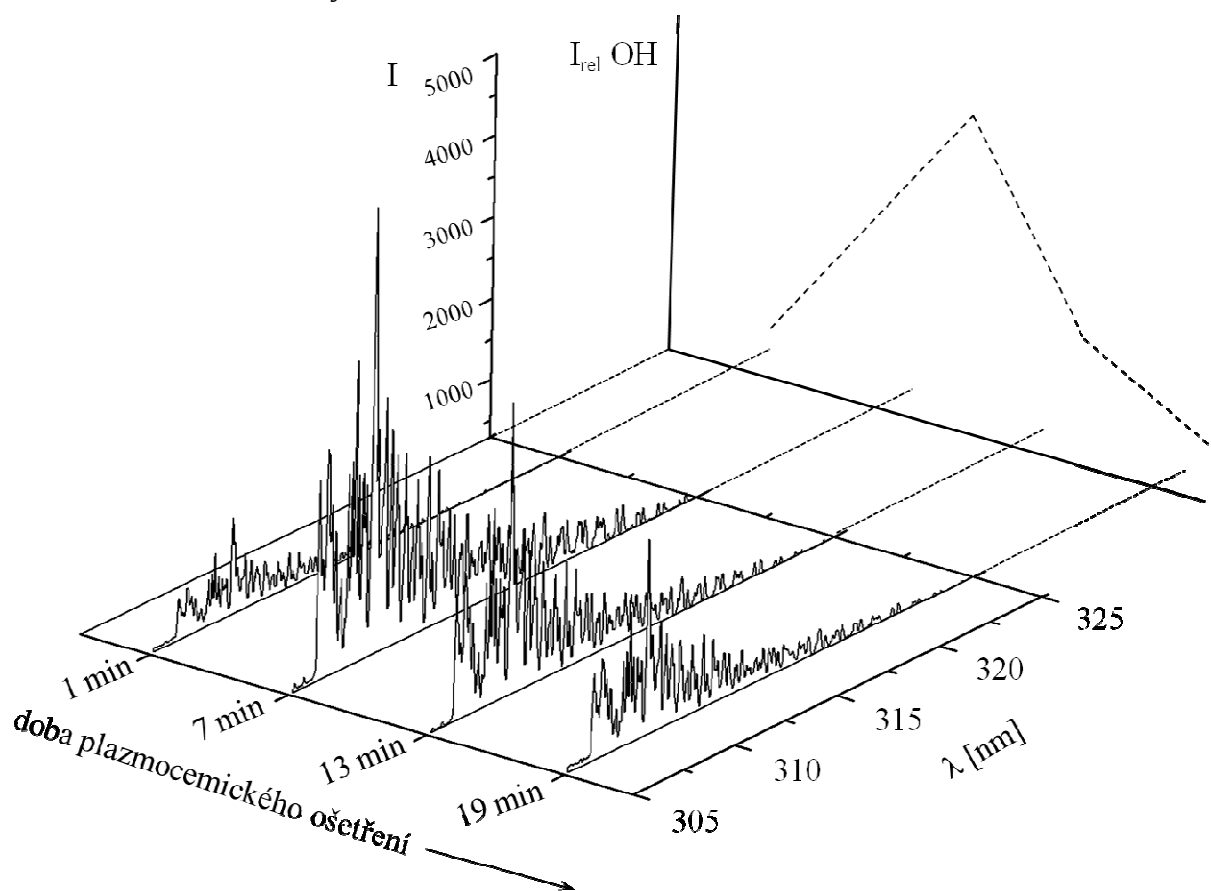
Během redukce se intenzita OH pásu mění, jak je vidět na obrázku 32. Podle typu korozní vrstvy a podle nastavených pracovních podmínek dosahuje intenzita v různých časech svého maxima a poté klesá. Za konec redukce se považuje, když relativní intenzita OH radikálů klesne pod 10% maximální hodnoty [61].

Pro sledování průběhu redukčního děje byla vyhodnocována časová závislost integrální intenzity získaných OH spekter (obrázek 32). Spektra byla snímána v 1 až 30 minutových intervalech podle aktuálního průběhu redukce. Relativní intenzitu OH radikálů jsme počítali jako integrál v rozsahu vlnových délek 306 – 316 nm (rovnice 8.1), protože je zde největší zastoupení molekulového pásu radikálů OH. Rozsah vlnových délek 316 – 330 nm, kde se ještě nachází oblast OH radikálů, je zanedbatelná hlavně při nižších výkonech, kde se nedá rozeznat od pozadí, navíc se v této oblasti vyskytují i silné pásy druhého pozitivního systému dusíku, který se při redukci některých typů korozních vrstev objevuje.

$$\int_{306}^{316} I = I_{\text{rel}}(\text{OH}) = f(t). \quad 8.1$$



Obrázek 31 Ukázka spektra OH radikálů získaného během plazmochemické redukce modelové korozní vrstvy.



Obrázek 32 Vyhodnocení změřených spekter – jejich převod na časovou závislost integrální intenzity OH pásu.

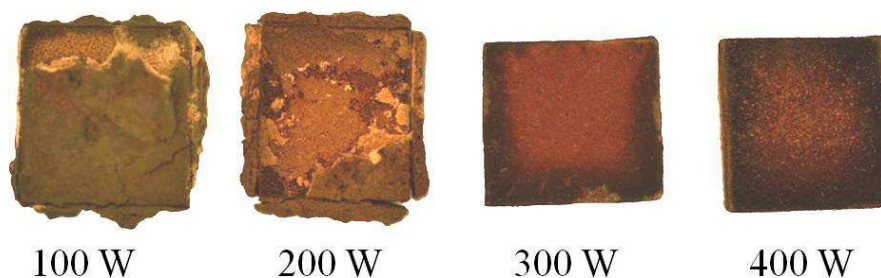
7.2 Průběh plazmochemické redukce chloridvé korozní vrstvy

Průběhy plazmochemické redukce korozních vrstev FC charakterizované závislostí relativní intenzity OH ($I_{rel}(\text{OH})$) na čase jsme porovnávali jak v kontinuálním, tak v pulzním režimu. U všech vzorků ze sady FC je charakteristické výrazné maximum $I_{rel}(\text{OH})$. Můžeme si povšimnout posunu maxim $I_{rel}(\text{OH})$ doprava se snižujícím se výkonem, tedy pozdějšího nástupu maxima $I_{rel}(\text{OH})$, což značí pomalejší proces redukce. Zároveň s nižším výkonem je maximum $I_{rel}(\text{OH})$ nižší, což znázorňuje menší zredukované množství korozních produktů. Z tohoto se dá usuzovat, že plazmochemická redukce bude nejlépe probíhat ve vysokých výkonech, kde nás ale limituje zahřívání vzorku (kapitola 8).

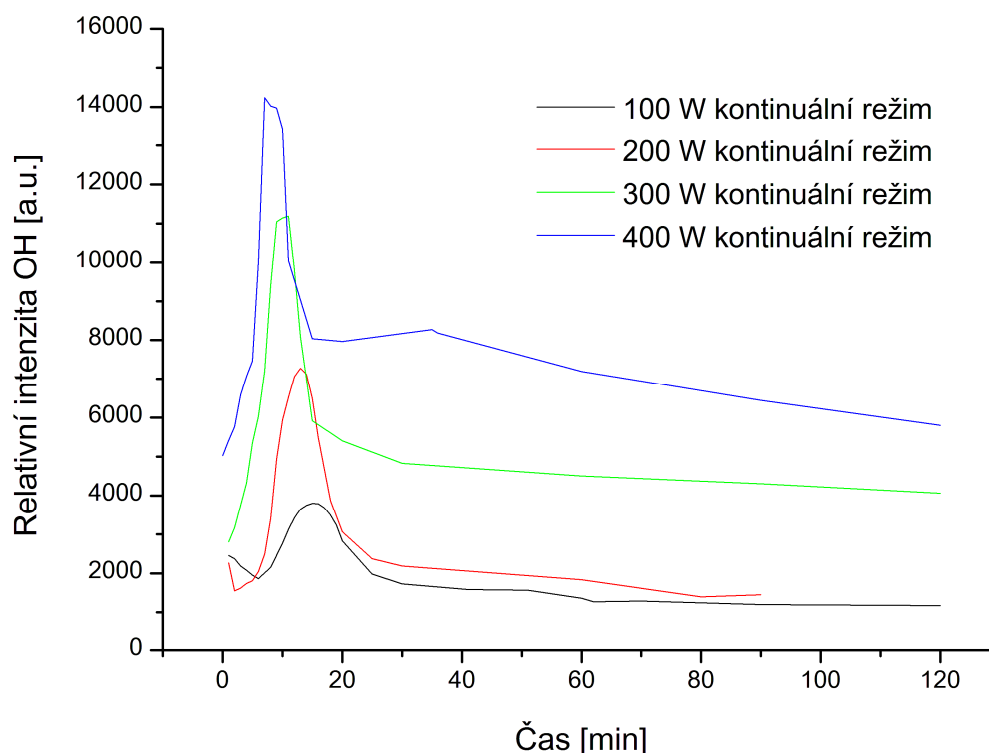
Nejdříve jsme porovnávali průběhy $I_{rel}(\text{OH})$ v čase v kontinuálním režimu (obrázek 34). V tabulce 10 je rozpis podmínek opracování pro jednotlivé vzorky. Na obrázku 34 je jasně vidět, že zde plně platí předchozí tvrzení. Největšího maxima $I_{rel}(\text{OH})$ dosahujeme při 400 W a nejnižšího při 100 W. Úspěšnost plazmochemické redukce dokazují i fotografie pořízené krátce po vytažení vzorků z reaktoru (obrázek 33). Je pouhým okem patrné, že čím vyšší výkon tím lépe se korozní produkty odstranily. Můžeme také pozorovat barevné změny, čím vyšší výkon tím tmavší povrch vzorku. Korozní vrstvy vzorků ošetřených při 300 W a 400 W v kontinuálním režimu natolik zkrěhly, že se úplně rozpadly a pouhým zvednutím vzorku odpadly. Nebylo tedy možné je fotograficky zachytit. Proto jsou na fotografii (obrázek 33) vzorky jen se zbytky korozních produktů, které není problém jemně mechanicky odstranit.

Tabulka 10 Seznam vzorků ze sady FC použitých na porovnání v kontinuálním režimu.

Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Doba opracování [min]
FC1	100	kontinuální	120
FC4	200	kontinuální	90
FC8	300	kontinuální	120
FC12	400	kontinuální	120



Obrázek 33 Porovnání vzorků opracovaných v kontinuálním režimu.



Obrázek 34 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase v kontinuálním režimu.

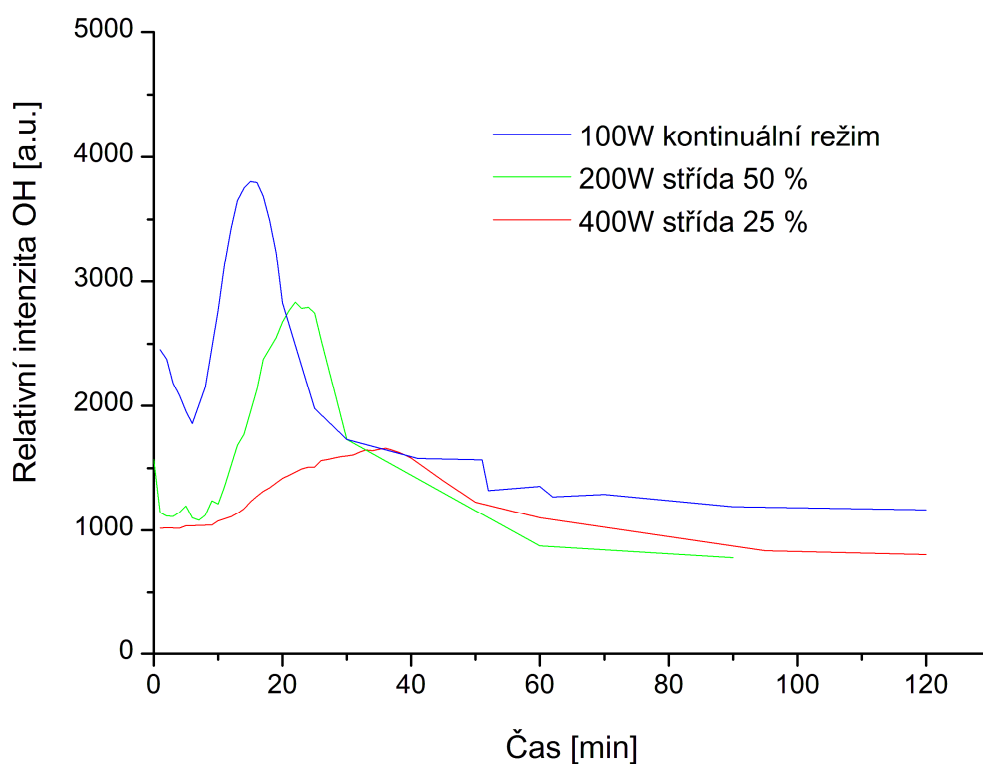
Dále jsme porovnávali průběhy $I_{rel}(\text{OH})$ v čase při jednotlivých výkonech v kontinuálním a pulzním režimu. V pulzním režimu také platí tvrzení, že čím vyšší dodávaný výkon, tím větší je odbourávání korozních produktů. Pro lepší znázornění si zavedeme jednotku efektivního výkonu, který získáme:

$$W_{ef} = W_{tot} \cdot \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}},$$

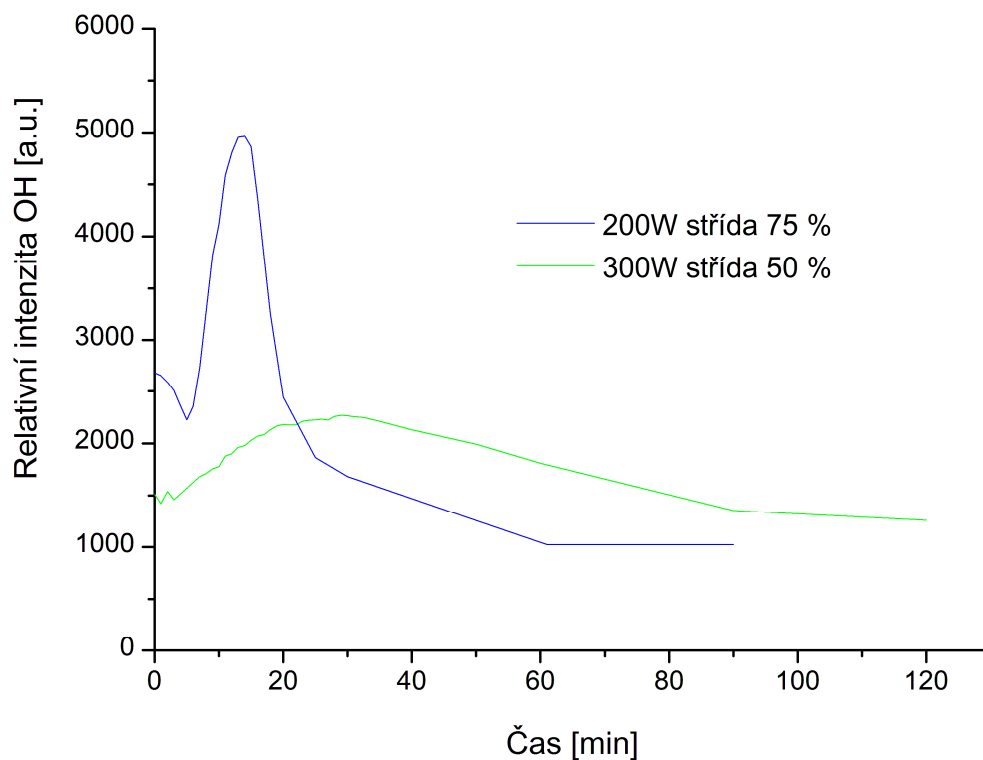
kde W_{ef} je efektivní výkon, W_{tot} je výkon, t_{on} je doba zapnutého výboje a t_{off} je doba vypnutého výboje. Efektivní výkon společně s dobou opracování je uveden pro každý vzorek v tabulkách 11 až 15. Porovnání jednotlivých efektivních výkonů je znázorněno na obrázcích 35 až 38. Z těchto grafů je patrné, že průběhy $I_{rel}(\text{OH})$ pro jednotlivé vzorky se stejným efektivním výkonem, jsou shodné jen při vyšších výkonech. Je to způsobeno tím, že kinetika procesu v pulzním režimu je odlišná od kinetiky v kontinuálním režimu. V pulzním režimu při nižších výkonech se nevytvoří takové množství aktivních částic jako v kontinuálním režimu, ale při vyšších výkonech se rozdíl stírá.

Tabulka 11 Porovnání vzorků podle efektivního výkonu.

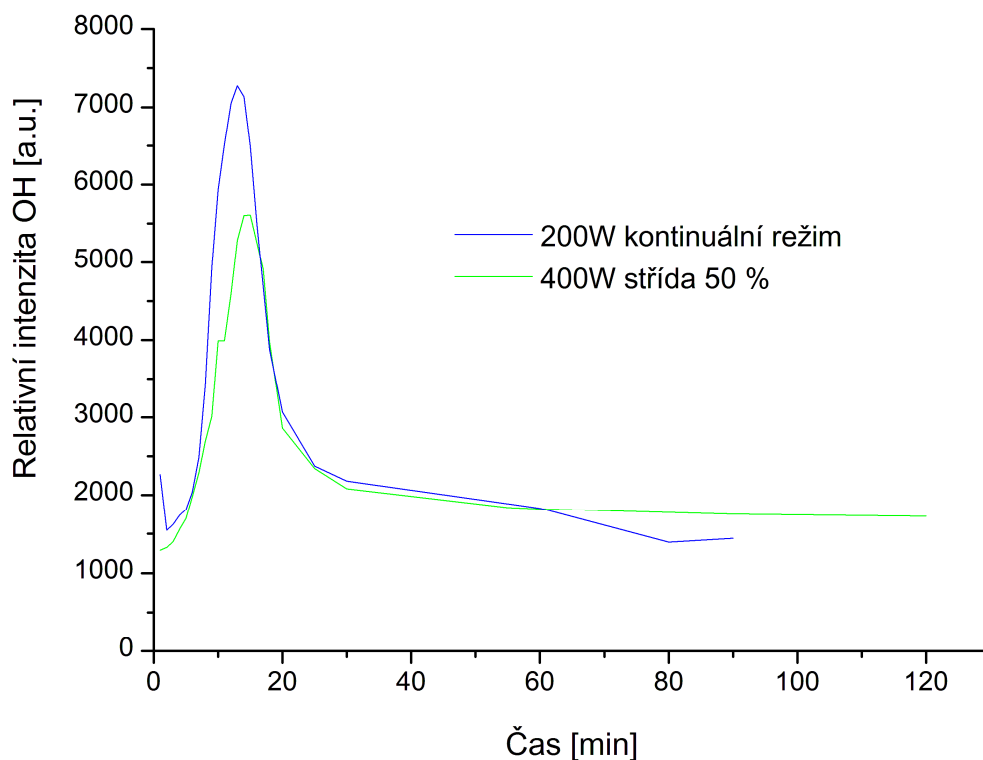
Efektivní výkon [W]	Výkon [W]	Pracovní režim	Vzorek
100	100	kontinuální	FC1
	200	střída 50 %	FC6
	400	střída 25 %	FC15
150	200	střída 75 %	FC5
	300	střída 50 %	FC10
200	200	kontinuální	FC4
	400	střída 50 %	FC9
300	300	kontinuální	FC8
	400	střída 75 %	FC13



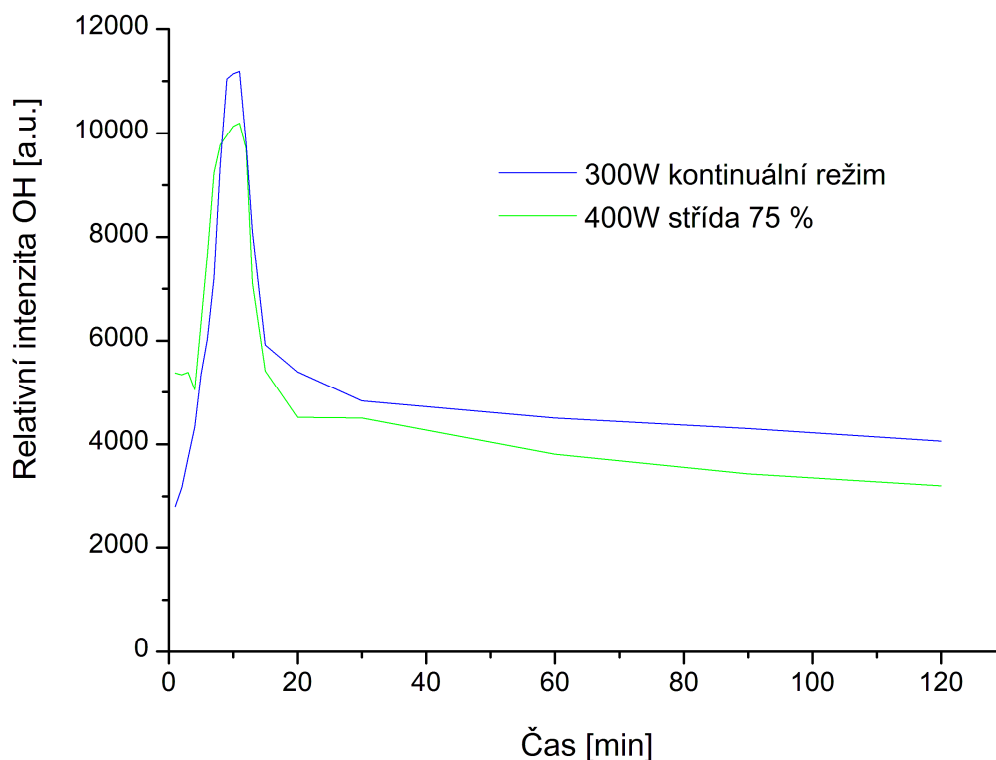
Obrázek 35 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při efektivním výkonu 100 W (FC1, FC6 a FC15).



Obrázek 36 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při efektivním výkonu 150 W (FC5 a FC10).



Obrázek 37 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při efektivním výkonu 200 W (FC4 a FC14).



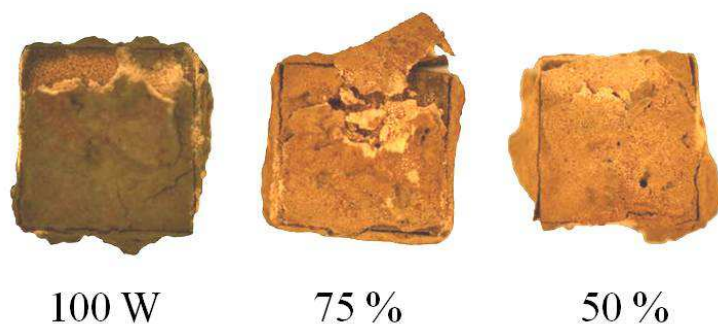
Obrázek 38 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při efektivním výkonu 300 W (FC8 a FC13).

Na obrázcích 40, 42, 44 a 46 jsou znázorněna porovnání $I_{rel}(\text{OH})$ v čase pro jednotlivé série 100 W až 400 W v kontinuálním a pulzním režimu. Ke každému porovnání patří tabulka vzorků, kde jsou uvedeny podmínky a doby opracování pro každý vzorek ze série. Jak již bylo zmíněno výše, používali jsme střidu 25 %, 50 % a 75 %. Toto ovšem neplatilo u výkonu 100 W (obrázek 40). Tento výkon je i v kontinuálním režimu velmi nízký, proto jsme zde vyloučili použití střidy 25 %. Při takovém výkonu by určitě nedocházelo k plazmochemické redukci korozních produktů. Na fotografiích vidíme vzorky opracované při výkonu 100 W v kontinuálním i pulzním režimu (obrázek 39). Na vzorcích FC2 a FC3 je vidět, že došlo jen k malé redukci korozní vrstvy vlivem nízkého výboje. Také barva u těchto vzorků je velice světlá.

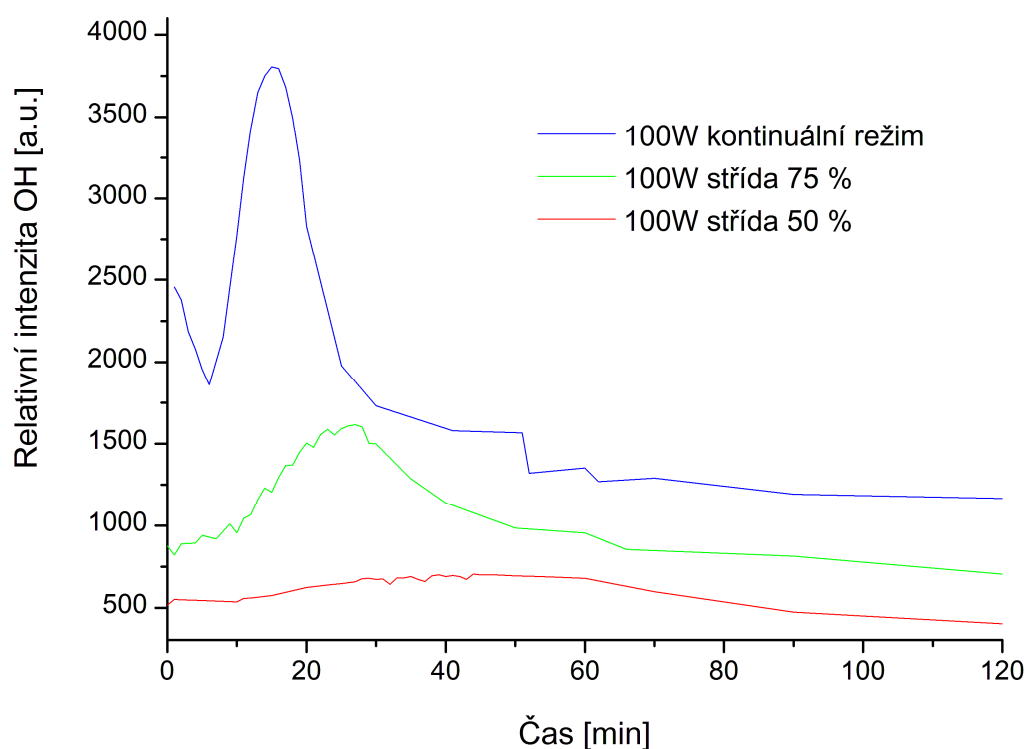
U ostatních sérií můžeme pozorovat posuny a poklesy maxim $I_{rel}(\text{OH})$. Jak se dalo očekávat, nejmenší maxima $I_{rel}(\text{OH})$ jsou při střídě 25 %. Dokonce při výkonech 200 W a 300 W je u střidy 25 % vidět jen nepatrná změna hodnoty $I_{rel}(\text{OH})$ a nedá se tedy hovořit o maximu (obrázky 42 a 44). Z toho také vyplývá, že odbourání korozní vrstvy v těchto případech bude nepatrné, což dokazují i fotografie (obrázky 41 a 43). K nejlepšímu odbourávání korozních vrstev docházelo u série s použitím maximálního výkonu 400 W. Na obrázku 45 je vidět postupné tmavnutí vzorků a dokonaleji odbouraná korozní vrstva se zvyšujícím se výkonem.

Tabulka 12 Seznam vzorků ze sady FC použitých na porovnání 100 W (obrázek 39 a 40).

Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Efektivní výkon [W]	Doba opracování [min]
FC1	100	kontinuální	100	120
FC2	100	střída 75 %	75	120
FC3	100	střída 50 %	50	120



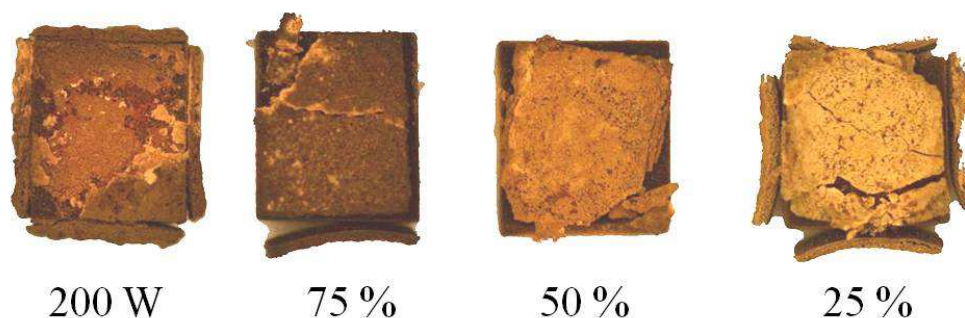
Obrázek 39 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 100 W v kontinuálním a pulzním režimu (FC1 až FC3).



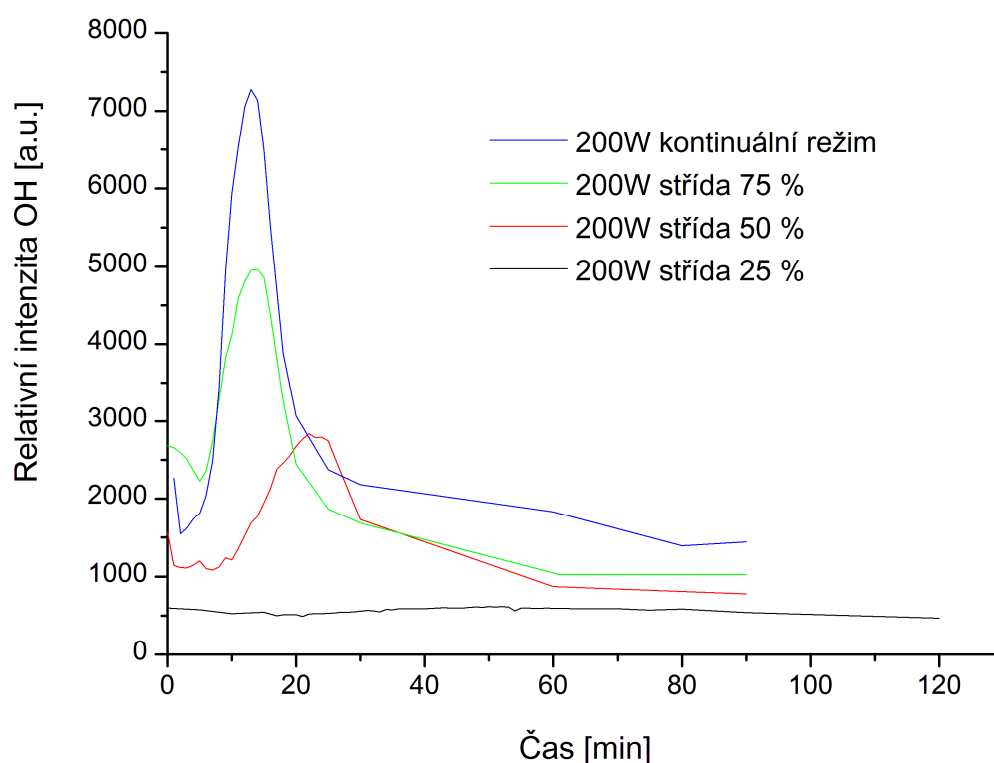
Obrázek 40 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 100 W v kontinuálním i pulzním režimu (FC1, 2 a 3).

Tabulka 13 Seznam vzorků ze sady FC použitých na srovnání 200 W (obrázky 41 a 42).

Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Efektivní výkon [W]	Doba opracování [min]
FC4	200	kontinuální	200	90
FC5	200	střída 75 %	150	90
FC6	200	střída 50 %	100	90
FC7	200	střída 25 %	50	120



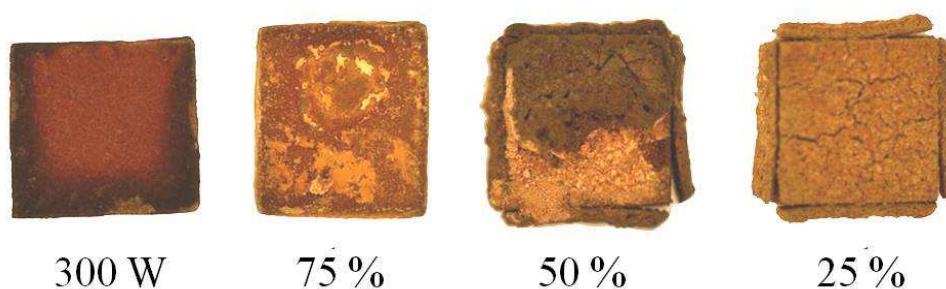
Obrázek 41 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 200 W v kontinuálním a pulzním režimu (FC4 až FC7).



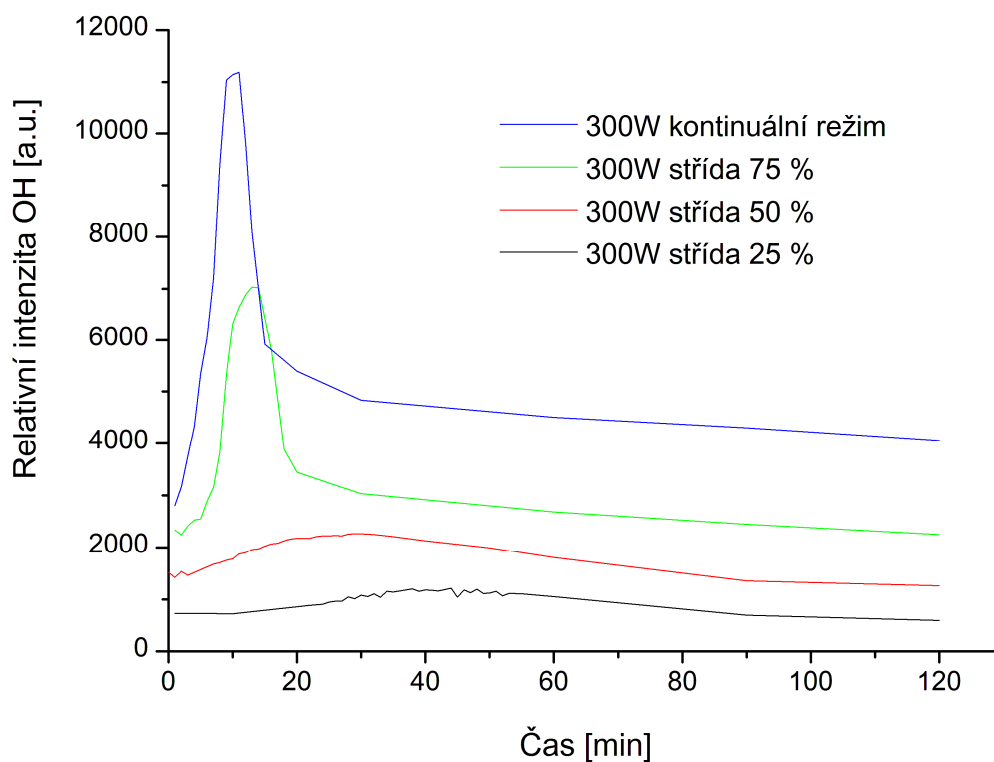
Obrázek 42 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 200 W v kontinuálním i pulzním režimu (FC4, 5, 6 a 7).

Tabulka 14 Seznam vzorků ze sady FC použitých na srovnání 300 W (obrázky 43 a 44).

Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Efektivní výkon [W]	Doba opracování [min]
FC8	300	kontinuální	300	120
FC9	300	střída 75 %	225	120
FC10	300	střída 50 %	150	120
FC11	300	střída 25 %	75	120



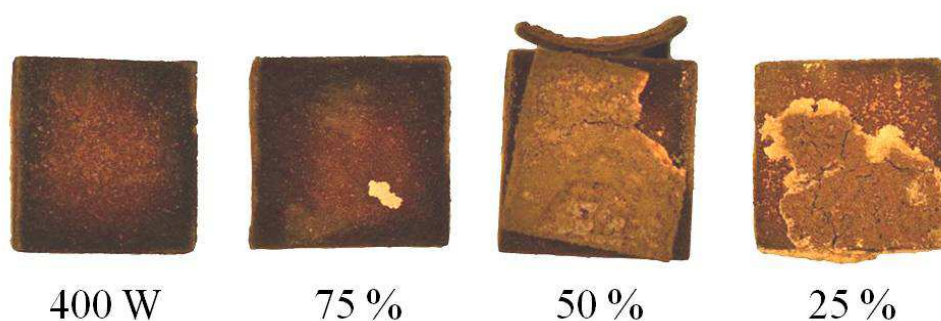
Obrázek 43 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 300 W v kontinuálním a pulzním režimu (FC8 až FC11).



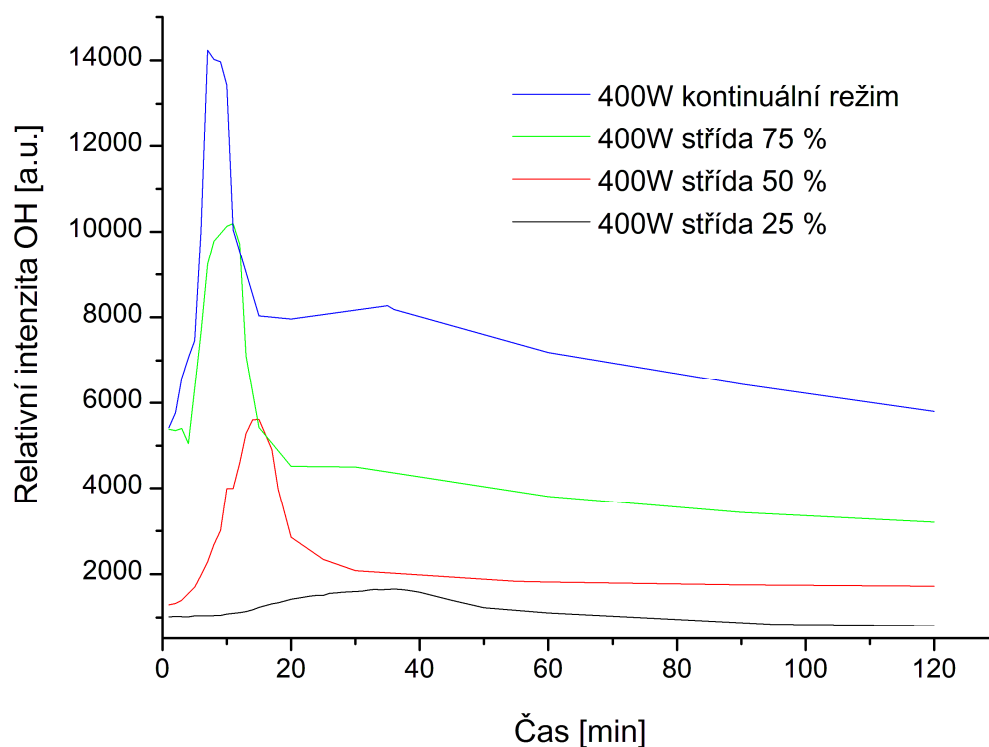
Obrázek 44 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 300 W v kontinuálním i pulzním režimu (FC8, 9, 10 a 11).

Tabulka 15 Seznam vzorků ze sady FC použitých na srovnání 400 W (obrázky 45 a 46).

Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Efektivní výkon [W]	Doba opracování [min]
FC12	400	kontinuální	400	120
FC13	400	střída 75 %	300	120
FC14	400	střída 50 %	200	120
FC15	400	střída 25 %	100	120



Obrázek 45 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 400 W v kontinuálním a pulzním režimu (FC12 až FC15).



Obrázek 46 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 400 W v kontinuálním i pulzním režimu (FC12, 13, 14 a 15).

7.3 Průběh plazmochemické redukce akaganeitu

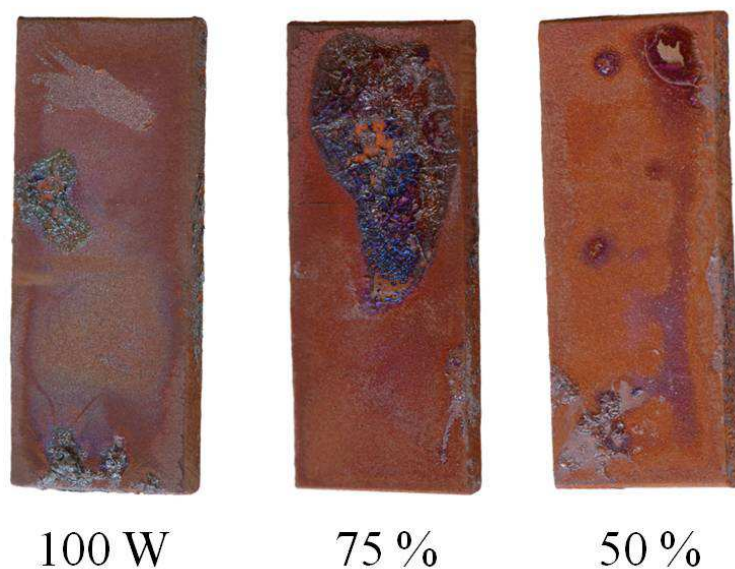
V sadě vzorků zkorodovaných v parách kyseliny dusičné jsme vytvořili velmi slabou korozní vrstvu s jemnou strukturou tvořenou akaganeitem (FeOOH). Toto se podepsalo na průběhu plazmochemické redukce. Je logické, že pokud máme menší množství korozních

produktů, tak OH radikály budou také vznikat v menším množství. To se samozřejmě odrazí na průběhu relativní intenzity OH radikálů. V této sadě jsou maxima relativní intenzity OH podstatně menší (jen stovky nikoliv tisíce) než u předchozí sady. Toto je taky důvod, proč si nemůžeme jednotlivé vzorky porovnat v jednom grafu. Relativní intenzita jednotlivých vzorků je rozdílná a ve společném grafu zanikají maxima. Všechny vzorky této sady jsou uvedeny v tabulce 16 včetně doby a podmínek opracování. Pro tuto sadu s jemnou korozní vrstvou jsme použili výkony 100 W až 300 W. Nejvyšší výkon 400 W, který jsme používali v ostatních sadách, jsme vyloučili, protože na tuto korozní vrstvu plně postačovaly i slabší výkony. Také všechny vzorky této sady jsme podrobili plazmochemické redukci jen po dobu 90 minut, protože nebylo zapotřebí proces neúměrně prodlužovat. Na fotografiích (obrázky 47, 49 a 51) můžeme vidět, že i tato kratší doba a nižší výkon postačovaly k redukci korozní vrstvy. Na obrázku 49 (série 200 W) je krásně vidět, jak se zvyšujícím se výkonem povrch vzorku tmavne. Tedy opracovaný vzorek FD4 je nejtmavší a vzorek FD7 je nejsvětlejší. Stejně je tomu tak i na obrázku 51, kde jsou vzorky opracované při výkonu 300 W v kontinuálním i pulzním režimu.

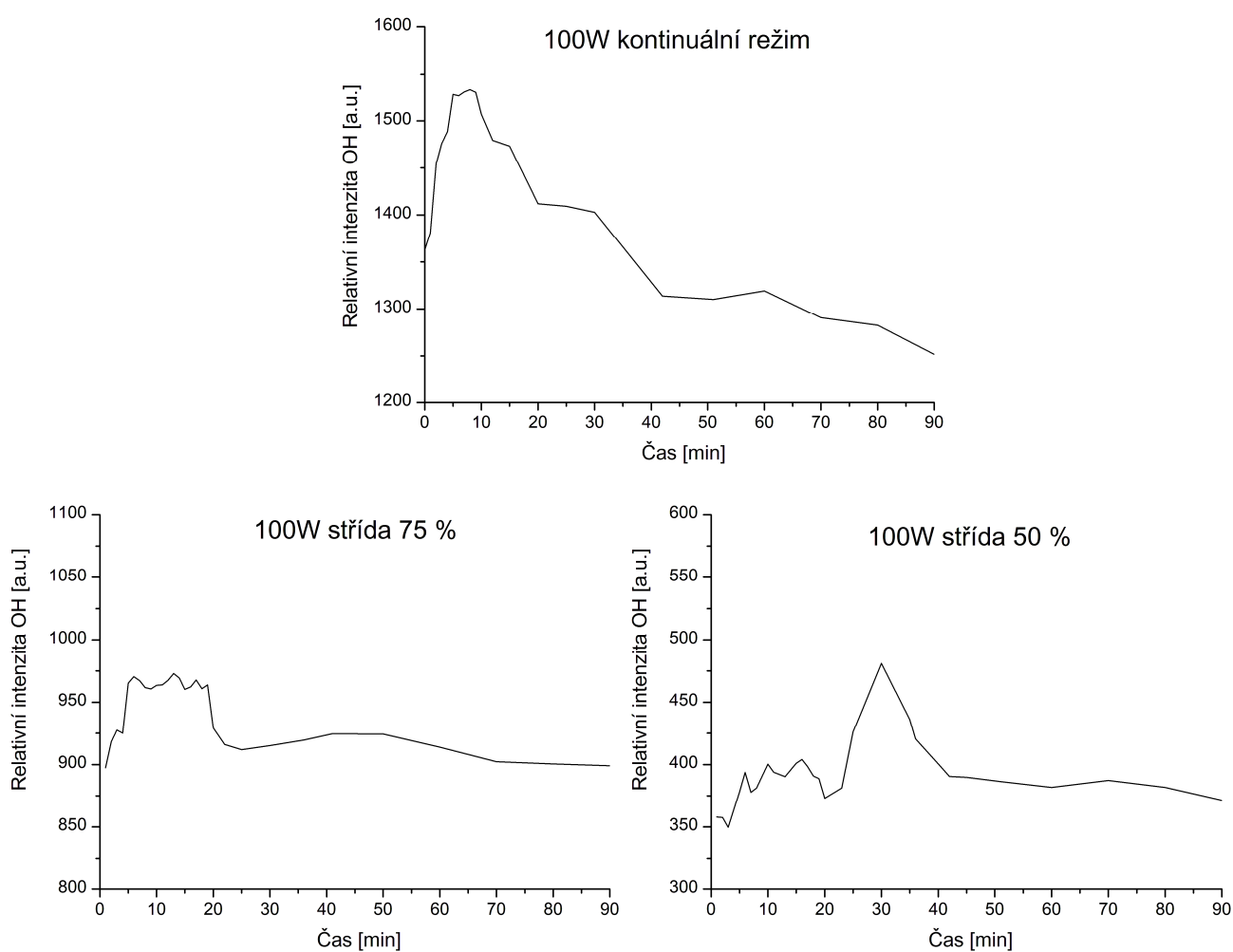
Co se týká posunu maxima intenzity vyzařování OH radikálů, tak o něm se dá hovořit jen pro výkon 100W v kontinuálním a pulzním režimu (obrázek 48). Tedy u vzorků FD1, FD2 a FD3, kde se dá vypožorovat pomalejší nástup redukčního procesu, což je způsobeno velmi nízkým výkonem. V ostatních případech maximum $I_{rel}(OH)$ nastává téměř okamžitě a relativní intenzita OH už jen klesá. Tento rychlý nástup redukce je důsledkem dobře odbouratelné korozní vrstvy. Pokud se zaměříme na sérii 200 W v kontinuálním a pulzním režimu (FD4 až FD7), můžeme pozorovat postupný pokles maxima (obrázek 50). Vzorek FD4 opracovaný v kontinuálním režimu, kde maximální hodnota $I_{rel}(OH)$ je 2400, až po vzorek FD7 opracovaný při střídě 25 %, kde hodnota maxima je pouhých 620. Opět platí, že čím vyšší dodávaný výkon, tím rychlejší a výraznější odbourávání korozních produktů nastává.

Tabulka 16 Seznam použitých vzorků v sadě FD.

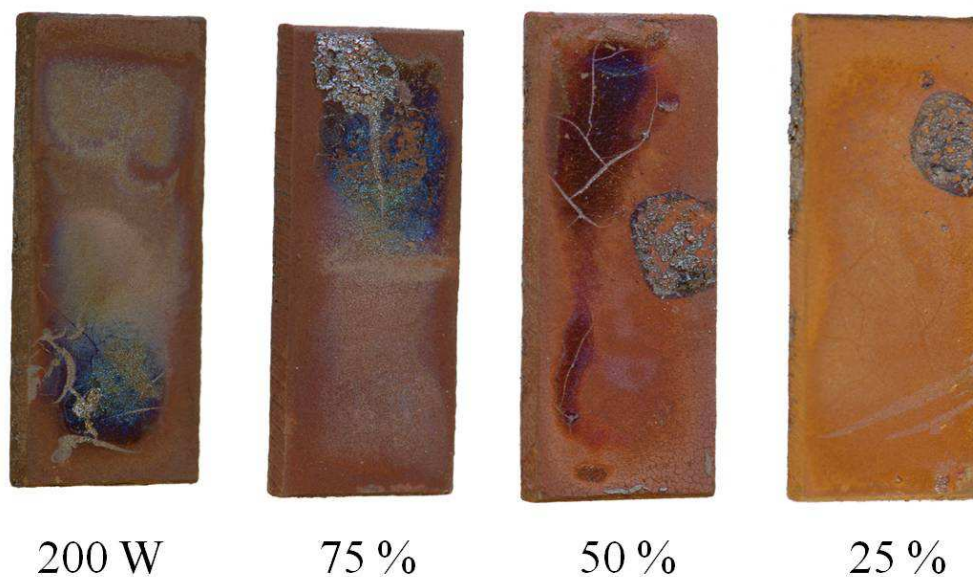
Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Efektivní výkon [W]	Doba opracování [min]	Obrázek č.
FD1	100	kontinuální	100	90	45, 44a
FD2	100	střída 75 %	75	90	46, 44b
FD3	100	střída 50 %	50	90	47, 44c
FD4	200	kontinuální	200	90	49, 48a
FD5	200	střída 75 %	150	90	50, 48b
FD6	200	střída 50 %	100	90	51, 48c
FD7	200	střída 25 %	50	90	52, 48d
FD8	300	kontinuální	300	90	54, 53a
FD9	300	střída 75 %	225	90	55, 53b
FD10	300	střída 50 %	150	90	56, 53c
FD11	300	střída 25 %	75	90	57, 53d



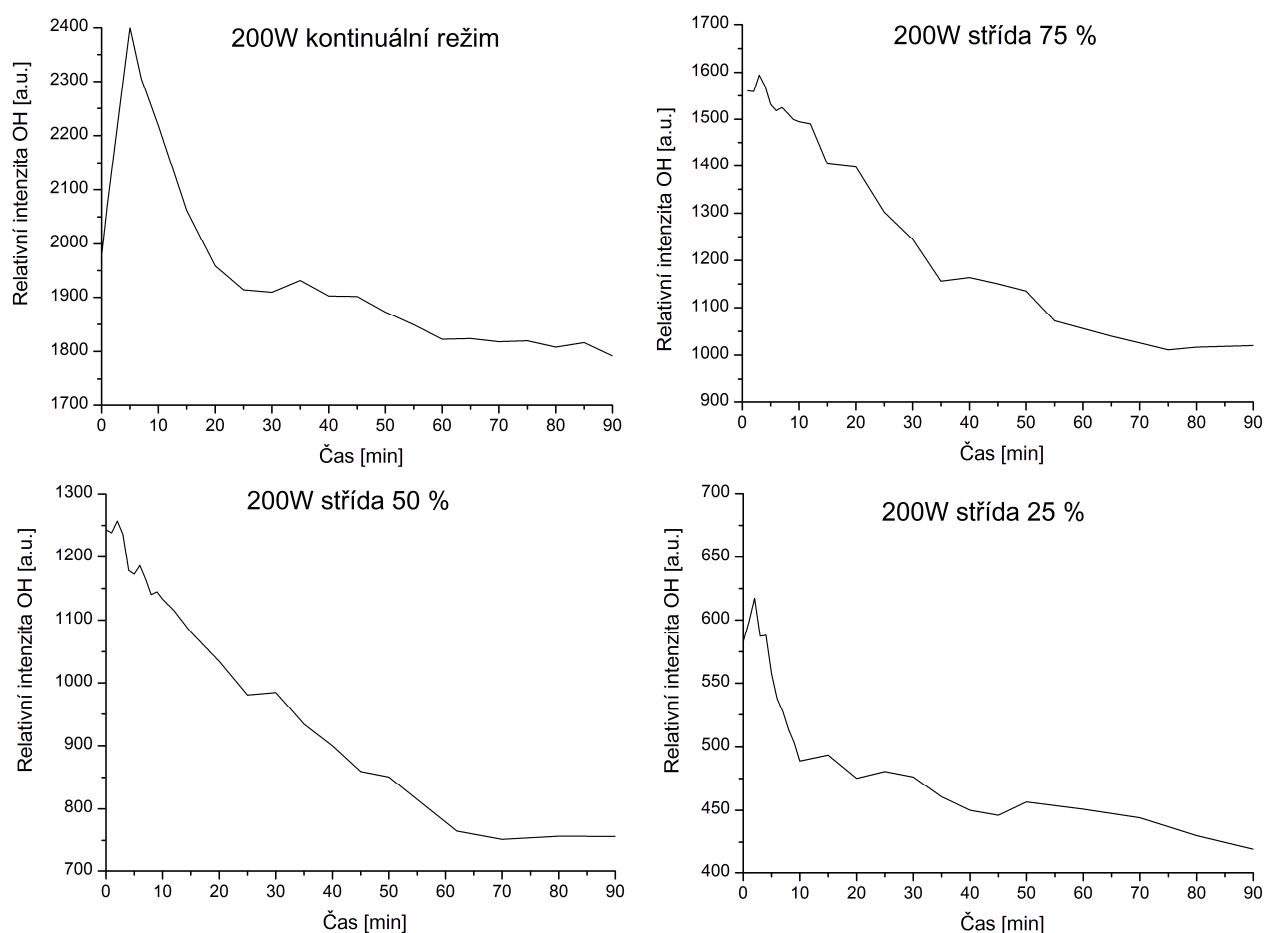
Obrázek 47 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 100 W v kontinuálním a pulzním režimu (FD1 až FD3).



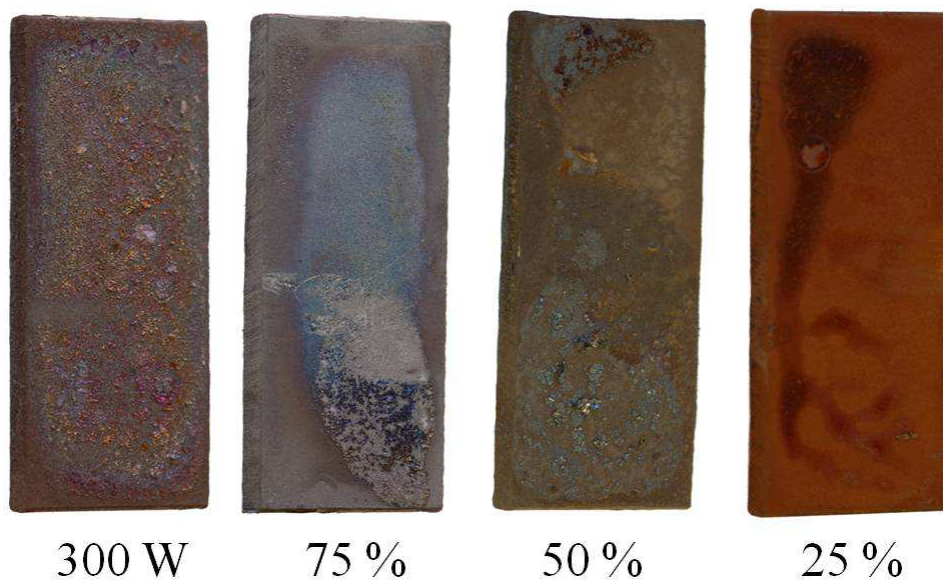
Obrázek 48 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 100 W v kontinuálním režimu a pulzním režmu (FD1 až FD3).



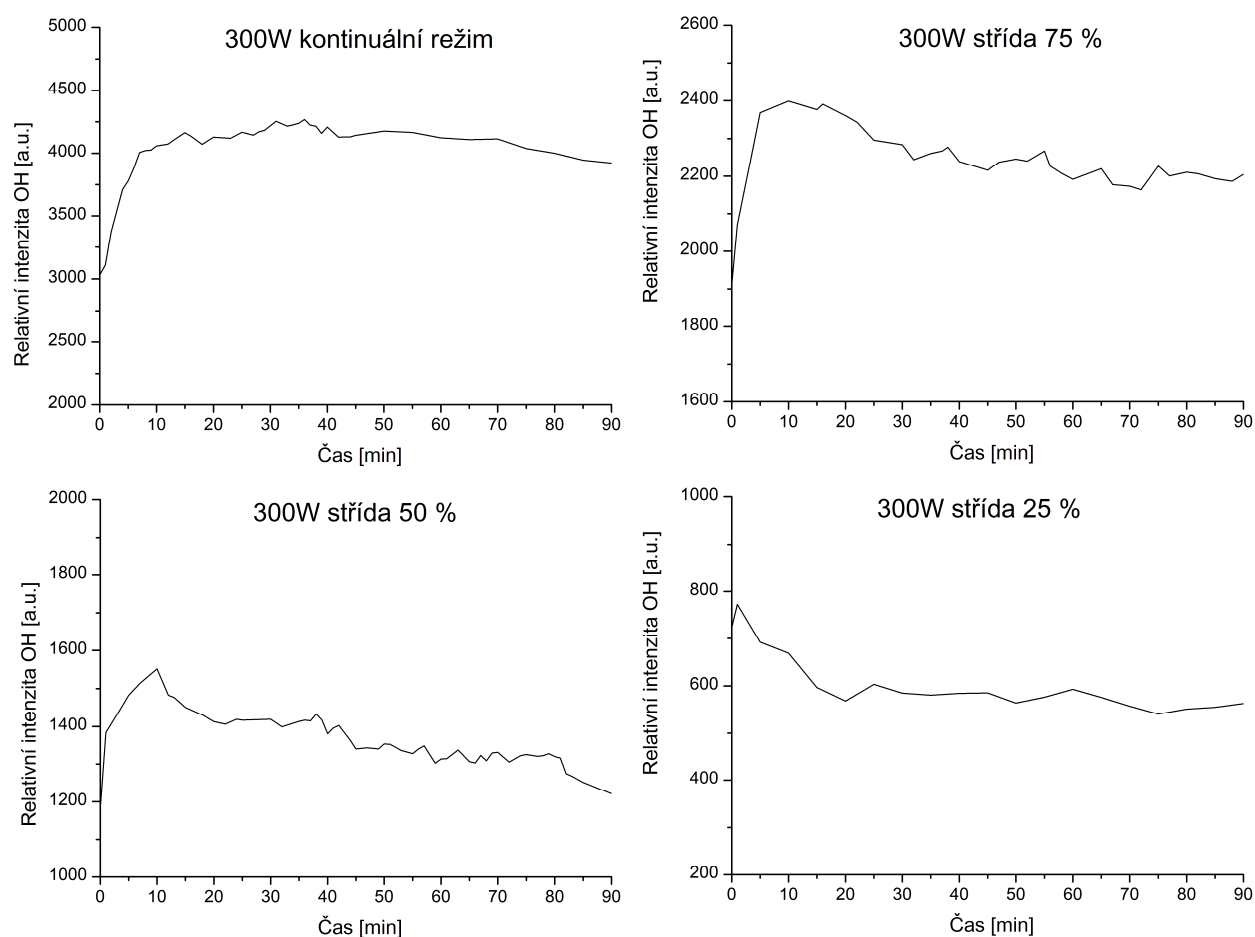
Obrázek 49 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 200 W v kontinuálním a pulzním režimu (FD4 až FD7).



Obrázek 50 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 200 W v kontinuálním a pulzním režimu (FD4 až FD7).



Obrázek 51 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 300 W v kontinuálním a pulzním režimu (FD8 až FD11).



Obrázek 52 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 300 W v kontinuálním a pulzním režimu (FD8 až FD11).

7.4 Průběh plazmochemické redukce síranové korozní vrstvy

Třetí sada vzorků vznikla korodováním v parách kyseliny sírové za vzniku bílé korozní vrstvy tvořené szomolnokitem, tedy $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tato korozní vrstva byla velmi kompaktní a těžko odstranitelná. Charakter této vrstvy se odrazil i na průběhu plazmochemické redukce. V tabulce 17 jsou uvedeny podmínky ošetření všech vzorků použitých v této sadě.

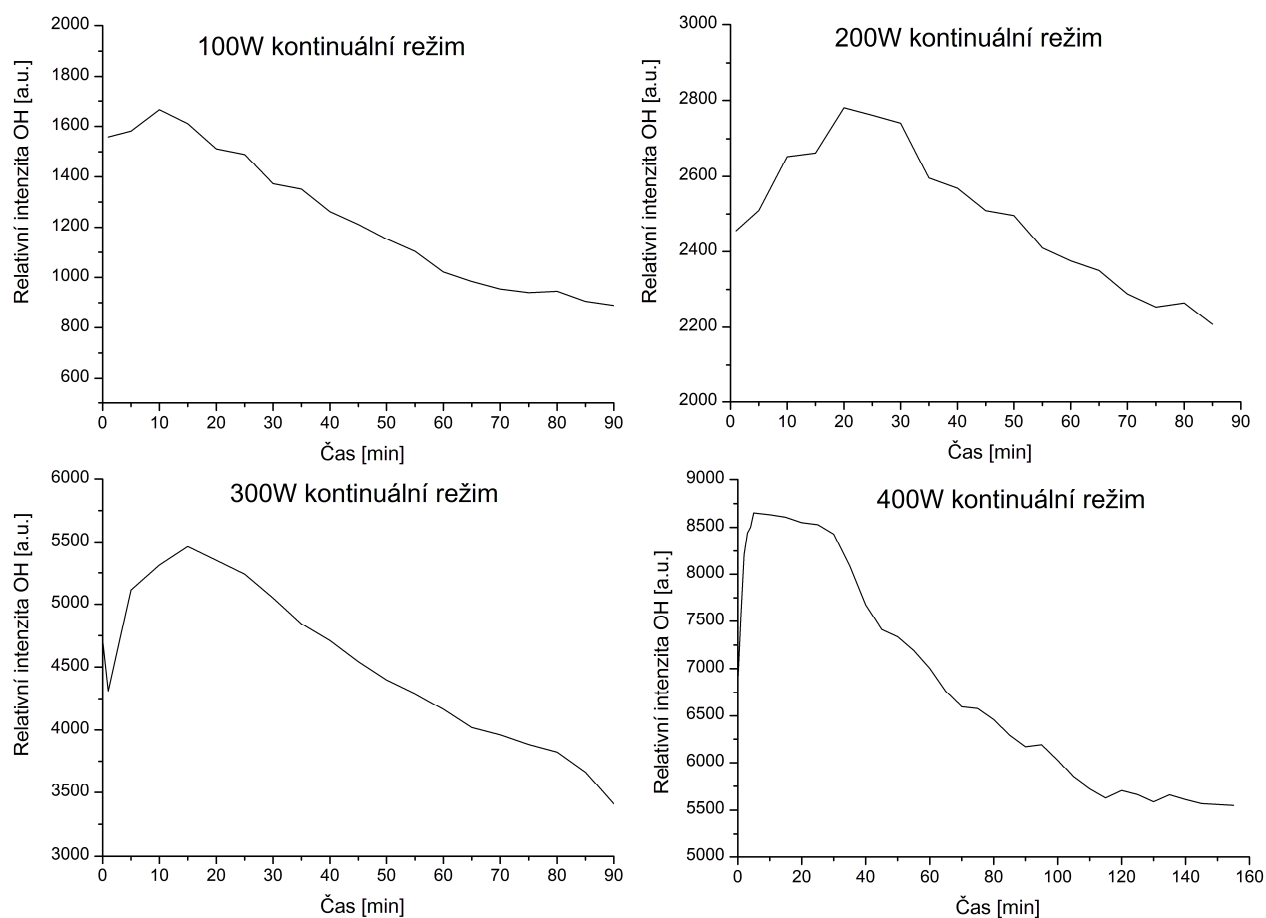
Když se zaměříme na vzorky ze série 100 W v kontinuálním i pulzním režimu (FS1 až FS3) můžeme pozorovat jednak výrazný pokles maxima intezity vyzařování OH radikálů, ale i jeho posun doprava s nižším dodaným výkonem (obrázek 55). Pokud ale porovnáme vzorky opracované v kontinuálních režimech FS1, FS4, FS8 a FS12, vidíme, že maximum $I_{\text{rel}}(\text{OH})$ u vzorku FS1 je posunuté příliš doleva (obrázek 53). Toto nepodporuje naši teorii, že čím větší dodáme výkon, tím rychlejší bude nástup maxima. Další srovnání série 200 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS4 až FS7) ukazuje velmi nejasné posuny maxim (obrázek 57). Hlavně v pulzním režimu u vzorků FS5 (střída 75 %) a FS6 (střída 50 %). Protože se tyto jevy vyskytují jen u sérií s nižším výkonem, lze se domnívat, že je to právě důsledek nedokonalého redukčního procesu. Musíme si uvědomit, že u této vrstvy se jedná o jiný chemický mechanismus odbourávání koroze než v předchozích sadách. Tam se jednalo o redukci oxihydroxidů a chloridů, které jsou vodíkem lehce redukovatelné. Síran železnatý je vodíkem redukovatelný jen velmi obtížně. Proto je nutné u této vrstvy použít větší výkon, aby nastala plazmochemická redukce. Nebo se dá také říci, že k nastartování této chemické reakce je potřeba vyšší teplota vzorku (kapitola 8). Tato vrstva je také nejpevnější ve srovnání s ostatními sadami a i to je další příčina, proč aplikované výkony 100 W a 200 W nejsou vhodné pro odbourání této vrstvy.

Pro další charakteristiku závislosti $I_{\text{rel}}(\text{OH})$ na čase tyto dvě série eliminujeme a zaměříme se jen na série 300 W a 400 W. Zde můžeme pozorovat nezvykle široké maximum hlavně v kontinuálním režimu, které může naznačovat intenzivní, ale pomalé odbourávání korozních produktů. Jsou zde patrné poklesy maxim $I_{\text{rel}}(\text{OH})$ se snižujícím se dodaným výkonem. Posun maxima téměř nenastává, ale jsou zde i výjimky jako je vzorek FS10 (300W střída 50 %) a FS15 (400 W střída 25 %), kde maximum nastává okamžitě (obrázky 59 a 61). Také ale minimální hodnota $I_{\text{rel}}(\text{OH})$ je velmi podobná maximumu $I_{\text{rel}}(\text{OH})$. To je opět nejspíš důsledek nedokonalého redukčního procesu.

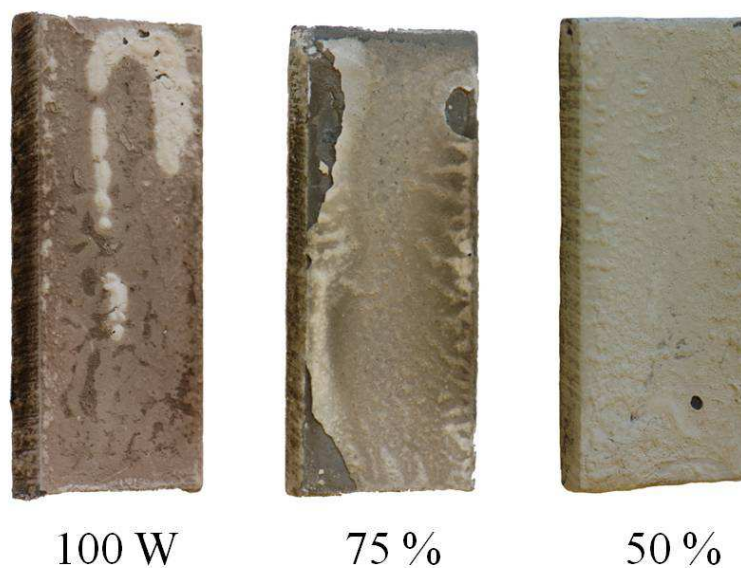
Všechny vzorky byly fotograficky zdokumentovány krátce po vytažení z reaktoru (obrázky 54, 56, 58 a 60). Na fotografiích je patrné slabé odbourávání korozních produktů. Hlavně při střídě 25 %, kde nenastaly žádné viditelné barevné změny. Vzorky FS7 a FS15 vypadaly úplně stejně před ošetřením jako po něm, tedy odloupnuté vrstvy na vzorcích nebyly způsobené plazmatem. Zkřehnutí korozní vrstvy způsobené plazmatem se dá pozorovat u vzorků ošetřených při výkonu 400 W v kontinuálním i pulzním režimu (obrázek 60).

Tabulka 17 Seznam použitých vzorků v sadě FS.

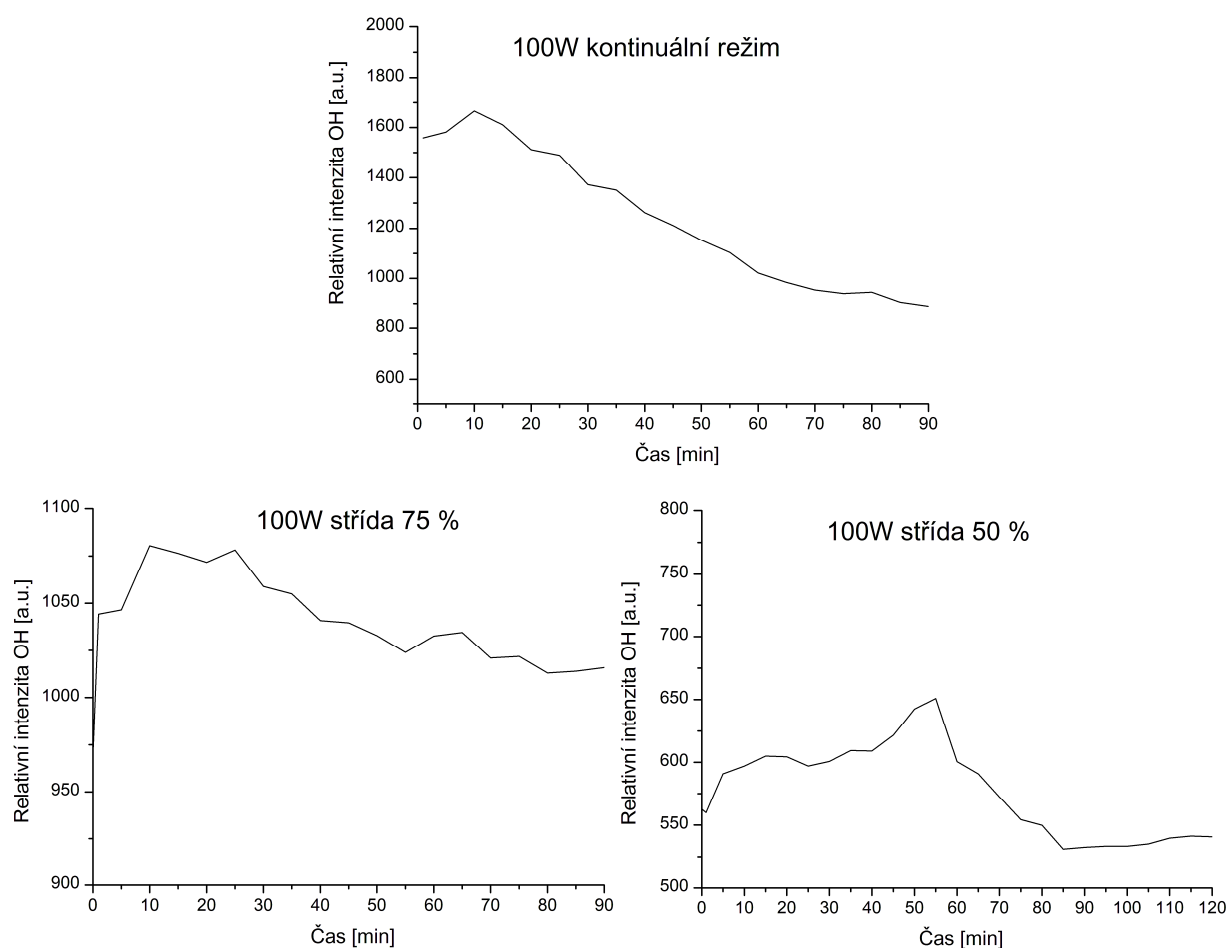
Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Efektivní výkon [W]	Doba zpracování [min]
FS1	100	kontinuální	100	90
FS2	100	střída 75 %	75	90
FS3	100	střída 50 %	50	120
FS4	200	kontinuální	200	90
FS5	200	střída 75 %	150	90
FS6	200	střída 50 %	100	90
FS7	200	střída 25 %	50	90
FS8	300	kontinuální	300	90
FS9	300	střída 75 %	225	120
FS10	300	střída 50 %	150	130
FS11	300	střída 25 %	75	100
FS12	400	kontinuální	400	155
FS13	400	střída 75 %	300	90
FS14	400	střída 50 %	200	100
FS15	400	střída 25 %	100	90



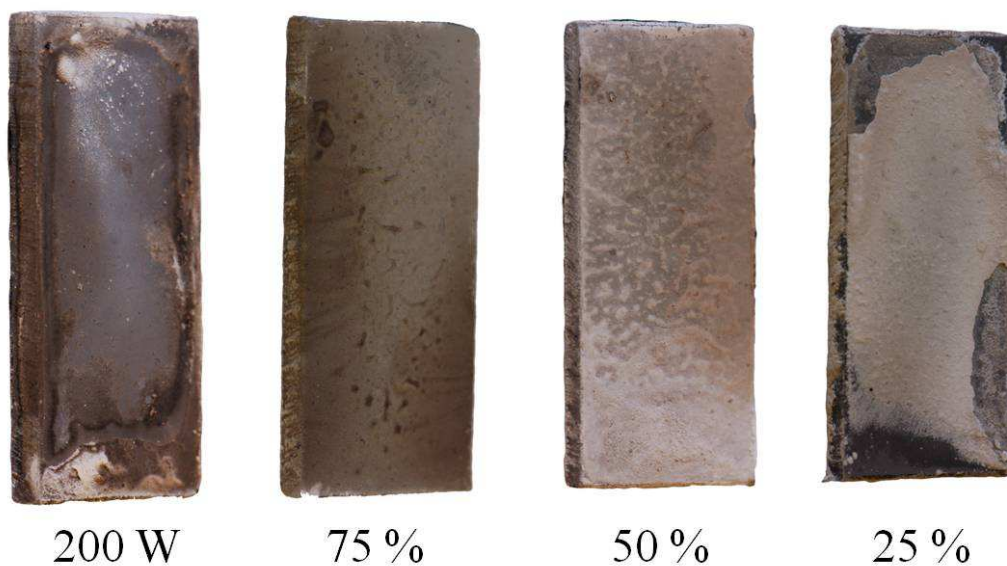
Obrázek 53 Porovnání vzorků zpracovaných v kontinuálním režimu (FS1, FS4, FS8, FS12).



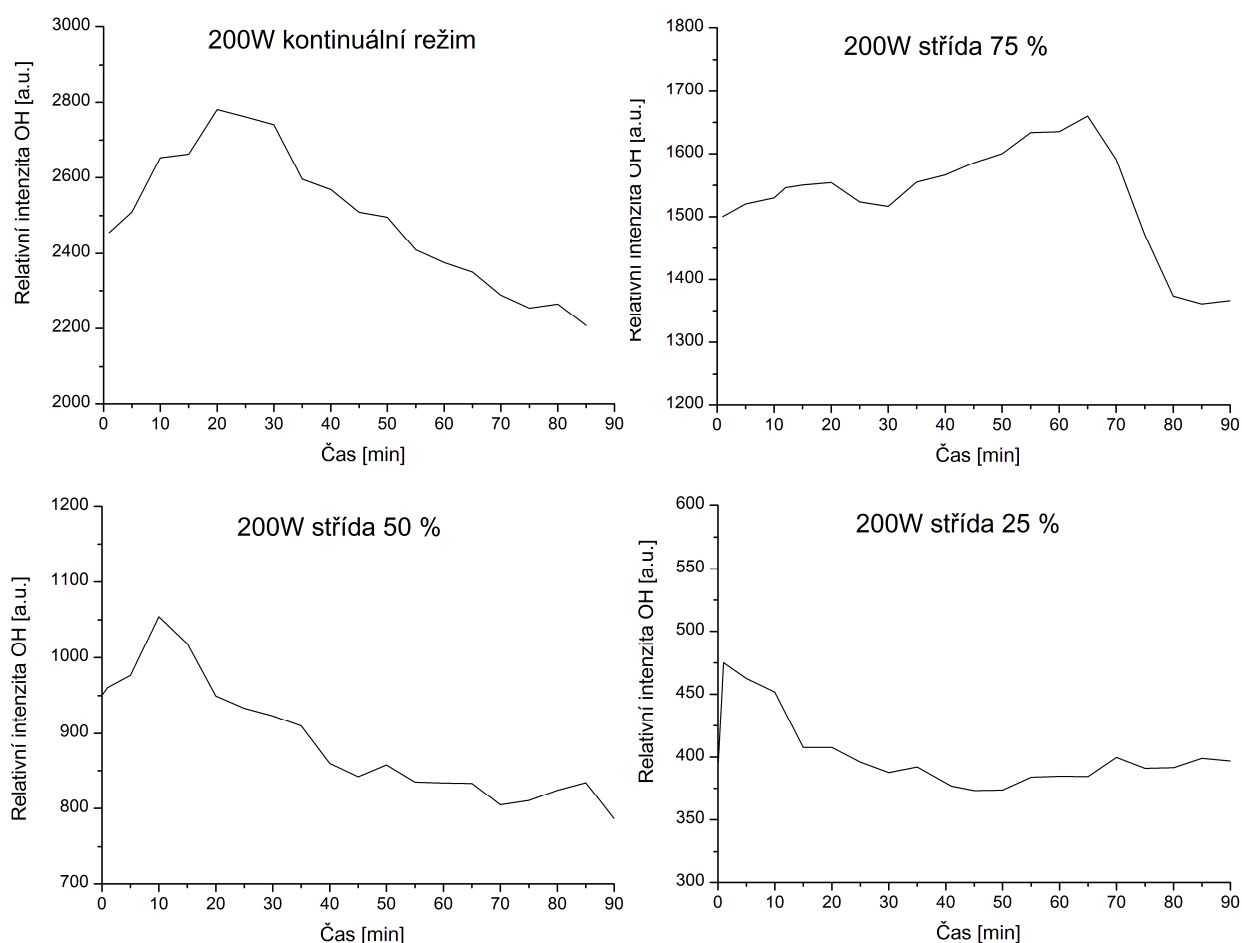
Obrázek 54 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 100 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS1 až FS3).



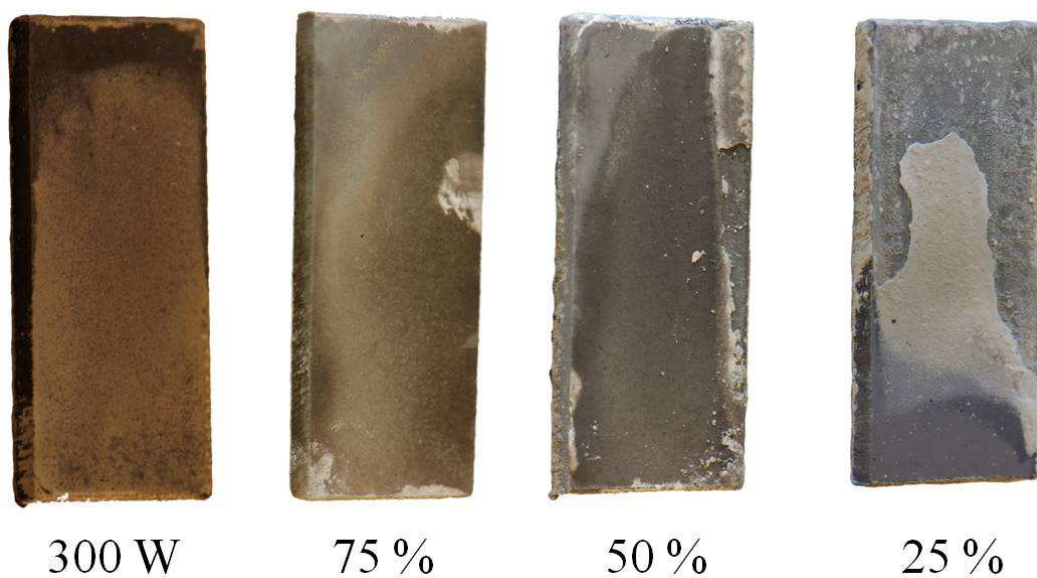
Obrázek 55 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 100 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS1 až FS3).



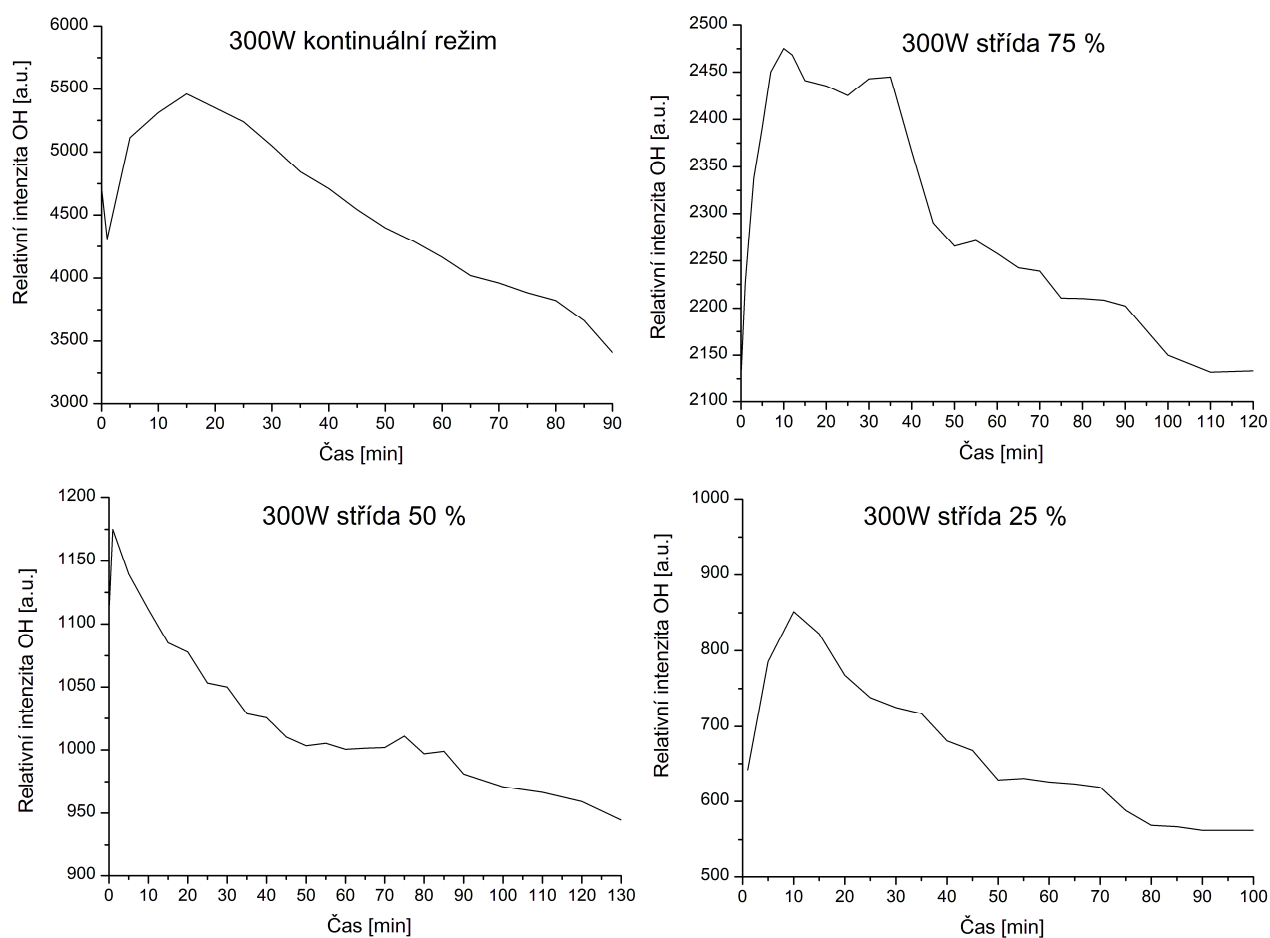
Obrázek 56 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 200 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS4 až FS7).



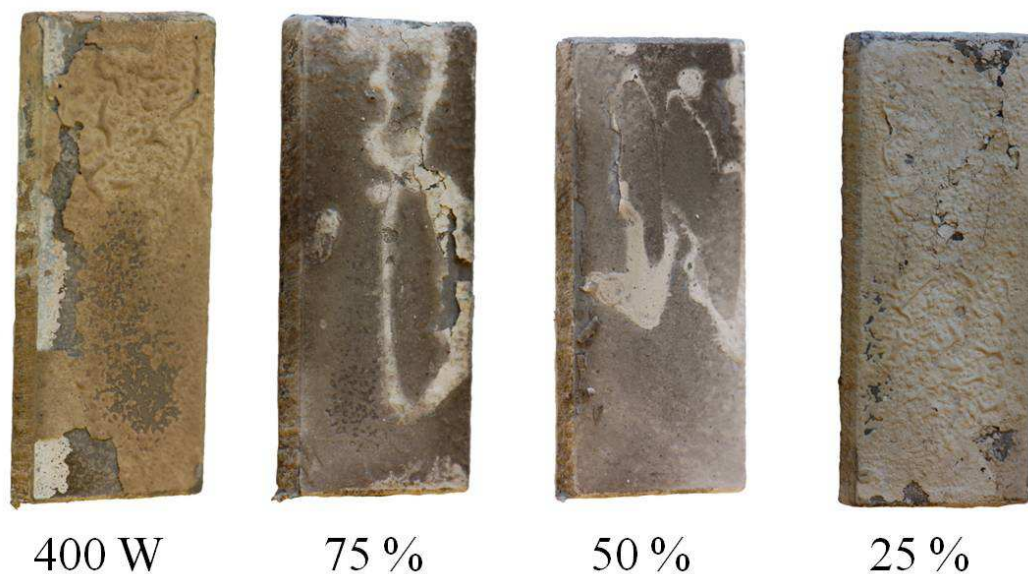
Obrázek 57 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 200 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS4 až FS7).



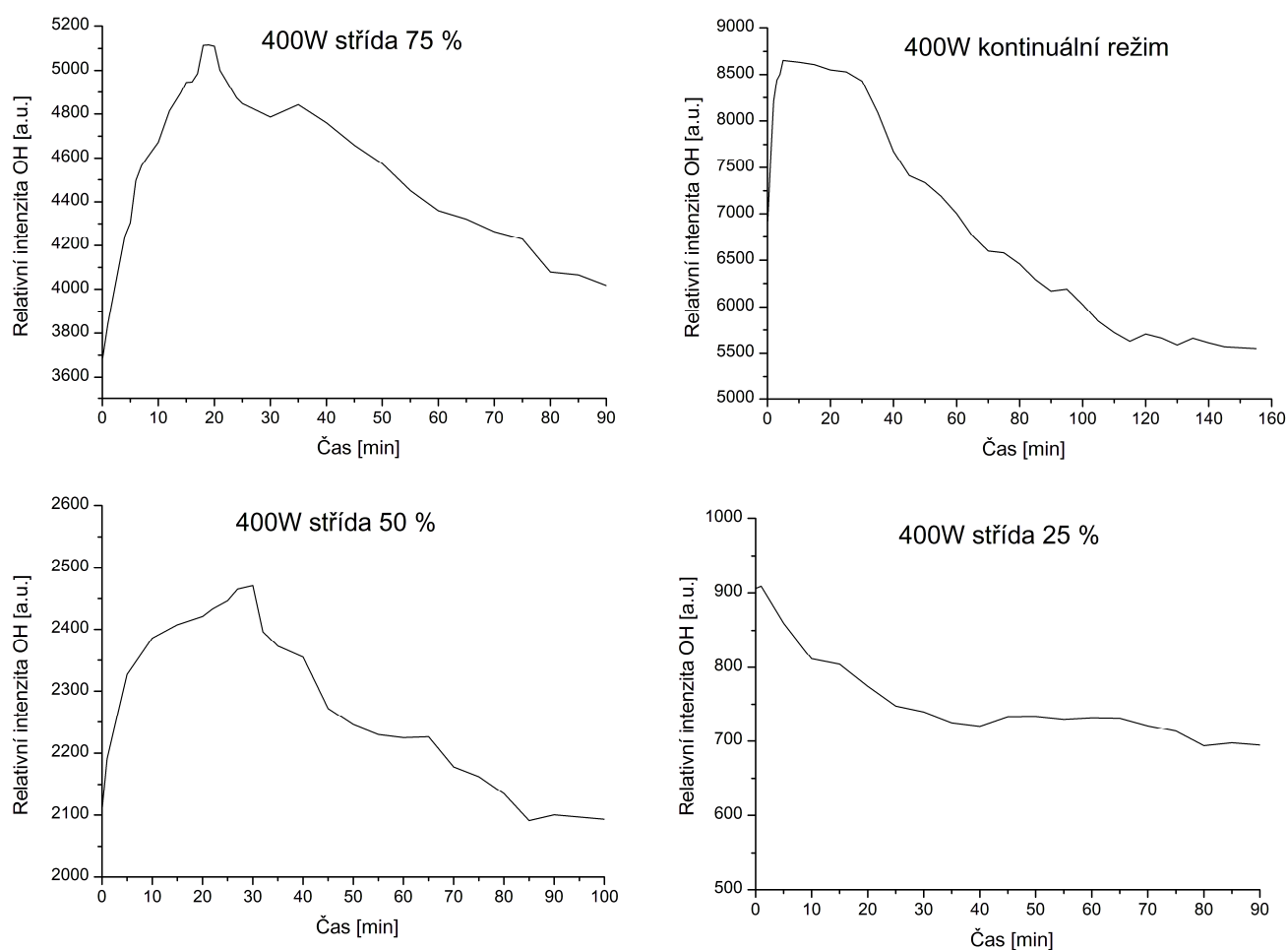
Obrázek 58 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 300 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS8 až FS11).



Obrázek 59 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 300 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS8 až FS11).



Obrázek 60 Porovnání vzorků opracovaných při výkonu 400 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS12 až FS15).



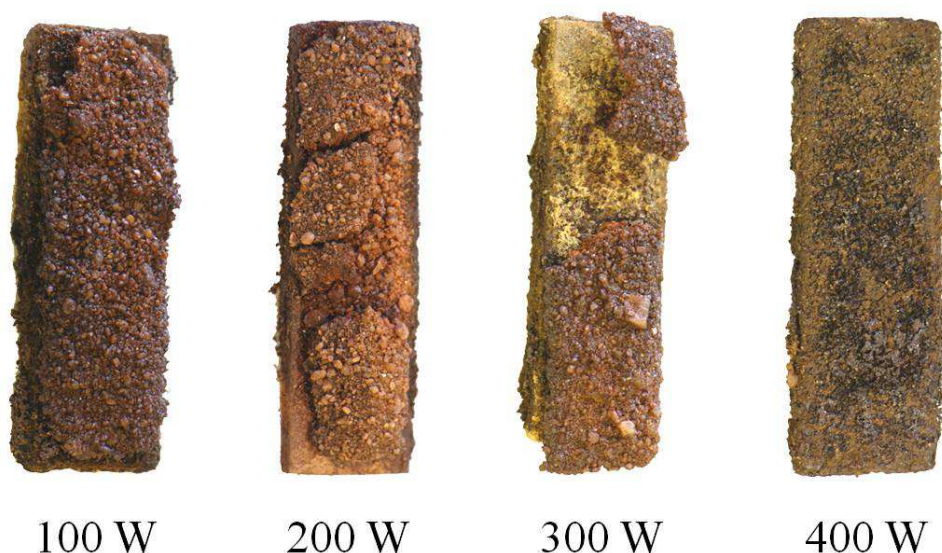
Obrázek 61 Závislost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu 400 W v kontinuálním a pulzním režimu (FS12 až FS15).

7.5 Průběh plazmochemické redukce inkrustační vrstvy

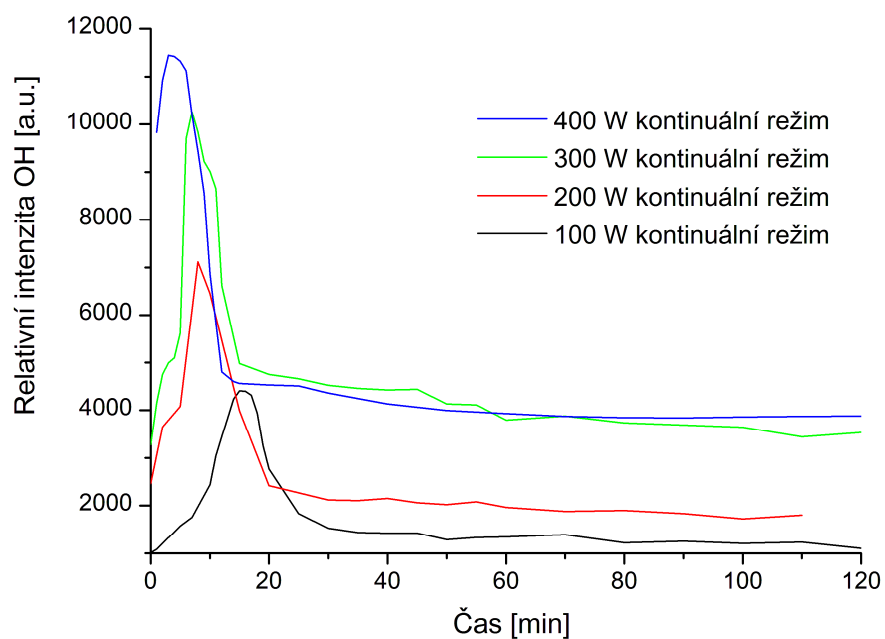
Vzorky sady FP byly připraveny jako vzorky simulující silné inkrustační vrstvy. Chtěli jsme se takto přiblížit reálnému archeologickému předmětu. Inkrustační vrstva byla tvořena pískem a chloridy, které písek držely pohromadě. Protože písek je v podstatě inertní materiál, budeme redukovat chloridy v této korozní vrstvě. Potom tato sada FP musí být podobná sadě FC ve svém chování během redukčního procesu. To se nám potvrdilo, jak můžeme vidět na obrázku 63. Tato vrstva má také charakteristické výrazné maximum $I_{rel}(\text{OH})$ a dochází k pozdějšímu nástupu tohoto maxima se snižujícím se výkonem. Pro lepší přehlednost si porovnáme závislosti $I_{rel}(\text{OH})$ na čase pro vzorky FC a FP v kontinuálním režimu (obrázek 64). Zjistíme, že maxima $I_{rel}(\text{OH})$ jsou nižší u sady FP pro výkony vyšší než 100 W. To je pravděpodobně způsobeno chybějící kyslíkatou složkou v korozní krustě vzorků FP. Dalším důvodem může být členitá struktura korozní krusty a tedy horší přístup redukujících částic k redukováným složkám. Nicméně, jak je vidět na fotografiích (obrázek 62), došlo k velmi dobrému odbourání korozních krust. Ve většině případů nastala úplná destrukce korozní krusty. Některé krusty se rozpadly a jiné zase celé odpadly. Zdá se tedy, že většina chloridů se vyredukovala a už není nic, co by korozní produkty udrželo na povrchu vzorku.

Tabulka 18 Seznam použitých vzorků v sadě FP.

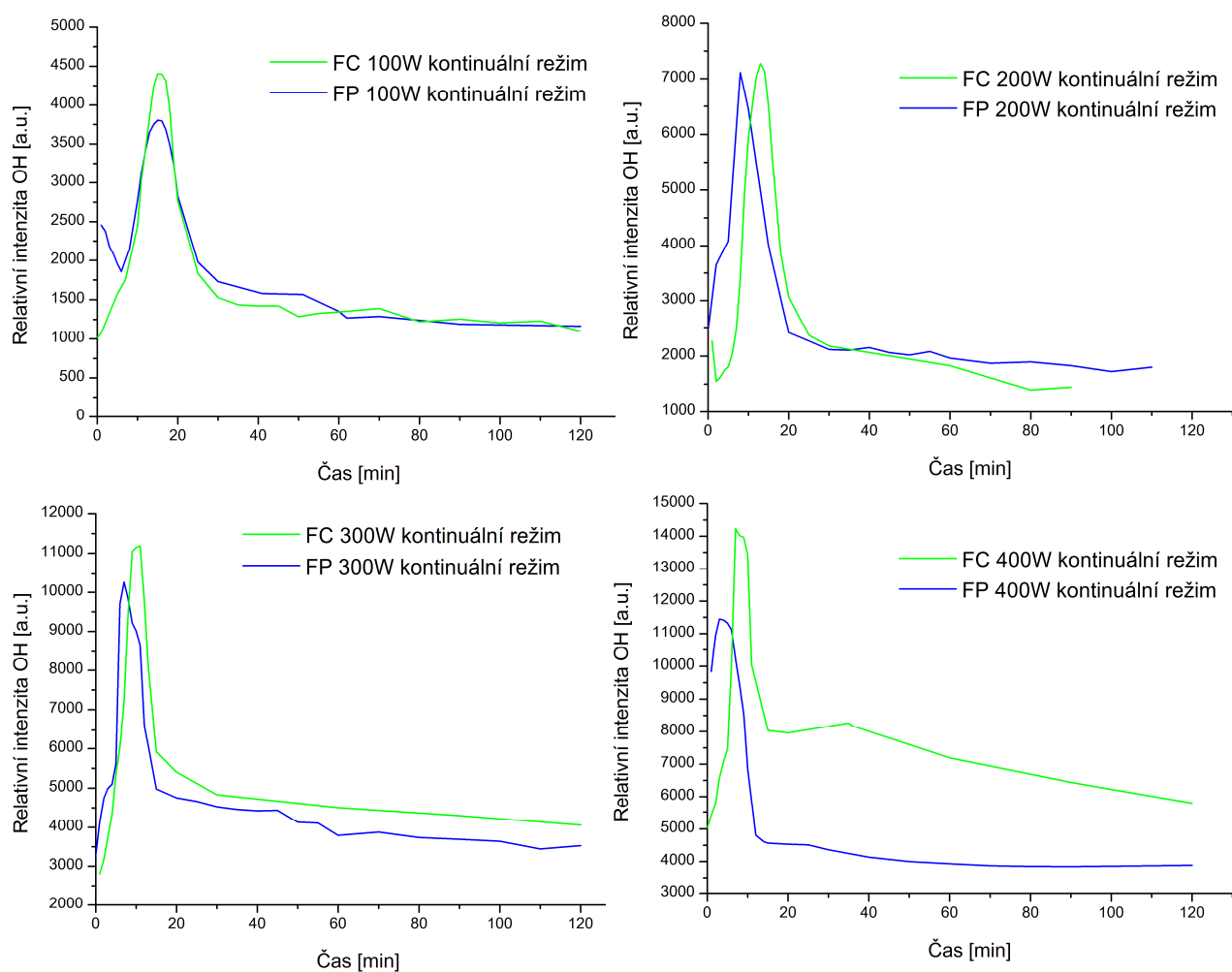
Vzorek	Výkon [W]	Pracovní režim	Doba opracování [min]
FP1	100	kontinuální	120
FP2	200	kontinuální	110
FP3	300	kontinuální	120
FP4	400	kontinuální	120



Obrázek 62 Porovnání vzorků ze sady FP opracovaných v kontinuálním režimu.



Obrázek 63 Závinnost relativní intenzity OH radikálů na čase při výkonu v kontinuálním režimu (FP1, 2, 3 a 4).



Obrázek 64 Porovnání závislostí relativních intenzit OH radikálů na čase pro sadu FP a FC.

7.6 Rotační teplota

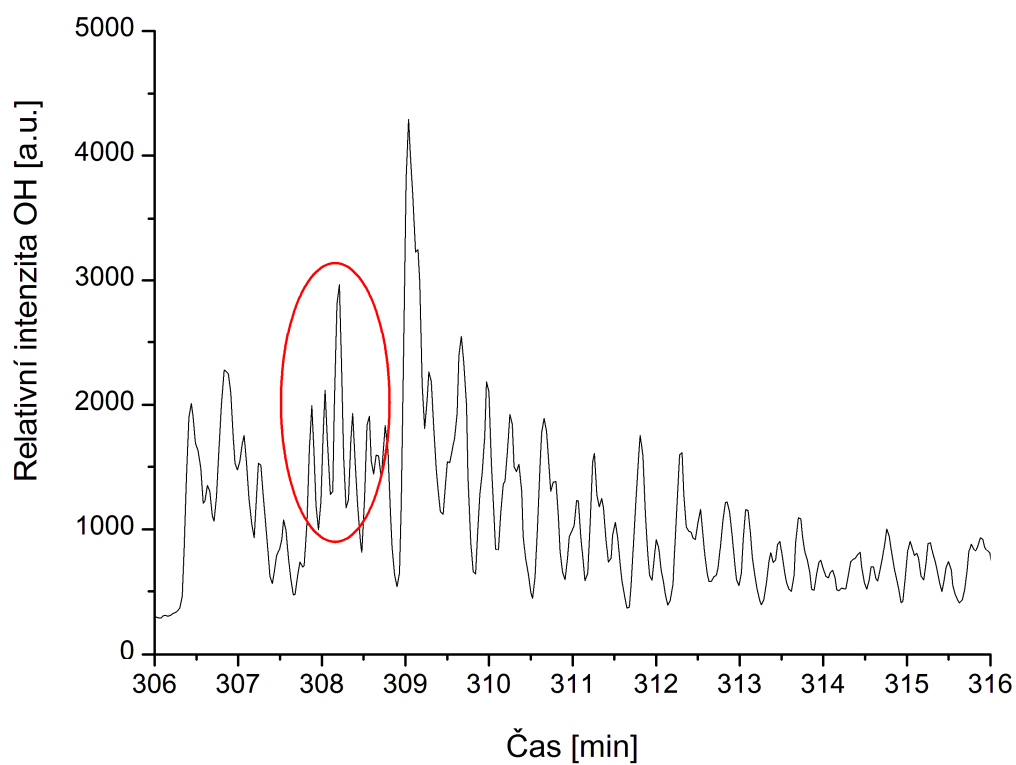
Z průběžně zaznamenávaných spekter OH radikálu je možné stanovit pro tento radikál i tzv. rotační teplotu. Rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly. Vzhledem k velmi rychlé termalizaci (ustavení Boltzmannovského rozdělení) rotačních stavů rotační teplota v podstatě odpovídá teplotě neutrálního plynu a proto patří k základním charakteristikám plazmatu [58].

Z podrobného rozboru založeného na kvantové mechanice vyplývá, že ze změřených intenzit jednotlivých rotačních čar daného vibračního pásu můžeme sestavit závislost (tzv. *pyrometrická přímka*) $\ln \frac{I(J)}{J+1}$ na $J(J+1)$ pro R-větev spektra, respektive $\ln \frac{I(J)}{J}$ pro P-větev. V těchto vztazích $I(J)$ označuje intenzity jednotlivých rotačních čar, J je rotační kvantové číslo v horním stavu přechodu. Směrnici této závislosti označujeme K . Pro rotační teplotu pak bude platit vztah:

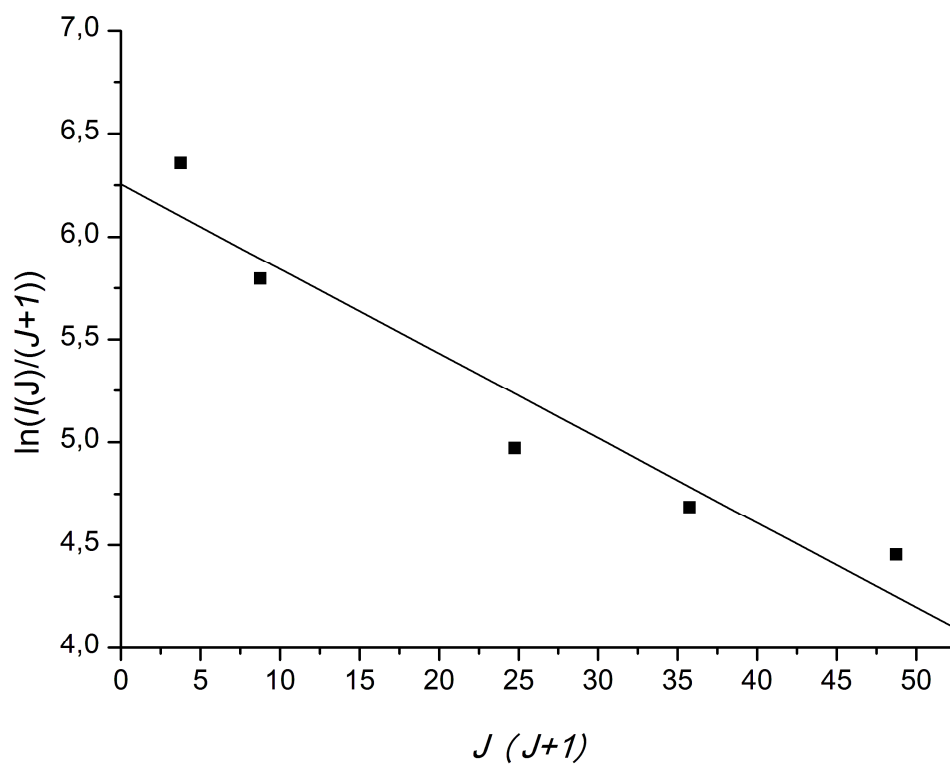
$$T_R = -\frac{hc'B_v'}{Kk}. \quad 8.2$$

kde h je Planckova konstanta, c' je rychlost světla ve vakuu, k je Boltzmannova konstanta a B_v' je rotační konstanta horního elektronového stavu. Tento postup je sice velmi zjednodušen, ale i přesto poskytuje ve většině případů poměrně dobré výsledky [58, 62].

Rotační teplota byla počítána pomocí vztahu 8.2. Byla počítána ze spekter pásu OH radikálů o vlnové délce 306 – 316 nm. Pro výpočet bylo použito jen několik specifických rotačních čar, které jsou ukázány na obrázku 65. Rotační teplota je počítána pomocí tzv. pyrometrické přímky a ukázka námi vytvořené pyrometrické přímky je na obrázku 66. Rotační teplotu jsme počítali pro každý vzorek v průběhu celého redukčního procesu. V průběhu plazmochemické redukce se rotační teplota měnila jen málo a v průměru dosahovala hodnot okolo (600 ± 100) K. Stejných hodnot nabývala jak v kontinuálním tak i v pulzním režimu, protože se jedná o vlastnost plazmatu v době aktivního dodávání energie. Mimo dobu aktivního pulzu je záření plazmatu jen velmi slabé, a lze jej tedy zanedbat. Mírný nárůst hodnoty rotační teploty jsme zaznamenávali ve stejný čas, kdy nastávalo maximum $I_{rel}(OH)$. Průběh rotačních teplot v kontinuálním a pulzním režimu můžete vidět v kapitole 8.1 (obrázky 73 a 74).



Obrázek 65 Část spektra OH radikálů sloužící pro výpočet rotační teploty.



Obrázek 66 Pyrometrická přímka.

8. TEPLOTA VZORKU V PRŮBĚHU REDUKCE

Jak již bylo zmíněno, teplota vzorku je velmi důležitým parametrem, který výrazně ovlivňuje samotný průběh redukčního děje. Pokud teplota bude příliš nízká, redukce bude probíhat velmi pomalu nebo nenastane vůbec. Také je velký problém, pokud teplota vzorku bude příliš vysoká. V tomto případě mohou nastat metalografické změny materiálu [57]. Pro archeologický materiál by to znamenalo ztrátu unikátních informací o výrobě a historii předmětu, což samozřejmě nechceme. Teplotu jsme proto pečlivě kontrolovali v celém průběhu plazmochemické redukce. Ze začátku byl problém, jakým způsobem teplotu měřit, protože radio-frekvenční plazma generuje silné elektromagnetické pole, které následně indukuje ve všech vodivých materiálech parazitní proudy a rovněž se přímo podílí na rušení elektronických přístrojů, v některých případech může dokonce dojít až ke zničení měřících přístrojů. Termosonda musí být zavedena přímo do výboje, a tedy odstínění termosondy je dosti obtížné. Rušení bylo nakonec odstraněno aplikací vysokofrekvenčních filtrů. Vliv indukovaného napětí na sondě byl vyřešen tím, že vlastní měření teploty probíhalo vždy cyklicky po 60 s, kdy byl výboj na dobu 5 s vypnut a na konci tohoto intervalu byla snímána hodnota teploty. Použitá termosonda v naší aparatuře má krátkou životnost (pár desítek měření). Je to důsledek jak elektromagnetického pole, tak i vyšších teplot působících na izolaci termočidla (tavení plastové izolace) a nezbytné manipulace s termočidlem. Problémy způsobené teplotou jsme časem eliminovali tak, že jsme termosondu obalili do keramického pouzdra.

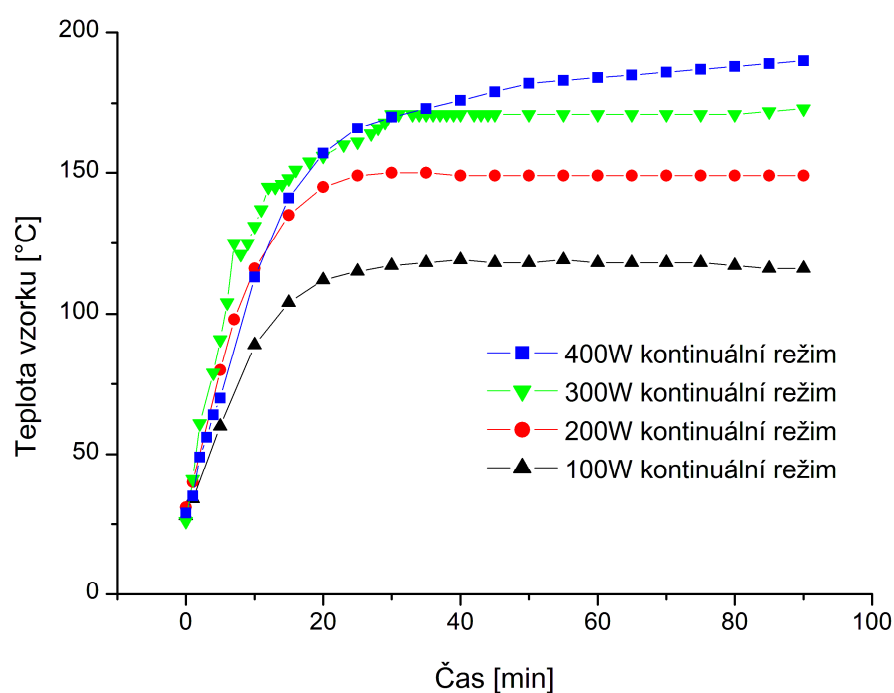
Teplotu vzorku jsme odečítali v intervalech 1 až 10 minut v závislosti na průběhu redukce. Teploty vzorku v průběhu redukce byly stejné pro sady FC, FD i FS. Výrazné změny byly pozorovány u sady FP, což byl důsledek silnější korozní krusty. Sadou FP se budeme zabývat níže. Co se týká ostatních sad, při každé plazmochemické redukci za různých podmínek byl teplotní průběh podobný. Můžeme to pozorovat na obrázcích 67 až 71. V první fázi nastal růst teploty, tedy ohřev vzorku, což trvalo 20 až 40 minut. Ve druhé fázi došlo k ustálení teploty, kterou můžeme nazývat maximální teplotou pro dané podmínky. Hodnoty maximálních teplot pro jednotlivé výkony jsou uvedeny v tabulce 19. Jak vyplývá z tabulky a grafů, čím vyšší výkon si zvolíme, tím k většímu ohřevu dojde. Je evidentní, že v pulzních režimech nedochází k tak výraznému ohřevu (obrázek 68 až 71). Což je logické, když si uvědomíme, jakým způsobem funguje pulzní režim (pro střidu 75 % platí, že 0,75 ms je výboj zapnutý a 0,25 ms je vypnutý). Vzorek se ohřívá kromě přímé interakce s plazmatem i vlivem indukce magnetického pole vytvořeného v aktivním výboji. V pulzním režimu je aktivní výboj kratší dobu a proto se vzorek zahřívá méně, což je krásně vidět v tabulce 20. Pro stejný efektivní výkon je výrazný rozdíl teplot v kontinuálním a pulzním režimu. Toho se dá využít u předmětů, které jsou zhotoveny z teplotně citlivějších materiálů.

Tabulka 19 Hodnoty maximálních teplot v kontinuálním režimu i pulzním režimu pro sady FC, FD a FS.

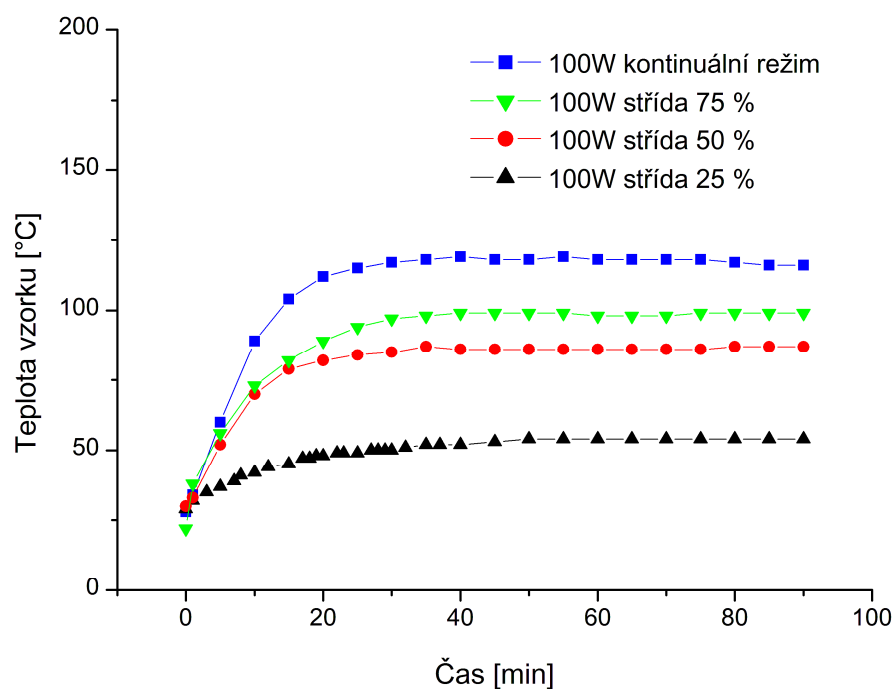
Maximální teploty vzorku pro tyto výkony [°C]				
Pracovní cyklus	100 W	200 W	300W	400W
kontinální	130	150	180	195
střída 75 %	105	130	140	145
střída 50 %	85	105	115	130
střída 25 %	55	75	90	105

Tabulka 20 Porovnání maximálních teplot pro efektivní výkon.

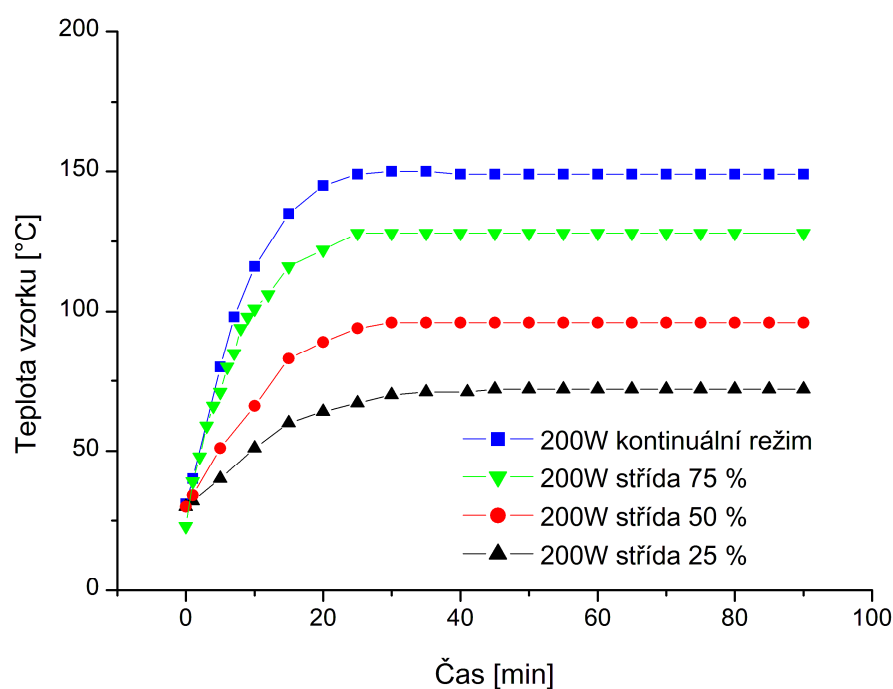
Efektivní výkon [W]	Výkon [W]	Pracovní režim	Maximální teplota vzorku [° C]
100	100	kontinuální	130
	200	střída 50 %	105
	400	střída 25 %	105
200	200	kontinuální	150
	400	střída 50 %	130
300	300	kontinuální	180
	400	střída 75 %	145



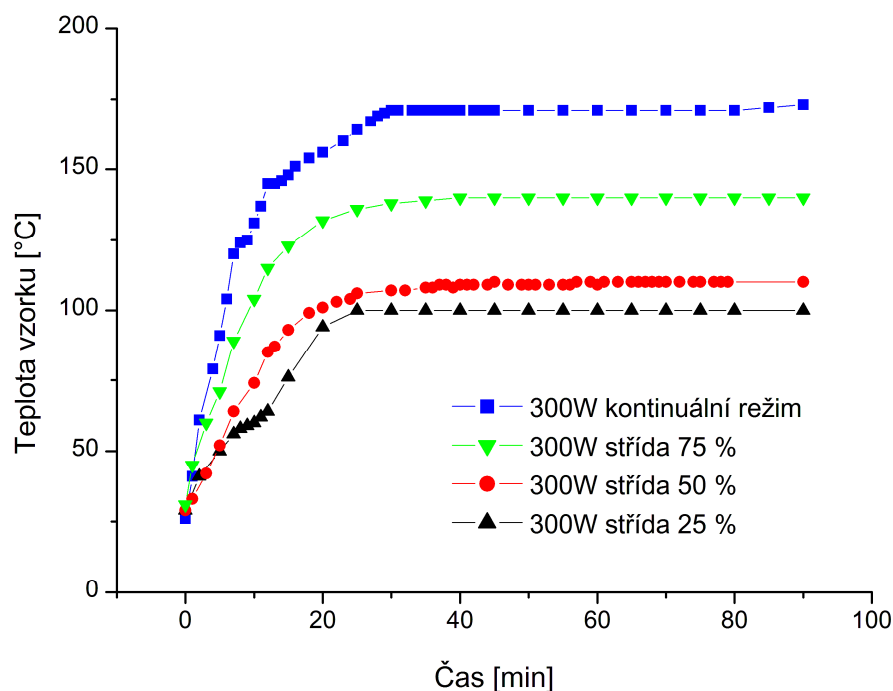
Obrázek 67 Porovnání teplot vzorku v průběhu plazmochemické redukce v kontinuálním režimu.



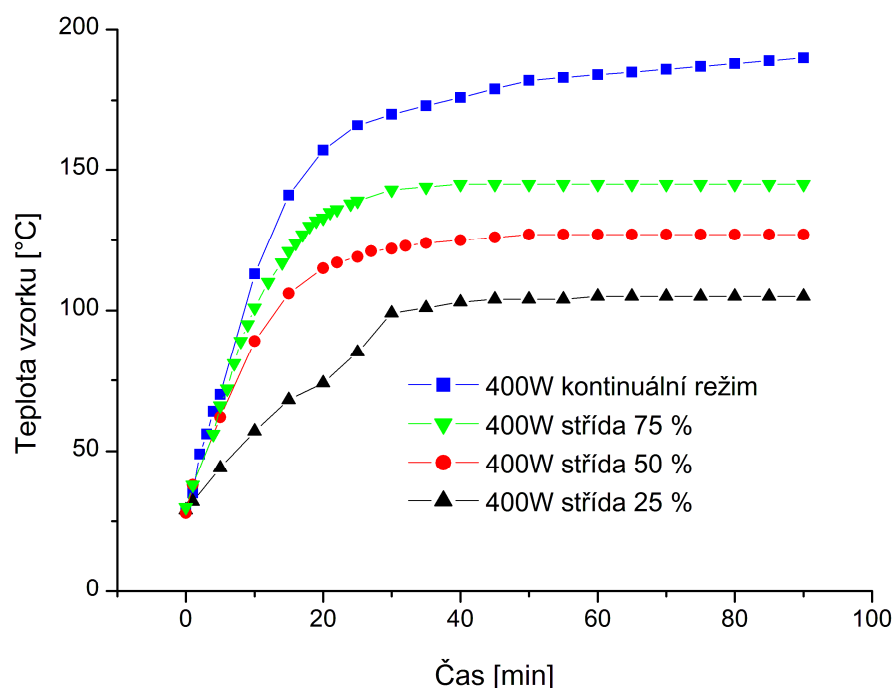
Obrázek 68 Porovnání teplot vzorku v průběhu plazmochemické redukce při výkonu 100 W v kontinuálním i pulzním režimu.



Obrázek 69 Porovnání teplot vzorku v průběhu plazmochemické redukce při výkonu 200 W v kontinuálním i pulzním režimu.



Obrázek 70 Porovnání teplot vzorku v průběhu plazmochemické redukce při výkonu 300 W v kontinuálním i pulzním režimu.



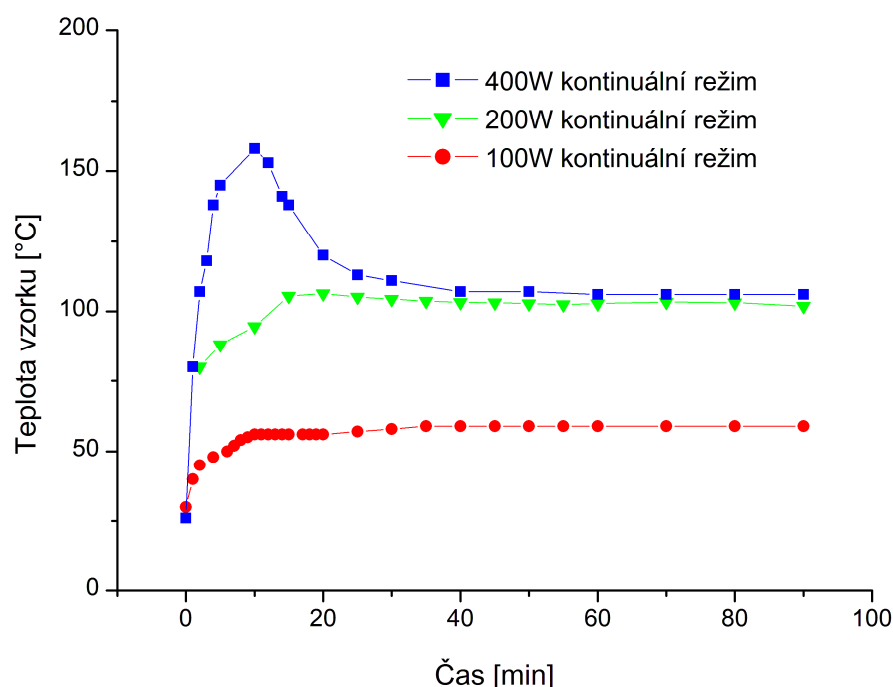
Obrázek 71 Porovnání teplot vzorku v průběhu plazmochemické redukce při výkonu 400 W v kontinuálním i pulzním režimu.

V sadě FP jsme ošetřovali čtyři vzorky v kontinuálních režimech, ale bohužel při redukci jednoho vzorku došlo k poruše termočidla, a tedy pro výkon 300 W nemáme dokumentovou teplotní závislost. Nicméně teplotní závislosti na čase pro sadu vzorků s inkrustací FP jsou velmi zajímavé. Na obrázku 72 si můžeme povšimnout úplně jiného teplotního průběhu pro pískový vzorek ošetřovaný při výkonu 400W. V během deseti minut se teplota vyšplhá až na

155 °C a poté pozvolna klesá. Po 40 minutách dochází k ustálení teploty vzorku na 110 °C. U tohoto vzorku tedy bereme jako maximální hodnotu nejvyšší teplotu nikoliv ustálenou teplotu, jako u ostatních vzorků. Pokud srovnáme hodnoty maximálních teplot sady FP s ostatními sadami, je patrný pokles teplot v sadě FP. A to v průměru o 50 °C, jak můžeme vyčíst z tabulek 19 a 21. Musíme si uvědomit, že termočidlo je zavedeno dovnitř navrtaného vzorku. Pro tuto sadu byl vytvořen navrtaný vzorek s pískovou krustou. Na rozdíl od předchozích sad, kde byl použit obyčejný navrtaný vzorek bez koroze. Proto můžeme tvrdit, že silná inkrustační vrstva má ochranný efekt při ohřívání kovového jádra vzorku v průběhu plazmochemické redukce.

Tabulka 21 Hodnoty maximálních teplot [° C] v kontinuálním režimu pro sadu FP.

Výkon [W]	Teplota vzorku [° C]
100	60
200	100
400	155

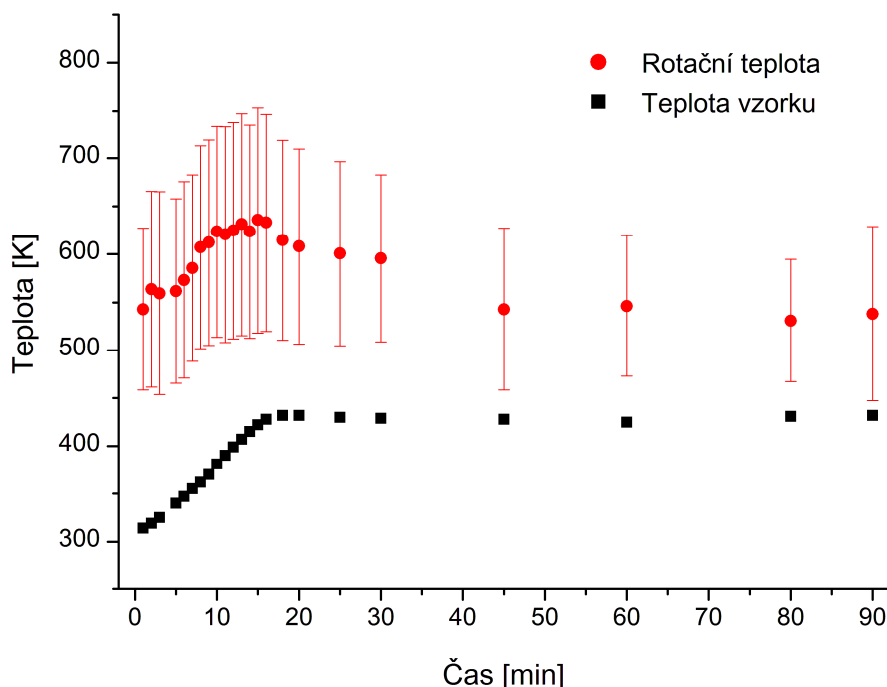


Obrázek 72 Porovnání teplot vzorků s pískovou krustou v průběhu plazmochemické redukce v kontinuálním režimu.

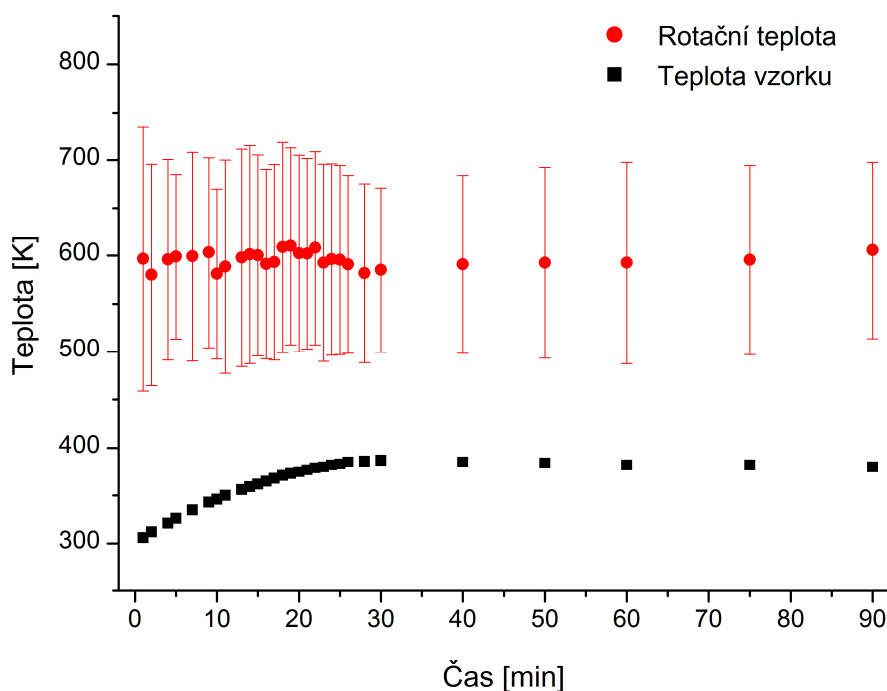
8.1 Porovnání teploty vzorku s rotační teplotou

Teplota vzorku a rotační teplota jsou dvě naprosto odlišné a v podstatě nesouvisející veličiny. Teplota vzorku charakterizuje zahřívání materiálu vzorku v průběhu plazmochemické redukce, kdežto rotační teplota charakterizuje rotační rozdělení stavů molekuly a odpovídá teplotě neutrálního plynu v plazmatu, jak již bylo zmíněno výše. Rotační teplota bude stejná jak v kontinuálním tak i v pulzním režimu, protože je to charakteristika aktivního výboje. Teplota vzorku je v kontinuálním režimu větší než v pulzním režimu, jak jsme dokázali v kapitole 8. Pro porovnání těchto dvou veličin jsme si museli teplotu vzorku přepočítat na kelviny.

Na obrázku 73 vidíme srovnání rotační teploty a teploty vzorku v kontinuálním režimu. V tomto případě se teplota vzorku přibližuje k rotační teplotě, ale nedosahuje její hodnoty. Na dalším grafu (obrázek 74) vidíme srovnání v pulzním režimu, kde je teplota vzorku výrazně nižší než rotační teplota. Vzorek je totiž v pulzním režimu vystaven kratší dobu aktivnímu výboji.



Obrázek 73 Porovnání rotační teploty a teploty vzorku při výkonu 200 W kontinuální režim.



Obrázek 74 Porovnání rotační teploty a teploty vzorku při výkonu 200 W střída 50 %.

9. VYHODNOCENÍ ÚČINKŮ REDUKCE

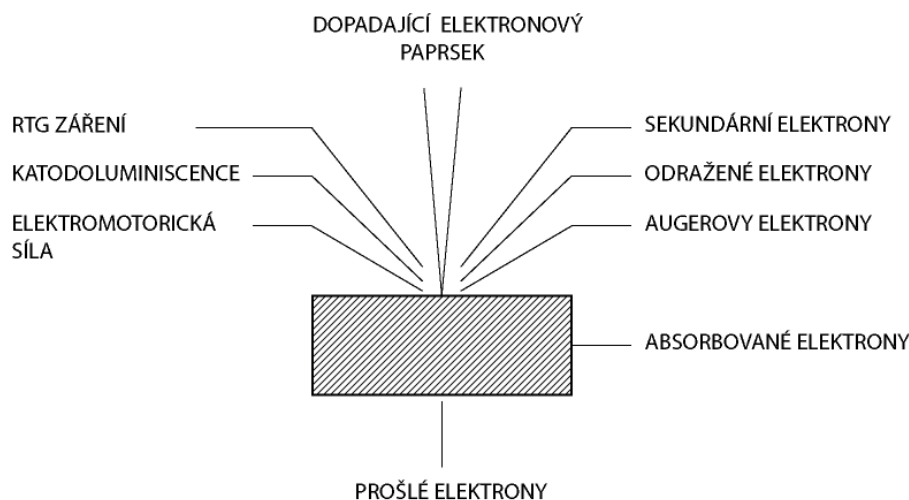
Předpokládali jsme, že účinky plazmochemické redukce dokážeme pomocí rentgenové difrakce (XRD), protože tuto metodu jsme použili k analýze korozních produktů. Výsledky vzorků po redukci byly kvalitativně stejné jako před redukcí (kapitola 3.3 až 3.6). Avšak už zběžným pohledem bylo parné, že k redukci došlo. Bohužel u našich vzorků nebylo možné zjistit kvantitu složek v korozních vrstvách. Rentgenová difrakce analyzuje krystalové struktury a snímá je z různých úhlů, aby odhalila pootočení krystalu. Námi vytvořené korozní vrstvy byly natolik členité, že nebylo možné jasně definovat množství zastoupených složek. Museli bychom tedy zhomogenizovat korozní vrstvy ošetřených vzorků a porovnávat je s původní korozí každého vzorku. My jsme ale z každé sady analyzovali jen jednoho zástupce s původní korozí.

Z těchto důvodů jsme k vyhodnocování účinků plazmochemické redukce použili analýzu SEM-EDX (Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray spectroscopy). Jedná se o sdružené metody, kde si nejdříve elektronovým mikroskopem najdeme vhodnou lokalitu na vzorku a zde pomocí analýzy EDX (tuto metodu také najdeme pod zkratkou EDS) zjistíme prvkové složení daného místa, a to buď lokálně nebo integrálně přes zvolenou oblast.

9.1 Elektronová mikroanalýza

Tato metoda je vysoce účinná nedestruktivní fyzikální metoda prvkové analýzy pevných látek. Je založena na interakci dopadajícího svazku urychlených elektronů a studovaného vzorku. Přístroje pro tuto metodu, elektronové mikroanalýzátory, v sobě zahrnují kombinaci elektronového mikroskopu a spektrometru rentgenového záření (EDX nebo EDS) [63].

Elektronový mikroskop je zařízení, které se od optického mikroskopu liší tím, že se používají nikoli světelné paprsky, ale svazek elektronů. Svazek elektronů z vhodného zdroje (tzv. elektronová tryska např. žhavené wolframové vlákno) urychlený napětím je zaostřen na plošku tuhého vzorku (průměr svazku je 1 – 3 μm) [64], kde se od povrchu odrazí v případě skenovací elektronové spektroskopie – SEM. Elektronový mikroskop je přístroj, který postupně vytváří zvětšený obraz vzorku s využitím ostře fokusovaného svazku elektronů. Tento dopadající svazek vyvolává fyzikální signál, který je teprve zdrojem informací o místě dopadu primárního elektronového svazku na povrch vzorku [65].



Obrázek 75 Druhy fyzikálních signálů vyvolaných dopadem primárního elektronového svazku [podle 65].

Emitované elektrony jsou urychlovány kladným napětím na anodě a vytvářejí primární svazek. Elektrony primárního svazku (PE) dopadají v SEM na povrch vzorku s energií několika tisíc elektronvoltů (eV). Pronikají do určité hloubky pod povrch a jsou látkou rozptylovány a absorbovány. Rozptyl elektronů je pružný a nepružný. Při pružném rozptylu PE dochází ke zpětnému odražení [66]. Elektrony pevné látky jsou předanou energií excitovány, což vede podle způsobu excitace ke vzniku sekundárních elektronů, Augerových elektronů, charakteristického rtg. záření, atd. (Obrázek 75) [65]. Charakteristické rentgenové záření je pro každý prvek specifické a je zpracováno metodou EDX. Ta analyzuje rentgenové spektrum na základě energie jednotlivých čar. Bohužel tyto přístroje neumožňují měření prvků lehčích než bor, proto nelze v našem případě detekovat vodík.

9.2 Vyhodnocení účinků redukce pomocí elektronové mikroanalýzy

Analyzovali jsme vzorky jen ze sad FC, FD a FS. Vzorky ze sady FP by se touto metodou analyzovaly jen těžko, protože mají příliš strukturovaný povrch. Navíc tato vrstva obsahovala podobné složení redukujících se složek jako vrstva FC a proto nebylo nutné tyto vzorky podrobovat analýze EDX. Navíc vzorky FP byly vytvořeny hlavně ke zkoumání teplotních závislostí v průběhu redukce.

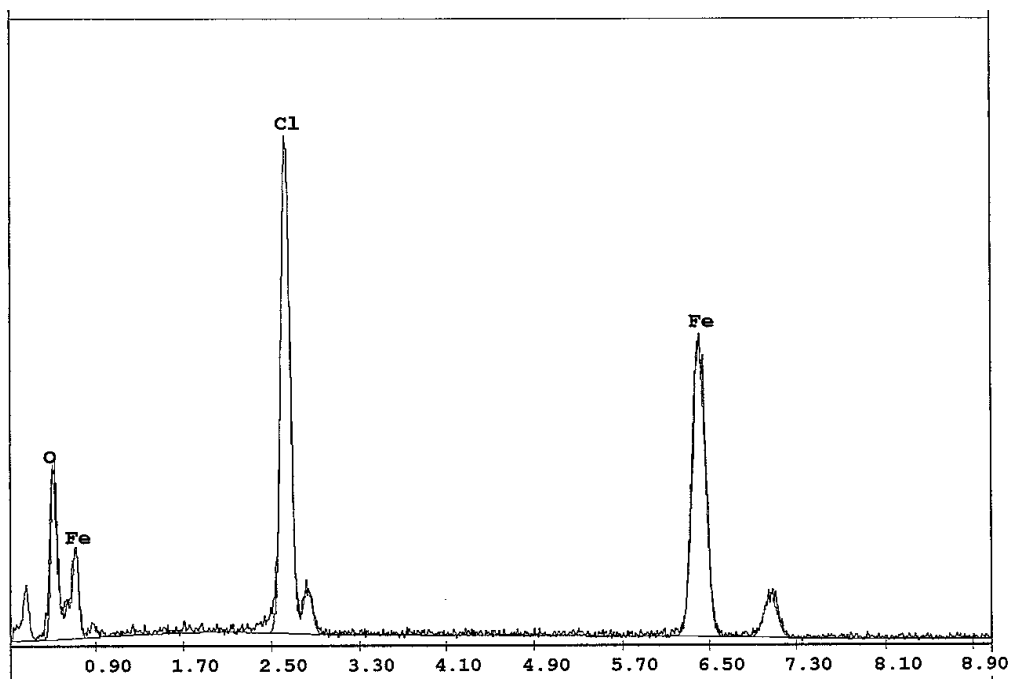
Metodou SEM-EDX byl analyzován jeden vzorek z každé sady před opracováním v plazmatu, získali jsme tedy prvkové složení korozní vrstvy. Dále se této analýze podrobily všechny opracované vzorky, kde jsme zjistili množství jednotlivých prvků ve zredukované korozní vrstvě. Porovnáním výsledků před a po opracování jsme vyhodnotili úspěšnost jednotlivých podmínek plazmochemické redukce pro daný typ korozní vrstvy.

Analýza SEM-EDX byla provedena Ing. Drahomírou Janovou na Ústavu materiálových věd a inženýrství FSI VUT.

9.2.1 Vyhodnocení účinků redukce chloridové korozní vrstvy

Nejprve byla provedena analýza zkorodovaného vzorku. Jak víme z rentgenové difrakce, zkorodované vzorky sady FC obsahovaly roduhnit ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a akaganeit-M ($\text{Fe}(\text{O},\text{OH},\text{Cl})$). Množství jednotlivých prvků v korozních vrstvách FC v hmotnostních procentech jsme získali z elektronové mikroanalýzy. Výsledky jsou uvedeny v tabulkách 22 až 26, kde jsou tyto hodnoty porovnány s opracovanými vzorky. Spektrum získané metodou EDX je na obrázku 76.

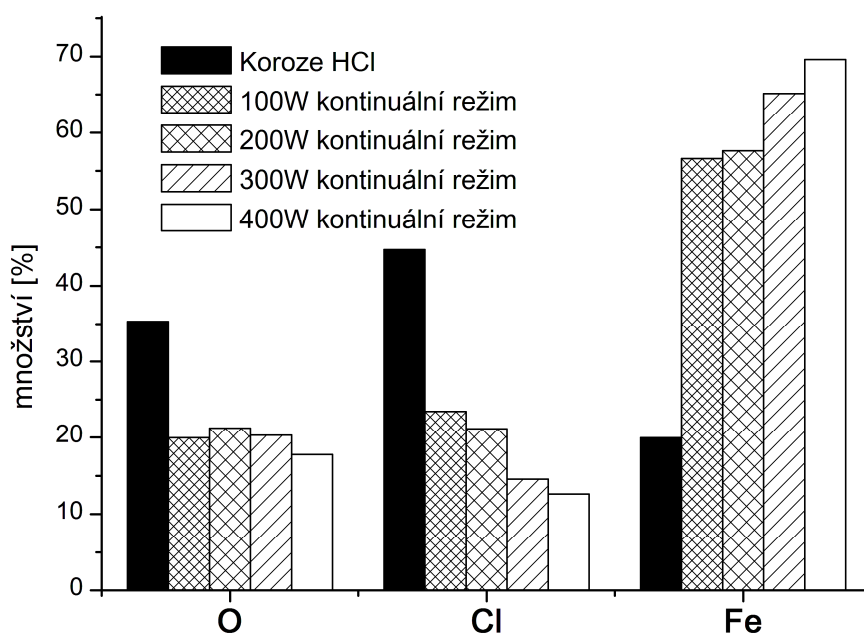
Dále jsme prováděli analýzy všech opracovaných vzorků. Porovnání výsledků z korozní vrstvy a vzorků opracovaných v kontinuálním režimu můžeme vidět na obrázku 77. Naměřené hodnoty pro toto srovnání jsou uvedeny v tabulce 21. Ukázkové spektrum a fotografie z elektronového mikroskopu opracovaného vzorku sady FC je v příloze na obrázcích 98 a 99. Pro tuto korozní vrstvu elektronová mikroanalýza detekovala tři prvky – kyslík, chlor a železo, což souhlasí s analýzou XRD. Námi vytvořené korozní vrstvy také obsahovaly vodík, ale ten nelze touto metodou detekovat. Kyslík a chlor náleží produktům korozní vrstvy, proto klesá množství těchto prvků se zvyšujícím se výkonem, tedy nastává redukce těchto složek. Železo je obsaženo jak v korozní vrstvě, tak i v samotném kovovém jádru, kde je ho většina. Z tohoto důvodu množství železa narůstá se zvyšujícím se výkonem, kdy obnažuje se kovové jádro. Tabulka 22 a graf (obrázek 77) jasně potvrzují naše předchozí tvrzení, že se zvyšujícím se výkonem se odbourává větší množství korozních produktů.



Obrázek 76 Spektrum analýzy SEM-EDX pro korozní vrstvu FC.

Tabulka 22 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro kontinuální režim v hmotnostních procentech.

Výkon [W]	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	Cl	Fe
0	korozí HCl	35,3	44,7	20,0
100	FC 1	20,0	23,4	46,0
200	FC 4	21,2	21,2	57,6
300	FC 8	20,3	14,6	65,1
400	FC 12	17,8	12,6	69,6



Obrázek 77 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX v kontinuálním režimu.

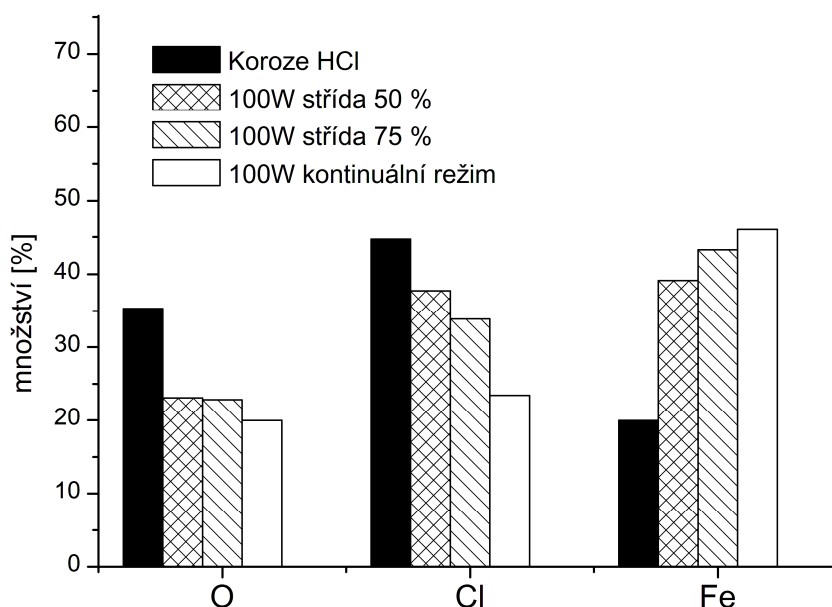
Na obrázcích 78 až 81 jsou porovnání sérií 100 W až 400 W v kontinuálním i pulzním režimu. Přesné hodnoty obsahů jednotlivých prvků ve zredukované korozní vrstvě jsou uvedeny v tabulkách 23 až 26. Nejmenší pokles chloridů a kyslíku byl zaznamenán u série 100 W a nejlepších výsledků jsme dosáhli u série 400 W. Ve všech porovnáních můžeme pozorovat významný pokles chloru, což je velmi důležité zejména pro archeologické materiály. Chloridy obsažené v korozních vrstvách jsou totiž stimulatory následné koroze. Tedy ošetřený vzorek může opět velmi snadno zkorodovat, pokud jsou chloridy ve vzorku obsaženy. Běžně se chloridy ze vzorku odstraňují odsolováním, což je velmi zdoluhavá metoda. Plazmochemická redukce odstraní značnou část chloridů a tím umožní zkrácení doby desalinace.

Pokud se podrobněji podíváme na množství kyslíku, vidíme, že se významnou měrou také odboural. Není, zde však tak jasný a postupný pokles jako u chloru. Kyslík může být ve formě FeOOH, ale také ve formě vody. Některý ze vzorků mohl navlhnut před samotnou analýzou, i když jsme se tomu snažili zabránit zabalením vzorků do bariérové fólie s absorérem kyslíku a vlhkosti. Nevíme totiž, po jakou dobu byl vzorek vyndán z této fólie, než byl zanalyzován.

Nicméně můžeme z těchto výsledků vyhodnotit, že plazmochemická redukce pro korozní vrstvu obsahující chloridy je velmi úspěšná. Potvrdily se nám předpoklady, které jsme vyhodnotili z optické emisní spektroskopie a fotografií pořízených po plazmochemické redukci.

Tabulka 23 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 100 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

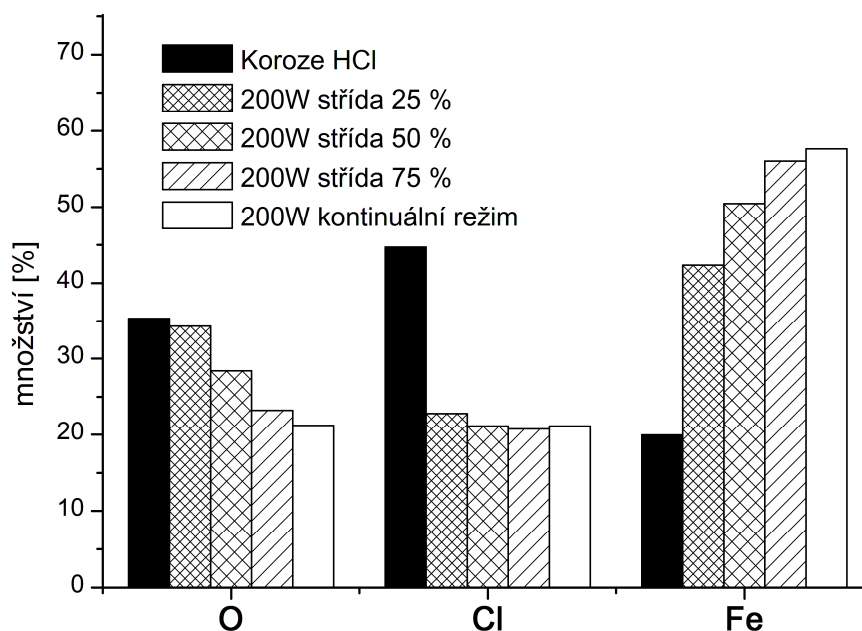
Výkon 100 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	Cl	Fe
0	korozí HCl	35,3	44,7	20,0
50 %	FC 3	23,1	37,8	39,2
75 %	FC 2	22,8	33,9	43,3
100 %	FC 1	20,0	23,4	46,0



Obrázek 78 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 100 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 24 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 200 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

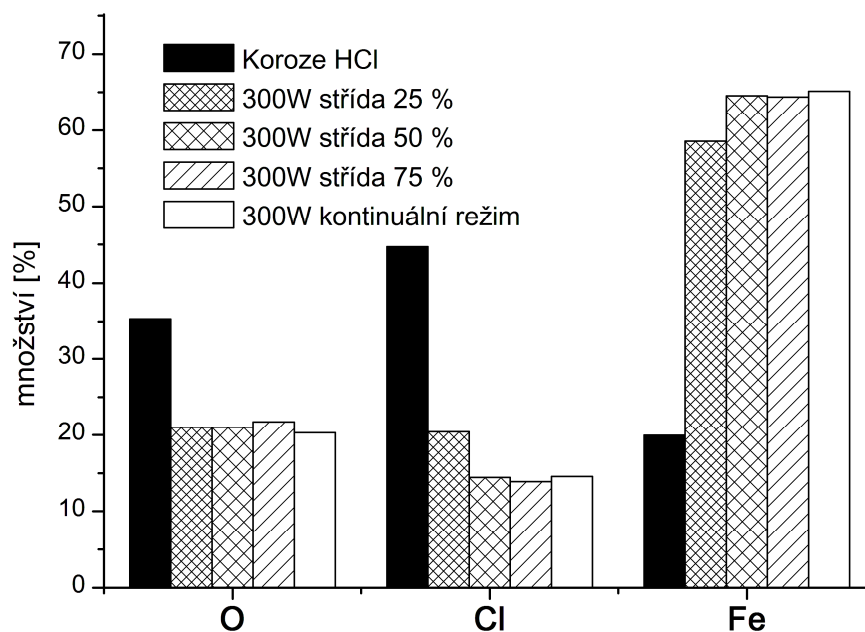
Výkon 200 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	Cl	Fe
0	koroze HCl	35,3	44,7	20,0
25 %	FC 7	34,3	22,8	42,3
50 %	FC 6	28,4	21,2	50,4
75 %	FC 5	23,2	20,8	56,0
100 %	FC 4	21,2	21,2	57,6



Obrázek 79 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 200 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 25 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 300 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

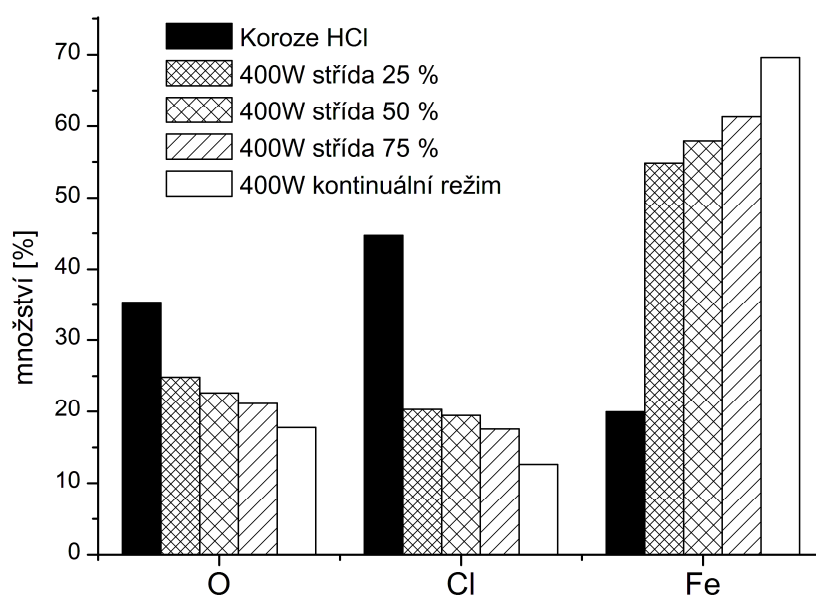
Výkon 300 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	Cl	Fe
0	koroze HCl	35,3	44,7	20,0
25 %	FC 11	21,0	20,4	58,6
50 %	FC 10	21,0	14,4	64,6
75 %	FC 9	21,7	13,9	14,6
100 %	FC 8	20,3	14,6	65,1



Obrázek 80 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 300 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 26 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 400 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

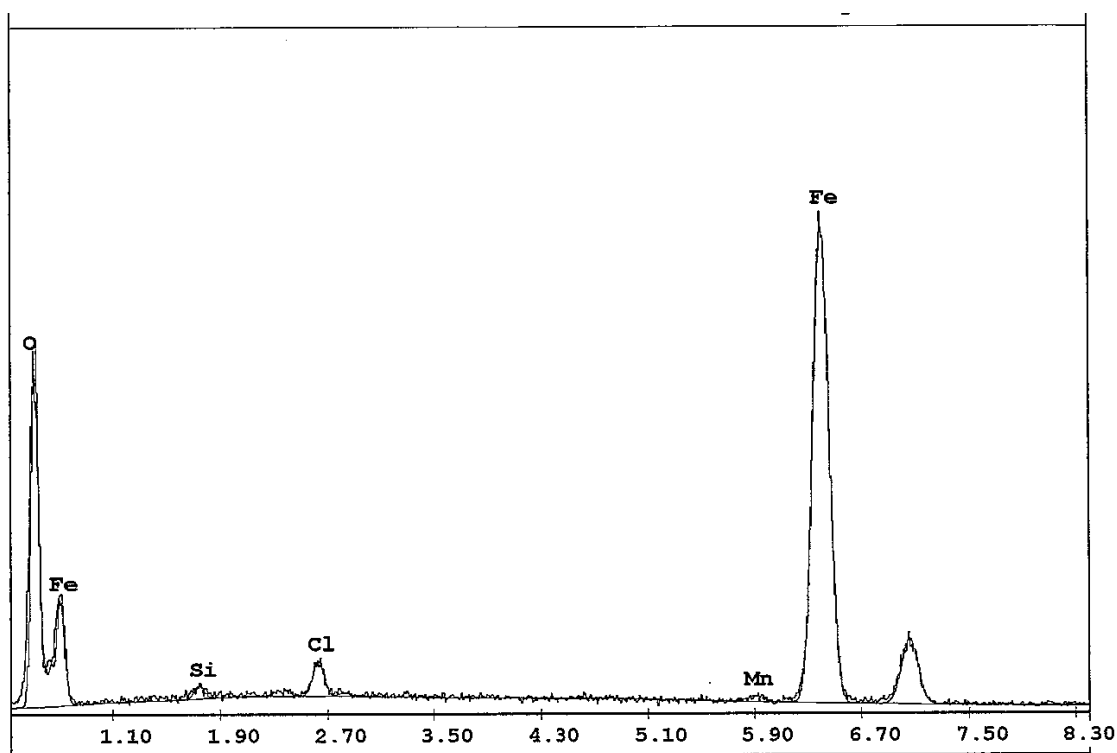
Výkon 400 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	Cl	Fe
0	koroze HCl	35,3	44,7	20,0
25 %	FC 15	24,8	20,3	54,9
50 %	FC 14	22,6	19,5	57,9
75 %	FC 13	21,1	17,6	61,3
100 %	FC 12	17,8	12,6	69,6



Obrázek 81 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 400 W.

9.2.2 Vyhodnocení účinků redukce akaganeitu

Korozní vrstva sady FD byla velmi slabá a byla tvořena jedinou složkou – akaganeitem FeOOH . Čistý akaganeit obsahuje pouze železo, kyslík a vodík. Vodík detekovat nemůžeme, a tak by elektronová mikroanalýza měla ukázat jen železo a kyslík. Byly nalezeny, ale další prvky jako mangan, křemík a chlor (obrázek 82). Mangan a křemík jsou hlavními příměšovými prvky v naší zvolené oceli, jak již bylo uvedeno v kapitole 2.1. To, že jsou tyto prvky zaznamenány, je důsledek slabé korozní vrstvy. Množství Mn a Si se pohybuje mezi 0,2 až 2 hm%, tyto rozdíly jsou způsobené lokální nerovnoměrností materiálu. Chlor se do korozní vrstvy dostal nejspíš jako nečistota a jeho obsah byl nízký (< 2 hm%) a rentgenová difrakce ho neodhalila (kapitola 3.4). Z těchto důvodů pro zjištění účinků redukce jsou obsahy Mn, Si a Cl bezpředmětné, a do srovnávacích grafů nejsou zahrnuty. Výsledky z analýzy EDX pro korozní vrstvu jsou na obrázcích 83 až 86 (černý sloupec) a přesné hodnoty jsou uvedeny v každé tabulce porovnávající prvkové zastoupení s opracovanými vzorky (tabulka 27 až 29).



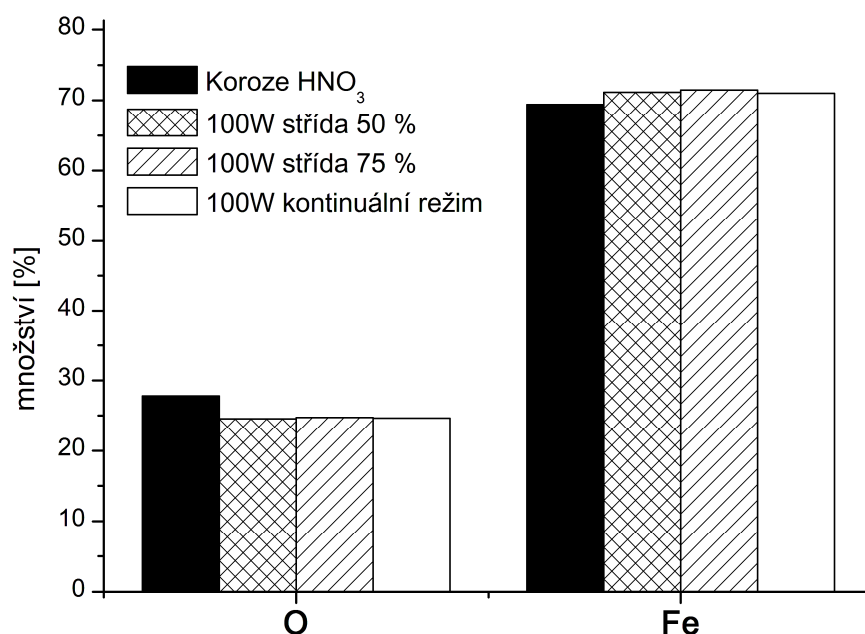
Obrázek 82 Spektrum SEM-EDX pro korozní vrstvu FD.

Porovnávali jsme opět původní korozní vrstvu se vzorky opracovaných v sériích 100 W až 300 W v kontinuálním i pulzním režimu. Na obrázku 83 vidíme, že u série 100 W jsme zaznamenali mírný pokles kyslíku a mírné zvýšení obsahu železa se zvyšujícím se výkonem, což značí mírné zredukování povrchu. Rozdíly mezi podmínkami opracování byly však minimální. Musíme brát v potaz, že již na zkorodovaném vzorku bylo malé množství FeOOH . Tedy jen malé množství se může zredukovat, proto rozdíly budou malé. To je vidět i u sérii 200 W a 300 W (obrázky 84 a 85). Vidíme, že pro sérii 300 W také došlo k poklesu kyslíku se zvyšujícím se výkonem a zdá se, že při těchto výkonech se dá odbourat FeOOH . Ale pokud si srovnáme vzorky opracované v kontinuálních režimech (FD1, FD4, FD8, obrázek 86) vidíme, že pokles se vzrůstajícím výkonem nenastal, je tomu naopak. Hraje zde roli také fakt, že ne každý zkorodovaný vzorek je totožný, ač jsme o to usilovali. Tento faktor je u této sady

významný, vzhledem k tomu, že zde jsou kvantitativní rozdíly jen velmi malé. Na obrázku 87 jsou fotografie neopracovaných vzorků FD1, FD4 a FD8. Zrovna vzorek FD8 (později opracovaný při 300W v kontinuálním režimu) měl silnější korozní vrstvu tvořenou jen tmavě hnědými šupinami. Na rozdíl od FD1, jehož povrch byl z větší části pokryt světle hnědým slabým povlakem. Tedy vzorek FD 8 obsahoval více FeOOH, ale odbourala se jen poměrná část, proto výsledné kvantitativní zastoupení kyslíku bylo větší než u vzorku FD1. Z těchto důvodů vyhodnocení této série není jednoduché. A vzhledem k tomu, že korozní vrstva byla analyzována jen na jednom zvoleném vzorku, není ani možné tuto sérii přesně vyhodnotit jen na základě výsledků ze SEM-EDX. Pokud vezmeme v potaz i výsledky z OES a z fotografií, můžeme říci, že již výkon 100 W v kontinuálním režimu je pro odbourání této korozní vrstvy použitelný.

Tabulka 27 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 100 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

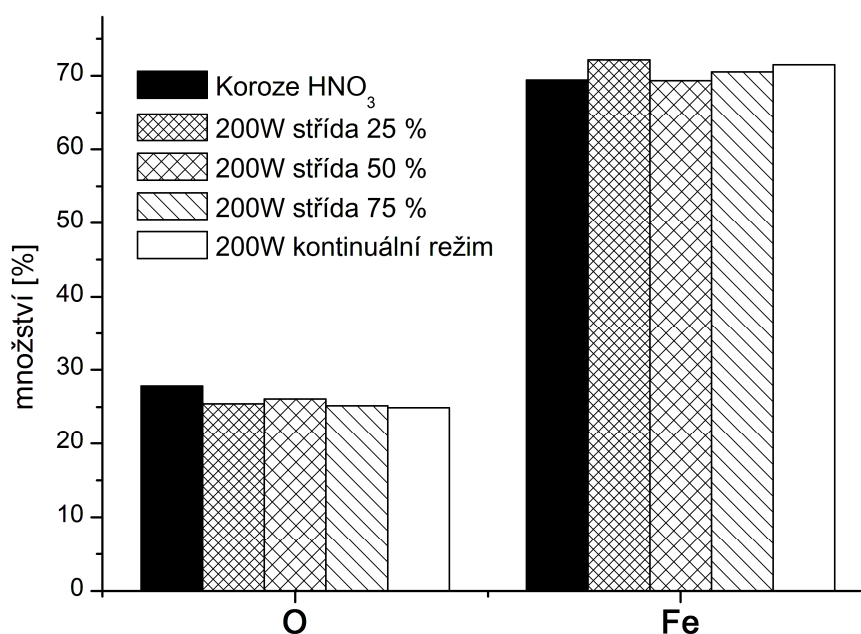
Výkon 100 W	Vzorek	Množství [hm %]				
		O	Fe	Mn	Si	Cl
0	korozí HNO ₃	27,8	69,4	0,7	0,5	1,6
50 %	FD 3	24,6	71,1	0,8	1,1	2,4
75 %	FD 2	24,7	71,5	1,0	1,1	1,7
100 %	FD 1	24,7	71,0	1,1	2,0	1,3



Obrázek 83 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 100 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 28 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 200 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

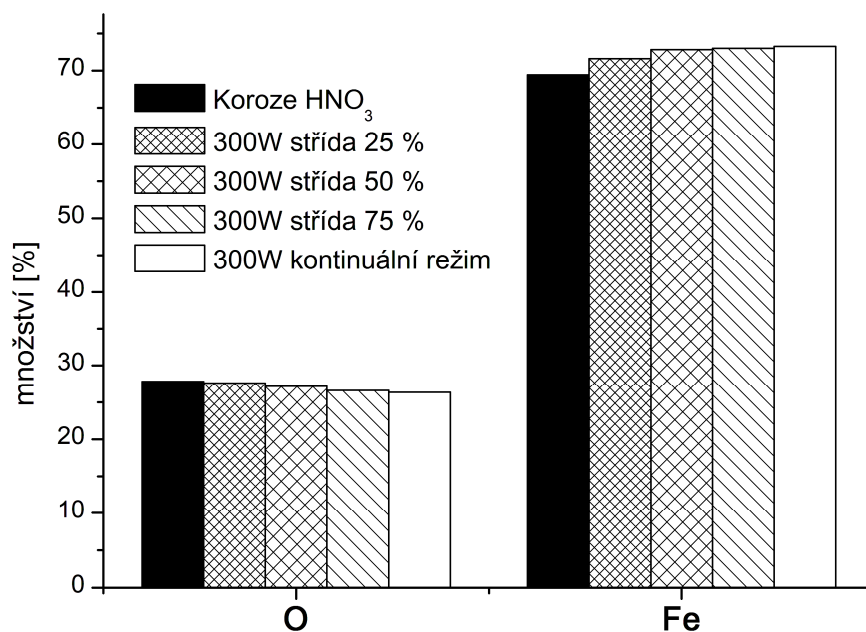
Výkon 100 W	Vzorek	Množství [hm %]				
		O	Fe	Mn	Si	Cl
0	koroze HNO ₃	27,8	69,4	0,7	0,5	1,6
25 %	FD 7	25,4	71,2	1,0	1,4	1,1
50 %	FD 6	26,1	69,3	1,5	1,8	1,3
75 %	FD 5	25,5	70,5	0,9	1,4	1,7
100 %	FD 4	27,8	69,4	0,7	0,5	1,6



Obrázek 84 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 200 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 29 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 300 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

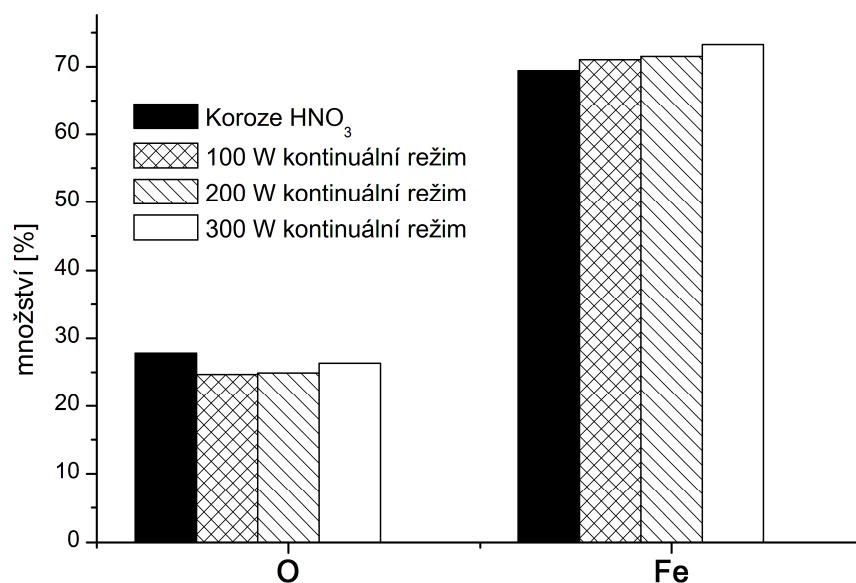
Výkon 100 W	Vzorek	Množství [hm %]				
		O	Fe	Mn	Si	Cl
0	koroze HNO ₃	27,8	69,4	0,7	0,5	1,6
25 %	FD 11	27,6	71,6	0,4	0,4	1,1
50 %	FD 10	27,2	71,8	0,0	0,2	0,8
75 %	FD 9	26,3	73,0	0,2	0,2	0,4
100 %	FD 8	27,8	69,4	0,7	0,5	1,6



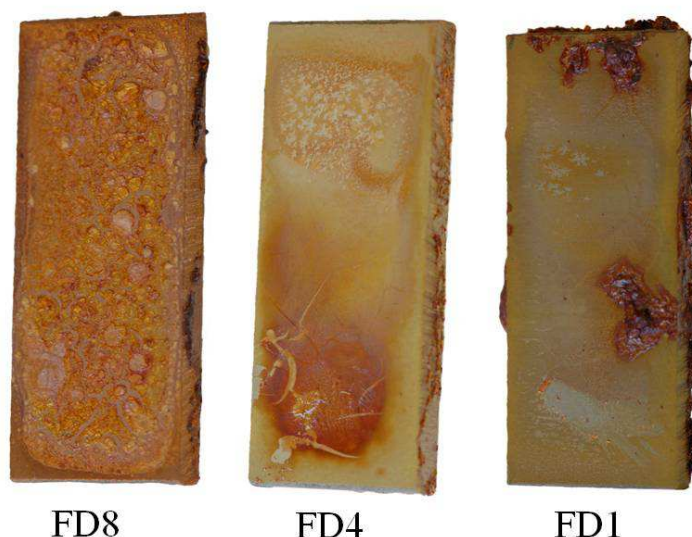
Obrázek 85 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 300 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 30 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro kontinuální režim v hmotnostních procentech.

Výkon [W]	Vzorek	Množství [hm %]				
		O	Fe	Mn	Si	Cl
0	koroze HNO ₃	27,8	69,4	0,7	0,5	1,6
100	FD 1	24,7	71,0	1,1	2,0	1,3
200	FD 4	24,9	71,5	1,1	1,2	1,3
300	FD 8	26,0	73,2	0,2	0,1	0,5



Obrázek 86 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX v kontinuálním režimu.

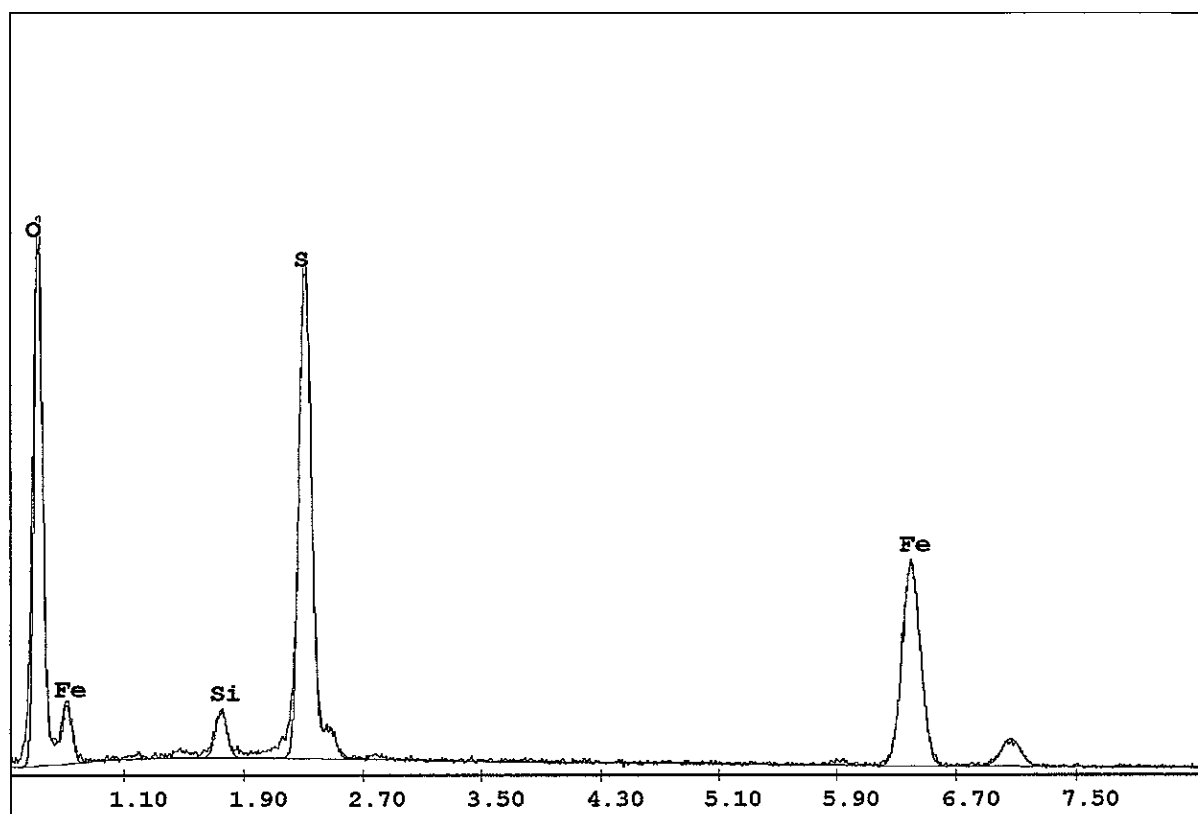


Obrázek 87 *Fotografie neopracovaných vzorků.*

9.2.2 Vyhodnocení účinků redukce síranu

Vzorky z této sady byly pokryté bílou vrstvou hydrátu síranu železnatého neboli szomolnokitem ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), jak bylo zjištěno rentgenovou difrakcí. Výsledky z elektronové mikroanalýzy jsou zobrazeny na obrázku 88 a přesné zastoupení jednotlivých prvků v korozní vrstvě je uvedeno v tabulkách 31 až 34.

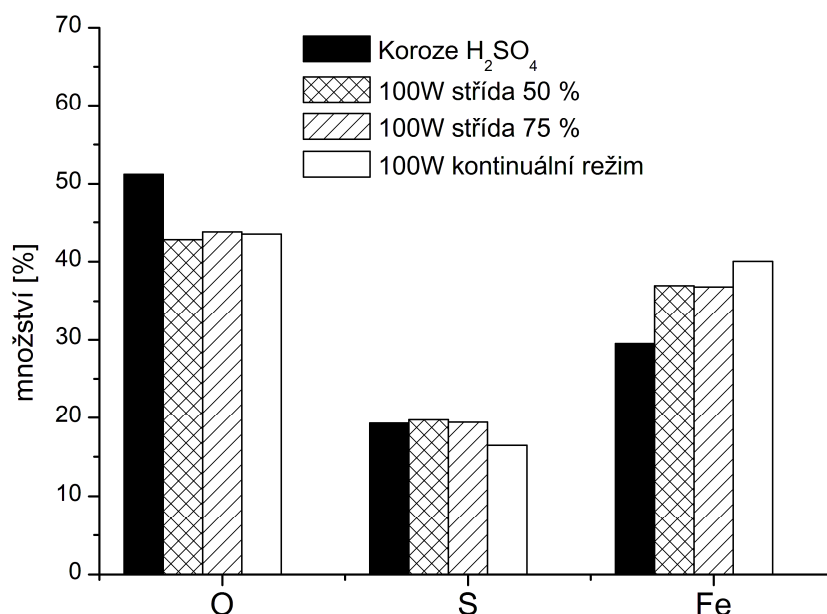
Porovnali jsme výsledky z korozní vrstvy a opracovaných vzorků v sériích 100 W až 400 W v kontinuálním a pulzním režimu. Už optická emisní spektroskopie ukázala, že odbourání síranu touto metodou je obtížné. Výsledky z analýzy SEM-EDX to jenom potvrdily. Pro sérii 100 W (obrázek 89 a tabulka 31) si můžeme všimnout, že množství síry se nesnížilo, naopak v některých případech se množství navýšilo. Toto je způsobeno lokálními výkyvy obsahů síry na vzorcích. Tedy můžeme říci, že síra se vůbec neodbourala. U této série nastal jen pokles kyslíku. Když se ale neodbourala síra, nemohl se odbourat síran. Proto zredukované kyslíky musí pocházet z vody. Při výkonu 100 W se nám tedy podařilo pouze dehydratovat FeSO_4 .



Obrázek 88 Spektrum z analýzy SEM-EDX pro korozní vrstvu FS.

Tabulka 31 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 100 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

Výkon 100 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	S	Fe
0	korozí H ₂ SO ₄	51,2	19,3	29,5
50 %	FS 3	42,8	19,7	37,0
75 %	FS 2	43,8	19,4	36,8
100 %	FS 1	43,9	17,0	39,1

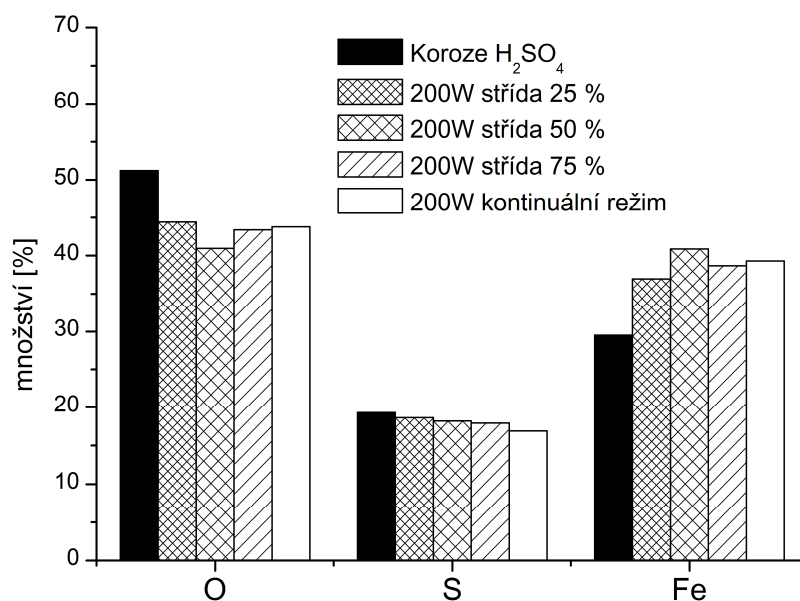


Obrázek 89 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 100 W v kontinuálním i pulzním režimu.

U sérií 200 W, 300 W a 400 W (obrázky 90 až 92; tabulky 32 až 34) došlo k mírnému zredukování množství síry. Nejvýraznější poklesy množství síry a kyslíku byly zaznamenány u vzorku opracovaného při výkonu 400 W v kontinuálním režimu. Nejlépe je to vidět při porovnání v kontinuálním režimu na obrázku 93. To jen ukazuje, že ke zredukování těchto korozních produktů je potřeba velké množství aktivních částic a vyšší teplota. Dá se tedy říci, že pro tento typ koroze je plazmochemická redukce vhodná jen za vyšších výkonů.

Tabulka 32 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 200 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

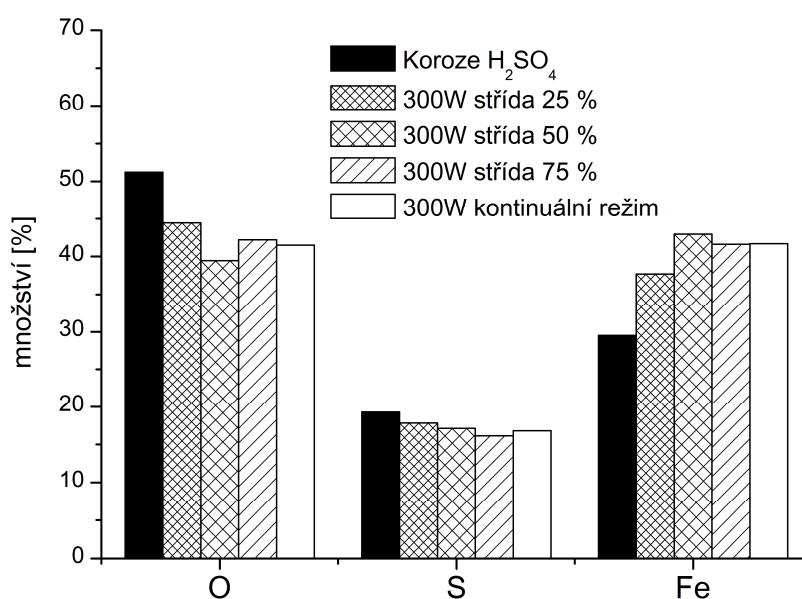
Výkon 200 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	S	Fe
0	koroze H ₂ SO ₄	51,2	19,3	29,5
25 %	FS 7	44,4	18,6	37,0
50 %	FS 6	41,0	18,2	40,9
75 %	FS 5	43,4	17,9	38,7
100 %	FS 4	43,8	16,9	39,3



Obrázek 90 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 200 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 33 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 300W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

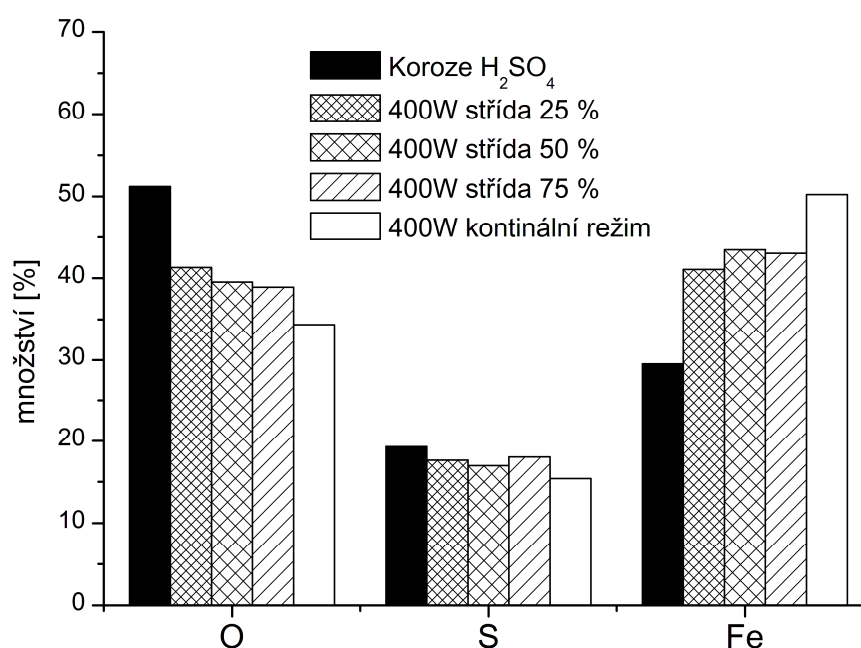
Výkon 300 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	S	Fe
0	koroze H ₂ SO ₄	51,2	19,3	29,5
25 %	FS 11	44,5	17,9	37,7
50 %	FS 10	39,9	17,1	43,0
75 %	FS 9	42,2	16,2	41,6
100 %	FS 8	41,5	16,8	41,7



Obrázek 91 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 300 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 34 Výsledky z analýzy SEM-EDX pro sérii 400 W v kontinuálním a pulzním režimu v hmotnostních procentech.

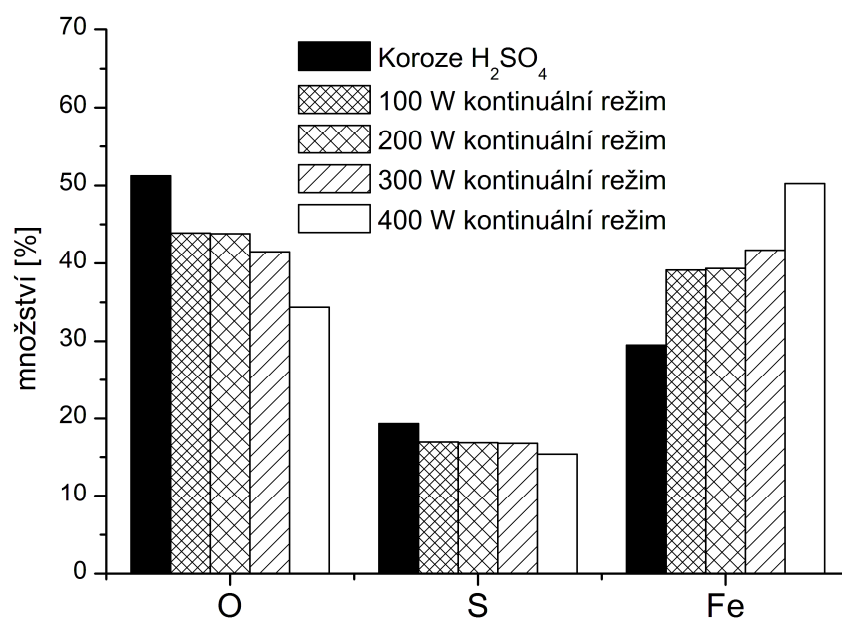
Výkon 400 W	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	S	Fe
0	koroze H ₂ SO ₄	51,2	19,3	29,5
25 %	FS 15	41,3	17,6	41,1
50 %	FS 14	39,5	17,0	43,5
75 %	FS 13	38,9	18,0	43,0
100 %	FS 12	34,4	15,4	50,2



Obrázek 92 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX při výkonu 400 W v kontinuálním i pulzním režimu.

Tabulka 35 Výsledky z analýzy SEM-EDX v kontinuálním režimu v hmotnostních procentech.

Výkon [W]	Vzorek	Množství [hm %]		
		O	S	Fe
0	koroze H ₂ SO ₄	51,2	19,3	29,5
100	FS 1	43,9	17,0	39,1
200	FS 4	43,8	16,9	39,3
300	FS 8	41,5	16,8	41,7
400	FS 12	34,4	15,4	50,2



Obrázek 93 Porovnání výsledků z analýzy SEM-EDX v kontinuálním režimu pro sadu FS.

10. ZÁVĚR

Tématem této disertační práce bylo studium vlivu podmínek výboje na proces redukce různých korozních vrstev. Jednalo se o aplikaci nízkotlakého radio-frekvenčního vodíkového plazmatu na uměle vytvořené modelové korozní vrstvy na železe. Cílem bylo nalézt optimální podmínky pro redukční proces různých druhů korozních vrstev s ohledem na fakt, že získané poznatky mají být aplikovatelné na reálné archeologické předměty.

Pro tyto účely byl zvolen takový materiál, který svým složením odpovídá archeologickým objektům. Jedná se o nelegovanou konstrukční ocel válcovanou za studena podle normy ČSN 426315 o jakosti 11321.21. Vytvoření korozních krust stejných jako na archeologických materiálech není možné. Každý jeden archeologický objekt byl korodován za jiných podmínek po různou dobu. Přesto některé korozní produkty jsou typické, jako např. akaganeit, magnetit, szomolnokit, rokhnit atd. V laboratorních podmínkách nejsme schopni za krátký čas vytvořit silné inkrustační vrstvy, ale jsme schopni vytvořit jednotlivé korozní produkty na železe. Pro tyto účely byly vytvořeny čtyři sady laboratorně připravených vzorků koroze na železe.

První sadu vzorků jsme vystavili parám koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Abychom určili, jaká dlouhá doba bude postačovat pro vytvoření vhodných korozních produktů, byl proveden test délky korozního působení. Po dobu deseti týdnů jsme vzorky korodovali v prostředí konc. HCl, přičemž každý týden jsme jeden vzorek odebrali a analyzovali pomocí rentgenové difraktometrie (XRD). Zjistili jsme, že za pět týdnů se na vzorku vytvoří silná vrstva akaganeitu-M ($\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$) a rokhnitu ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), což jsou vhodné korozní produkty pro naše účely. Tento test jsme již nedělali pro další sady, protože jsme předpokládali, že pět týdnů bude postačující doba pro všechna korozní prostředí. Tato vrstva také byla podrobena elektronové mikroanalýze (SEM-EDX), která nám potvrdila výsledky z XRD a ukázala nám pevnou vrstevnatou strukturu korozních produktů.

Druhou sadu vzorků jsme ponořili na několik vteřin do koncentrované kyseliny dusičné a ponechali jsme je 5 týdnů v exsikátoru v parách této kyseliny. Na vzorcích z této sady se vytvořila velmi slabá vrstvička akaganeitu (FeOOH), což odhalila rentgenová difraktometrie a potvrdila i elektronová mikroanalýza. Na fotografii pořízené skenovacím elektronovým mikroskopem jsou patrné dva druhy struktury, část kompaktního pásu silnější vrstvy a část jemných rozptýlených krystalů. Bohužel, každý námi vytvořený vzorek měl jiný poměr těchto dvou struktur, a proto usuzujeme, že množství korozních produktů na vzorcích se lišilo. Analyzován byl však jen jeden vybraný vzorek.

Třetí sadu vzorků jsme korodovali obdobně jako u druhé sady, ale namísto kyseliny dusičné jsme použili koncentrovanou kyselinu sírovou. Vzniklé korozní vrstvy byly zanalyzované metodou XRD, díky níž jsme zjistili přibližné složení korozní vrstvy. Vzorky byly pokryté bílou vrstvou szomolnokitu ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Prvkové složení získané elektronovou mikroanalýzou potvrdilo výsledky z XRD a pořízená fotografie ze SEM ukázala pevnou a kompaktní strukturu korozních vrstev.

Poslední sada vzorků měla simulovat silné inkrustační vrstvy na archeologických materiálech. Vzorek jsme posypali pískem a zalili koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Takto upravený vzorek jsme ponechali po dobu pěti týdnů korodovat v parách koncentrované HCl. Vytvořila se silná korozní krusta s pískem. Rentgenovou difraktometrií jsme odhalili, že inkrustační vrstva je tvořena zrnky písku spojených rokhnitem ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Všechny tyto korozní produkty jsme vystavovali redukčním účinkům vodíkového radio-frekvenčního plazmatu. Vysokofrekvenční výboj (13,56 MHz) byl buzen ve válcovém reaktoru z křemenného skla pomocí vně umístěných elektrod. Plazmochemická redukce byla prováděna

při různých nastavení parametrů aparatury. Byl odzkoušen kontinuální i pulzní režim generování plazmatu při hodnotách výkonu 100 W až 400 W. Různá nastavení podmínek u většiny vrstev výrazně ovlivňovala redukční děj. Pro pulzní režim byla zvolena střída 25 %, 50 % a 75 %. Tlak v reaktoru byl udržován na 150 až 200 Pa. Průtok vodíku byl 50 sccm a po celou dobu procesu zůstával konstantní. Teplota vzorku byla měřena termočlánkem typu K v průběhu plazmochemické redukce a je významným parametrem pro redukční děj. Se zvyšujícím se výkonem se ohřev vzorku zvyšoval, protože aktivní částice v plazmatu vzorek ohřívají, navíc je kovový vzorek ohříván i prostřednictvím elektromagnetické indukce v radiofrekvenčním poli budícím vlastní plazma.. Potvrdilo se, že čím vyšší je dodaný výkon tím je větší počet aktivních částic. Proto v pulzních režimech byla teplota vzorku nižší než v kontinuálním režimu. Nejnižší teplotu jsme naměřili 55 °C pro výkon 100 W a střídě 25. Nejvyšší teplota vzorku byla zaznamenána pro výkon 400 W v kontinuálním režimu a dosahovala 195 °C. Archeology empiricky doporučená limitní teplota je 200 °C, nad tuto teplotu může u železných předmětů docházet k metalografickým změnám [57]. Tuto podmínku jsme bezpečně splnili. Zajímavé teplotní změny jsme zaznamenali u vzorků s pískovou krustou, zde se teploty vzorku pohybovali v průměru o 50 °C nižší než u vzorků z ostatních sad. Je tedy jasné, že korozní inkrustační vrstvy snižují zahřívání kovového jádra. To jasně ukazuje, že podstatou zahřívání vzorků je zejména přímá interakce s plazmatem a elektromagnetický indukční ohřev je jen podružný.

Záření emitované plazmatem během opracování vzorku bylo monitorováno pomocí optické emisní spektrometrie. Významným indikátorem průběhu redukčního procesu je množství OH radikálu vznikajícího ve výboji při reakci vodíku s korozní vrstvou. Proto jsme se zaměřili na sledování spekter OH radikálů emitujících záření v oblasti 306 až 316 nm a získávali jsme relativní intenzitu OH spekter ($I_{rel}(OH)$) v závislosti na čase. Vždy po nějakém čase nebo okamžitě dosahuje $I_{rel}(OH)$ maxima, kdy dochází k největší redukci korozních produktů. Po nějaké době $I_{rel}(OH)$ postupně klesá až na desetinu maximální hodnoty $I_{rel}(OH)$, kdy považujeme proces redukce za ukončený, respektive proces přestává být dostatečně účinný (např z důvodu stínění částic plazmatu vlivem produktů odbouraných korozních vrstev, které jsou na povrchu předmětu. Výše maximální hodnoty $I_{rel}(OH)$ znázorňuje množství zredukovaných korozních produktů. Čím je hodnota maxima $I_{rel}(OH)$ vyšší, tím je větší i množství zredukovaných látek. Doba, kdy dosáhneme maxima $I_{rel}(OH)$, představuje rychlost procesu redukce. Tedy čím rychleji dosáhneme maxima $I_{rel}(OH)$, tím rychleji proces redukce probíhá. Závislosti $I_{rel}(OH)$ na čase mají pro každé korozní produkty různé průběhy, což je důsledek různého složení a struktury vytvořených korozních vrstev.

Vzorky korodované v parách HCl měly charakteristické výrazné maximum $I_{rel}(OH)$, které se zvyšovalo s rostoucím výkonem. To ukazuje na velmi dobré odbourávání korozních produktů, jako jsou akaganeit-M a rokuhnit. Dokonce už při výkonu 200 W v kontinuálním režimu jsme zaznamenali velmi dobré účinky. Nejlepších účinků jsme však dosahovali při výkonu 400 W v kontinuálním režimu. Nejmenší účinky plazmatu jsme zaznamenali u střídě 25 % pro výkony 200 W a 300 W. V takto nízkém pulzu je velmi krátká doba aktivního výboje a tedy vzniká malé množství aktivních částic, které redukují povrch vzorku. Vzorky sady FC obsahovaly chloridy a ty byly bezpochyby také redukovány vodíkem, ale nebylo možné se zvoleným spektrometrem tyto změny sledovat. Avšak výsledky z elektronové mikroanalýzy toto prokázaly.

Vzorky korodované v prostředí par kyseliny dusičné mají velmi jemnou a nepevnou korozní vrstvu, proto je začátek redukce velice rychlý a maximum $I_{rel}(OH)$ nastupuje okamžitě. Toto

neplatí jen pro výkon 100 W (100 %, 75 % i 50 %), kde se maximum trochu opozdilo vlivem nižšího dodaného výkonu. Nicméně, ukazuje to na velmi rychlé odbourávání korozních produktů. Ve spojení s výsledky elektronové mikroanalýzy můžeme konstatovat, že již výkon 100 W v kontinuálním režimu je postačující pro redukci tohoto typu koroze. Toto tvrzení nám komplikuje fakt, že výsledky pro výkon 300 W nedopadly dobře ve srovnání se 100 W. Toto je nejspíš důsledek rozdílností jednotlivých vzorků v této sadě. Některé vzorky měly silnější korozní vrstvu, a to byl i případ vzorku ošetřovaného při 300 W. Tato vrstva byla silnější i než analyzovaný zkorodovaný vzorek. Proto jsou výsledky z elektronové mikroanalýzy v tomto případě zavádějící.

Vzorky korodované v prostředí kyseliny sírové se vyznačují velmi pevnou korozní vrstvou. Mechanismus vodíkové redukce u této sady není tak jednoduchý jako u předešlých sad. Sírany se redukují vodíkem obtížněji, a proto průběhy závislosti $I_{rel}(\text{OH})$ na čase neukazují výrazné poklesy pro výkony 100 W (75 % a 50 %) a 200 W (75 %, 50 % a 25 %). Tedy za těchto podmínek se sírany odbourávají jen minimálně, což dokazuje i elektronová mikroanalýza. Při výkonu 100 W jsme zjistili z elektronové mikroanalýzy, že došlo pouze k dehydrataci korozní vrstvy. Jinak tomu je u vyšších výkonů, zde už zaznamenáváme široké a pozdější maximum $I_{rel}(\text{OH})$. Tedy proces redukce probíhá, ale pomalu. Mírné zredukování síry při výkonech jsme zaznamenali i elektronovou mikroanalýzou. Nejlepší a jediné podmínky vhodné k doporučení jsou 400 W v kontinuálním režimu.

Vzorky s pískovou krustou vykazovaly celkem pochopitelně velmi podobný průběh závislosti $I_{rel}(\text{OH})$ na čase jako vzorky ze sady korodované v parách HCl. Redukující složkou byl v obou případech roduhnit a v sadě s inkrustací navíc $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Tedy tyto korozní vrstvy byly velmi podobné. Objevila se zde výrazná maxima $I_{rel}(\text{OH})$, která se zvyšujícím se výkonem narůstala. Redukční proces probíhal rychle a účinně, což dokládají fotografie po ošetření. Některé korozní vrstvy se rozpadly úplně, jiné se celé odlouply.

Můžeme konstatovat, že plazmochemická redukce je velmi vhodná pro odstranění chloridů jako jsou roduhnit ($\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Chloridy jsou katalyzátory pro další vznik korozních produktů po ošetření archeologického materiálu. Proto je snadné odstranění chloridů touto metodou významný krok. Restaurátorům tato metoda díky tomu ušetří čas při desalinaci. Dále plazmochemická redukce velmi dobře odstraňuje akaganeit-M ($\text{Fe}(\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})$) a akaganeit (FeOOH), což jsou typické korozní produkty v archeologických materiálech. Naopak špatně se plazmochemickou redukcí odstraňoval szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Bylo by vhodné vyzkoušet i vyšší výkony než 400 W, ale zde nás limituje ohřev vzorku. Proto bych pro další postup zvolila opracování síranů ve více krocích, případně vyšší výkony v pulzním režimu (např. 800 W a střída 50 %). Co se týká pracovních podmínek, v kontinuálních režimech proces redukce běžel většinou bez problémů. V pulzních režimech vybočovala střída 25 %, u nějž bylo pozorováno jen nepatrné odbourávání korozních produktů. Zřejmě je to dáno celkovou malou dodávanou střední energií spojenou i s příliš nízkou teplotou vzorků a proto bych tento pulz pro další výzkum vyloučila.

Pro další výzkum bych doporučila vytvořit jiné korozní produkty, například oxidy železa jako jsou magnetit a hematit nebo hydroxy-chlorid železnatý. Také vyzkoušet jiné typy oceli s různými obsahy příměsových prvků, protože archeologické železo mělo velmi široké rozpětí složení. Poté otestovat měření na vybraných originálech.

11. LITERATURA

- [1] Plazma a nové materiály. In: [online]. Katedra fyziky ČVUT, 1997 [cit. 2013-02-19]. Dostupné z: <http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/plazma/plazma.htm>
- [2] DANIELS, V. D., L. HOLLAND a M. W. PASCOE. Gas plasma reaction for the conservation of antiquities. *Studies in Conservation*. 1979, č. 24, s. 85-92.
- [3] DANIELS, V. Plasma reduction of silver tarnish on daguerreotypes. *Studies in Conservation*. 1981, č. 26, s. 45-49.
- [4] VEPŘEK, Stanislav, Ch. ECKMANN a J. Th. ELMER. Recent progress in restoration of archeological metallic artifacts by means low-pressure plasma treatment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1988, roč. 8, č. 4, s. 445-465. ISSN 0272-
- [5] VEPŘEK, Stanislav, J. PATSCHEIDER a J. ELMER. Restoration and conservation of ancient artifacts: A new area of application of plasma chemistry. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1985, roč. 5, č. 2, s. 201-209. ISSN 0272-4324.
- [6] SCHMIDT-OTT, Katharina a P. HUG. Raman spectroscopy for iron corrosion product: The effect of RF-hydrogen plasmas. *Metal*. 2002, roč. 7, s. 76-81.
- [7] WASEDA, Yoshio a Shigeru SUZUKI. *Advances in materials research: Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*. New York: Springer Berlin Heidelberg, 2006, 297 s. ISBN 3-3540-35177-9.
- [8] THICKETT a ODLYHA. Formation and transformation of akaganeite. In: *Archaeological Iron: Conservation Colloquium 2010*. Stuttgart: AIAE, 2010, s. 11-15.
- [9] HAMILTON, Donny L. *Basic Methods of Conserving Underwater Archaeological Material Culture*. Washington: Nautical Archaeology Program, 1997, 154 s.
- [10] HAMILTON, Donny L. TEXAS A&M UNIVERSITY. *Methods of Conserving Archaeological Material from Underwater Sites*. Texas: Anthropology 605, 1999, 110 s.
- [11] RAŠKOVÁ, Zuzana. Využití plazmochemické redukce pro konzervaci archeologických nálezů. *Zpravodaj České vakuové společnosti*. Praha: Česká vakuová společnost, 2006, s. 34-37.
- [12] SELWYN, L. S. a V. ARGYROPOULOS. Removal of Chloride and Iron Ions from Archaeological Wrought Iron with Sodium Hydroxide and Ethylenediamine Solutions. *Studies in Conservation*. 2005, č. 50, s. 81-100.
- [13] KOTZAMANIDI, I., P. VASSILIOU a L. FILIPPAKI. Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel - XRD evaluation. *Anti-corrosion methods and materials*. 2002, roč. 49, č. 4, s. 256-263. ISSN 0003-5599.
- [14] RAŠKOVÁ, Zuzana a František KRČMA. Plasmochemical reduction for the conservation of archaeological artefacts. *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*. Belgrade: Astronomical observatory (Belgrade), 2007, č. 82, s. 159-170. ISSN 0373-3742.
- [15] NORMAND-CHAVE, C., P. LEPRINCE a F. DUSSERE. Plasma Treatment of Artefacts. *Proceedings of Surface Modification Technologies*. 2001, s. 436-441.
- [16] PATSCHEIDER, J. a S. VEPŘEK. Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifats. *Studies in Conservation*. 1986, č. 31, s. 29-37.
- [17] RAAB, Miroslav. *Materiály a člověk: netradiční úvod do současné materiálové vědy*. 1. vyd. Praha: Encyklopedický dům, 1999, 228 s. ISBN 80-860-4413-0.

- [18] SCOTT, David A. Metallography and microstructure of ancient and historic metals. Marina del Rey, CA: Getty Conservation Institute in association with Archetype Books, 1991, 155 s. ISBN 08-923-6195-6.
- [19] Systém Fe-C. In: Laboratoř technologie kovových materiálů I [online]. VŠCHT, 2008 [cit. 2013-02-20]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_tepelne_zprac_oceli/fec.htm
- [20] VOJTĚCH, Dalibor a kol. Kovové konstrukční materiály II. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-708-0350-9.
- [21] VOJTĚCH, Dalibor. Kovové materiály. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 185 s. ISBN 80-708-0600-1.
- [22] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu. 2. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. ISBN 80-7204-248-32.
- [23] ČSN EN ISO 8044. Koroze kovů a slitin: základní termíny a definice. Praha: Český normalizační institut, 2000, 44 s.
- [24] LIEBERMAN, Michael A. a Allan J. LICHTENBERG. Principles of plasma discharges and materials processing. 2. vyd. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005, ISBN 04-717-2001-1.
- [25] NOVÁK, Pavel. Druhy koroze kovů. Koroze a ochrana materiálu. 2005, roč. 49, č. 4, s. 75-82. ISSN 0452-599X. Dostupné z: <http://www.casopis-koroze.cz/index.php>
- [26] Koroze, FEKT VUT v Brně, [online], dostupné na: <http://147.229.68.79/uete/predmety/SKLM/koroze.pdf>
- [27] Korozní inženýrství. In: [online]. Praha: VŠCHT, 2002 [cit. 2013-02-20]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/index.htm
- [28] BARTONÍČEK, Robert. Koroze a protikorozní ochrana kovů. 1. vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd Academia, 1966, 720 s.
- [29] HRSTKA, Jan a Bohumil MÍŠEK. FSI VUT. Koroze a povrchová úprava kovů. 2. vyd. Brno, 1982.
- [30] OPAVA, Zdeněk. Chemie kolem nás. 1986. vyd. Albatros, 1986. ISBN 13-751-86.
- [31] Technologie kovových materiálů. In: [online]. Praha: VŠCHT, 2008 [cit. 2013-02-20]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/koroze_korozni_jevy/index.htm
- [32] Koroze. FEKT VUT. [online]. Brno [cit. 2012-11-04]. Dostupné z: <http://147.229.68.79/uete/predmety/SKLM/koroze.pdf>
- [33] HOERLÉ, Stéphane, F. MAZAUDIER, Ph. DILLMANN, G. SANTARINI. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron.: II Mechanistic modelling of wet-dry cycles. Corrosion science. Elsevier, 2004, roč. 46, č. 6, s. 1431-1465. ISSN 0010-938x.
- [34] JULÁK, Jaroslav. Mikrobiální koroze kovů: Biofilm škůdcem staveb uložených v zemi. Vesmír. 2001, roč. 80, č. 4, s. 206-208.
- [35] NEFF, Delphine, Ph. DILLMANN, L. BELLOT-GURLET a G. BERANGER. Corrosion of iron archeological artefacts in soil: characterisation of corrosion system. Corrosion science. Elsevier, 2005, roč. 47, č. 2, s. 515-535. ISSN 0010-938x.
- [36] RÉGUER, Sollen, Ph. DILLMANN a F. MIRAMBET. Buried iron archaeological artefacts: Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases. Corrosion science. Elsevier, 2007, roč. 47, č. 2, s. 2726-2744. ISSN 0010-938x.

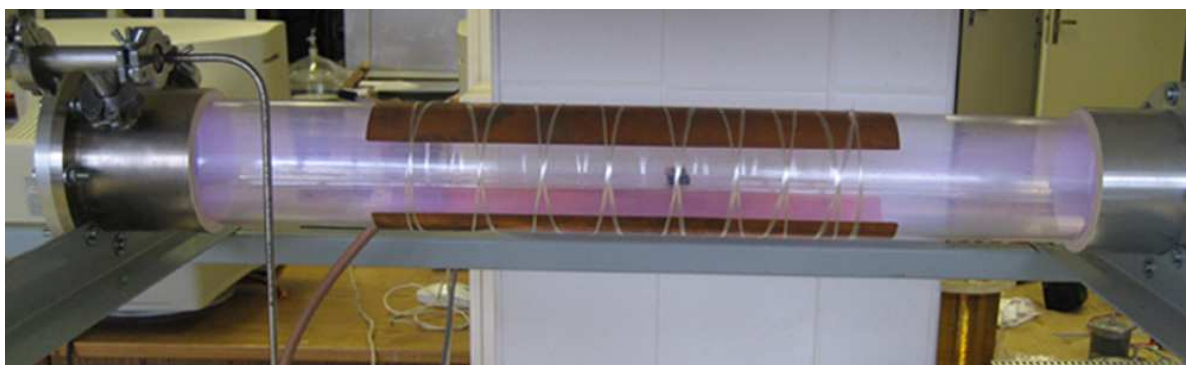
- [37] SELWYN, L. Overview of archaeological iron: the corrosion problem, key factors affecting treatment, and gaps in current knowledge. Metal 04: proceedings of the International Conference on Metals Conservation. 2004, s. 294-306.
- [38] Mineral Species containing Iron (Fe) [online]. Clarendon Press, 1991 [cit. 2013-02-20]. Dostupné z: <http://webmineral.com/chem/Chem-Fe.shtml>
- [39] FELL, V. a J. WILLIAMS. Monitoring of archaeological and experimental iron at Fiskerton, England. Proceedings of Metal 2004: National Museum of Australia Cambera. 2004, s. 17-27.
- [40] WANG, Zise, Ch. XU a X. DONG. Localized corrosion and phase transformation of simulated archeological iron. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2008, roč. 16, č. 2, s. 299-305.
- [41] NEFF, Delphine, P. DILLMANN, M. DESCOSTES a G. BERANGER. Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: Estimation of the average corrosion rates involving analytical techniques and thermodynamic calculations. Corrosion science. Elsevier, 2006, roč. 48, s. 2947-2970. ISSN 0010-938x.
- [42] MASÍLKO, Jiří. Syntéza vysokopevnostních kompozitů. Brno, 2012. Disertační práce. FCH VUT.
- [43] MOROSIN, Bruno a Edward J. GRAEBER. Crystal Structures of Manganese (II) and Iron (II) Chloride Dihydrate. The Journal of Chemical Physics. 1965, roč. 42, č. 3, s. 898-902. ISSN 00219606.
- [44] Akaganeite Mineral Data [online]. John Wiley & Sons, Inc., 1997 [cit. 2013-02-22]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Akaganeite.shtml>
- [45] POST, Joffrey E., Peter J. HEANEY, Robert B. VON DREELE a Jonathan C. HANSON. Neutron and temperature-resolved synchrotron X-ray powder diffraction, study of akaganeite. The American mineralogist. 2003, roč. 88, s. 782-788. ISSN 0003-004x.
- [46] REACH. Bezpečnostní list podle Nařízení (ES) č. 1907/2006: Chlorid železnatý tetrahydát. Praha, 2004, 5 s.
- [47] RAŠKOVÁ, Zuzana. Optická emisní spektroskopie plazmové konzervace archeologických nálezů. Brno, 2001. 83 s. Diplomová práce. FCH VUT.
- [48] AUBRECHT, Vladimír. FEKT VUT. Fyzika a diagnostika plazmatu [online]. Brno, 2006 [cit.2013-02-19]. Dostupné z: http://www.umel.feec.vutbr.cz/VIT/images/pdf/studijni_materialy/ing/Fyzika_a_diagnostika_plazmatu_S_P.pdf
- [49] AUBRECHT, Vladimír. Radiační transport energie v plazmatu elektrického oblouku. Brno, 1998. Dostupné z: <http://www.uvee.feec.vutbr.cz/~aubrecht/habil.pdf>. Habilitační práce. FEKT VUT.
- [50] KRČMA, František. Plazma za sníženého tlaku vlastnosti a aplikace. Zpravodaj ČVS. 2006, s. 2-6. ISSN 1213-270.
- [51] JANČA, Jan, Vít KUDRLE a Marek ELIÁŠ. PŘF MU. Fyzika plazmatu I. Brno, 2003.
- [52] MARTIŠOVITŠ, Viktor. FMFI UK. Základy fyziky plazmy. Bratislava, 2006.
- [53] HOLLAHAN, John R. a Alexis T. BELL. Techniques and applications of plasma chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- [54] CIHLÁŘ, Marek. Diagnostika plazmatu při redukci korozních vrstev mědi. Brno, 2005. 64 s. Diplomová práce. FCH VUT.

- [55] PLŠKO, E. a kol. Fyzikální základy indukčně vázaného plazmatu. 1. vyd. Český Těšín, 1994, 230 s. Ve sborníku přednášek kurzu: Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.
- [56] SÁZAVSKÁ, Věra. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na železe*. Brno, 2008. 75 s. Diplomová práce. FCH VUT.
- [57] PERLÍK, Dušan. Vliv plazmatu na metalografii a deionizaci železných archeologických nálezů. Konzervátorský a restaurátorský seminář. České Budějovice, 2001, s. 89-95.
- [58] KOVÁCS, István. Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. London: Hilger, 1969, 320 p. ISBN 08-527-4142-1.
- [59] KRČMA, František. Diagnostika plazmatu pro PACVD. In: Sborník Letní školy vakuové techniky. Bratislava: Slovenská vákuová spoločnosť, 1999, s. 131-142. ISBN 80-227-1192-6.
- [60] ZEMÁNEK, Nikola. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronz*. Brno, 2008. 99 s. Diplomová práce. FCH VUT.
- [61] RAŠKOVÁ, Zuzana, František KRČMA, Miloš KLÍMA a Jaroslav KOUSAL. Diagnostic of plasmachemical treatment of archaeological artifacts. Czechoslovak Journal of Physics: Suppl. D. Praha, 2002, č. 52, s. 927-932. ISSN 0011-4626.
- [62] KRČMA, František a Pavel SLAVÍČEK. Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku. Zpravodaj České Vakuové Společnosti. 2005.
- [63] EDX Analysis and WDX Analysis. [online]. 2004 [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm>
- [64] KONEČNÁ, Marie. Využití elektronové mikroskopie v AAS. Brno, 2001. Dostupné z: http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Konecna/Konecna_SP_JS01.html. Př MU.
- [65] JANDOŠ, František, Ríša ŘÍMAN a Antonín GEMPERLE. Využití moderních laboratorních metod v metalografii. 1. vyd. Praha: SNTL, 1985, 384 s.
- [66] PLECENIK, Andrej et al. Moderná mikroskopia a digitálne spracovanie obrazu. 1. vyd. Bratislava: Fakulta matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislave, 2008, 125 s. ISBN 978-80-89186-37-2.
- [67] Bruska a leštička KOMPAKT 1031. Isotek, s.r.o. [online]. 2007 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: http://www.isotek.sk/bruska_KOMPAKT_1031-1.

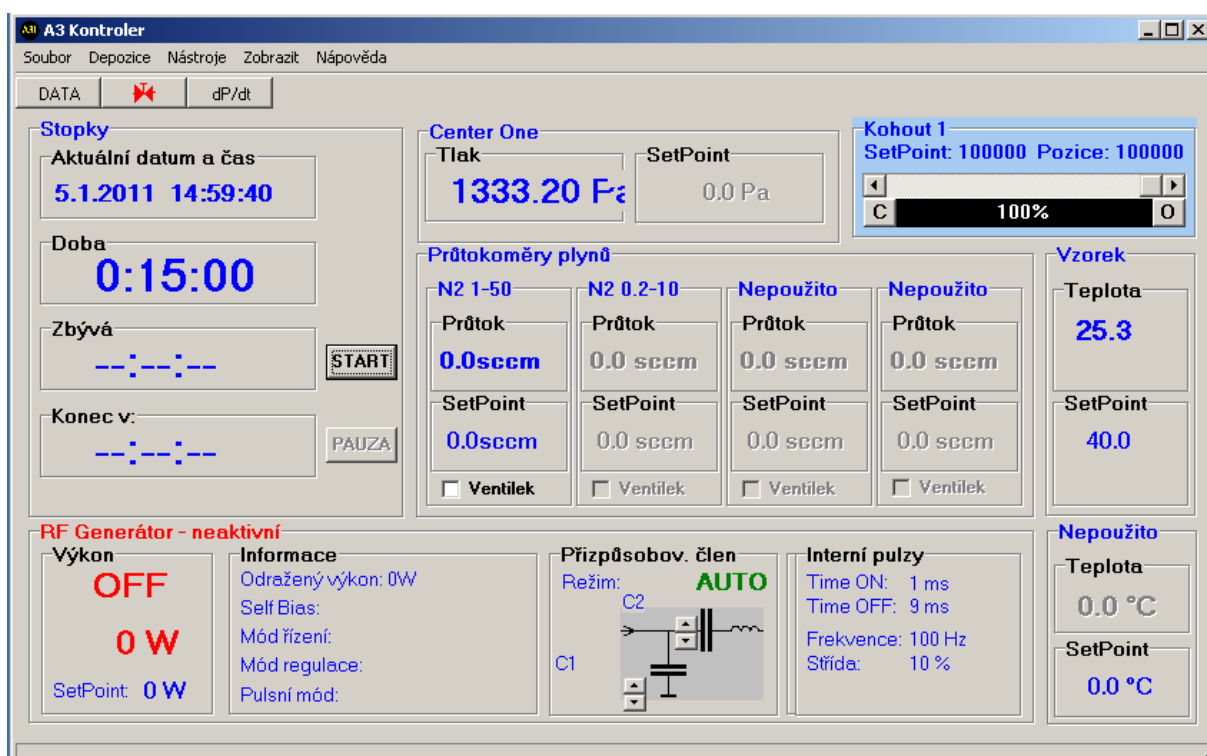
12. OBRAZOVÁ DOKUMENTACE



Obrázek 94 *Leštící a brousící zařízení [67].*



Obrázek 95 *Válcový reaktor z křemenného skla s elektrodami.*

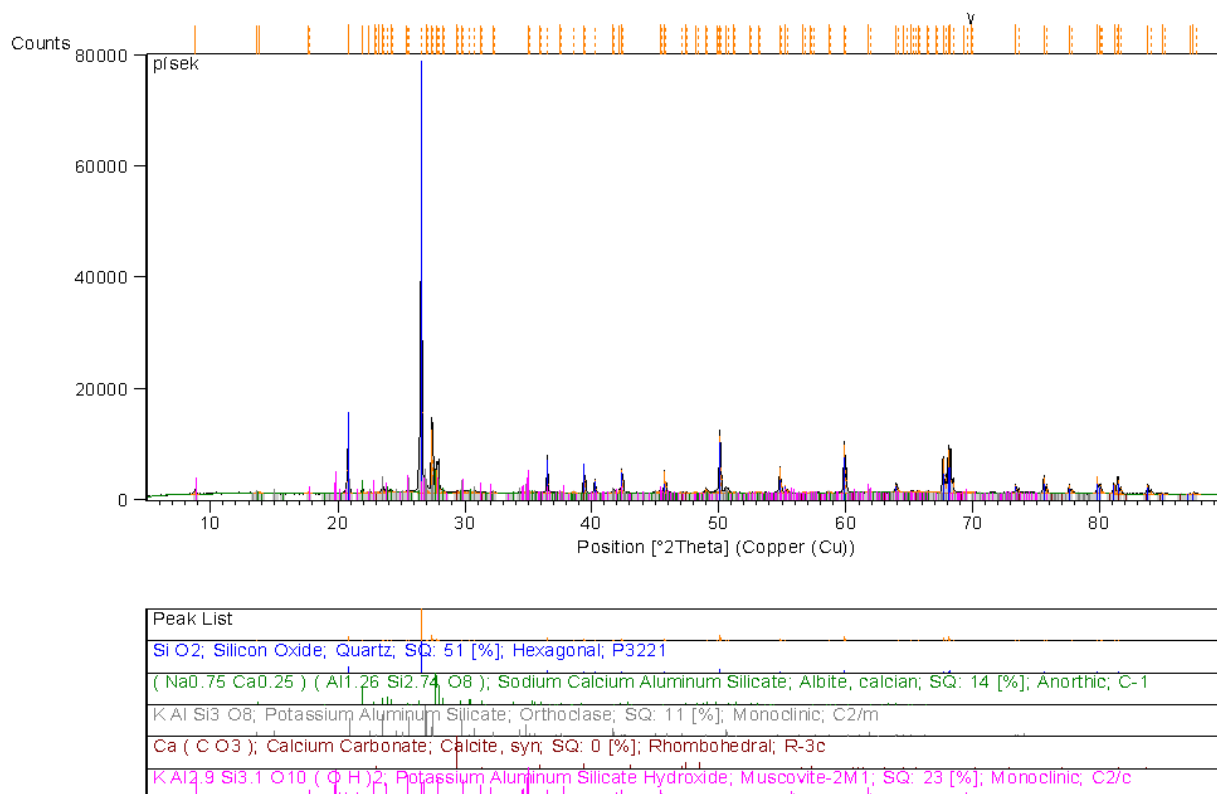


Obrázek 96 Program pro ovládání celé aparatury s názvem A3 Kontroler.

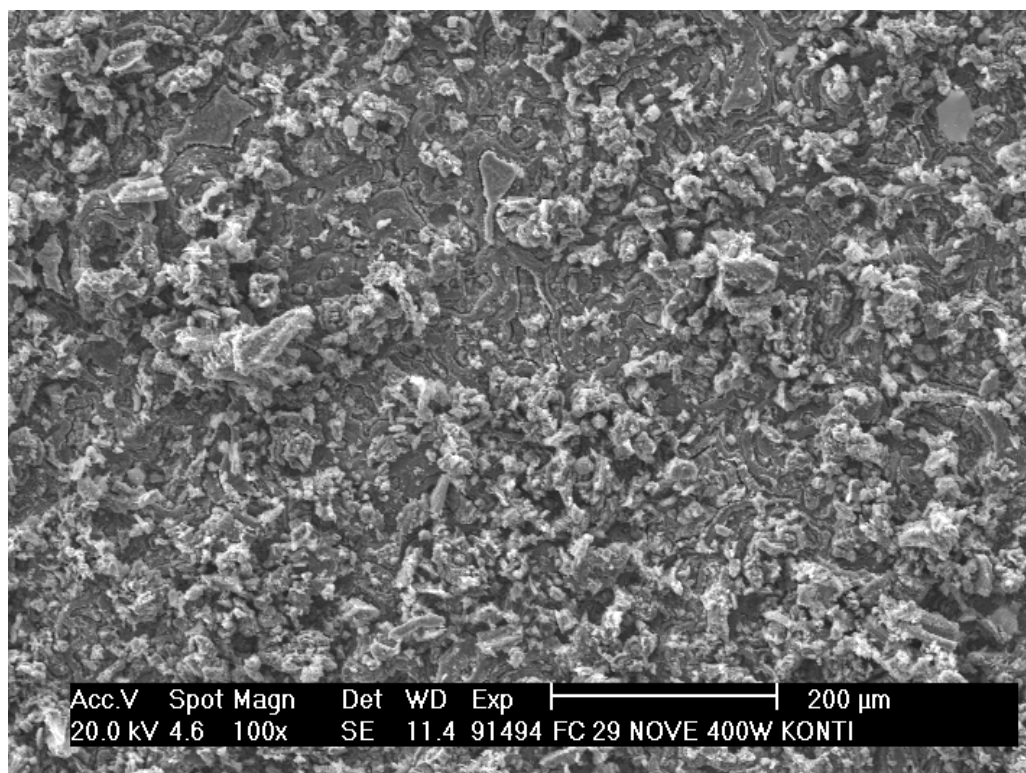
Date: 5/16/2012 Time: 12:49:42 PM

File: písek

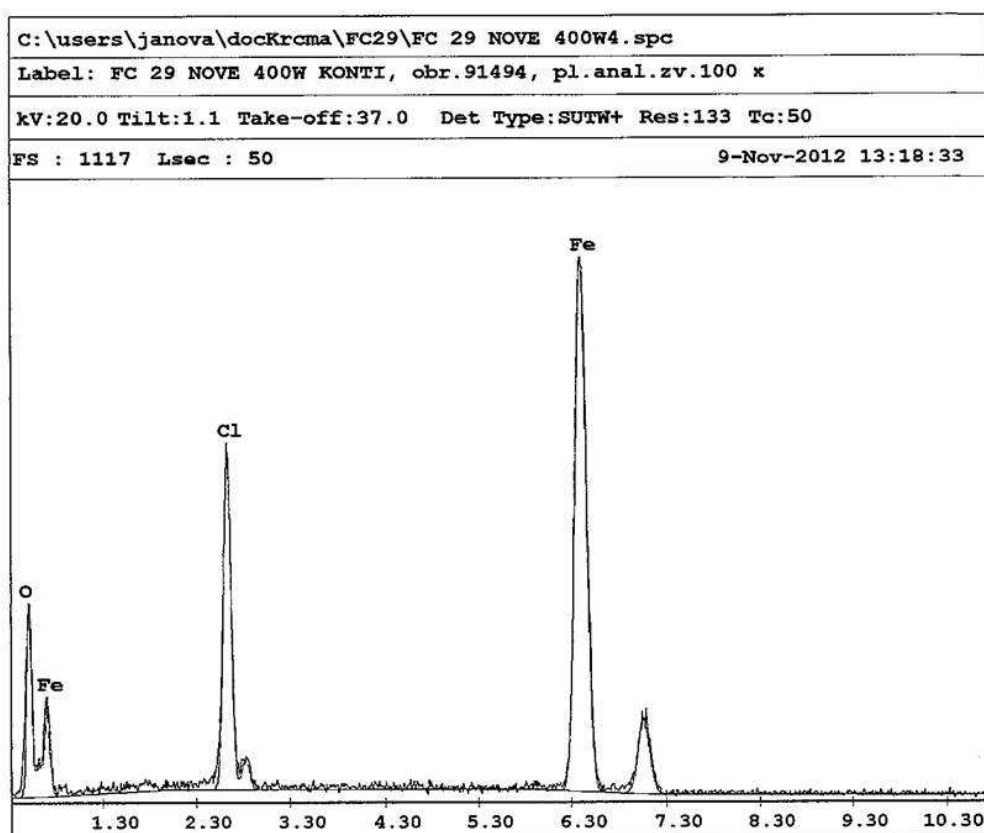
User: lab0009



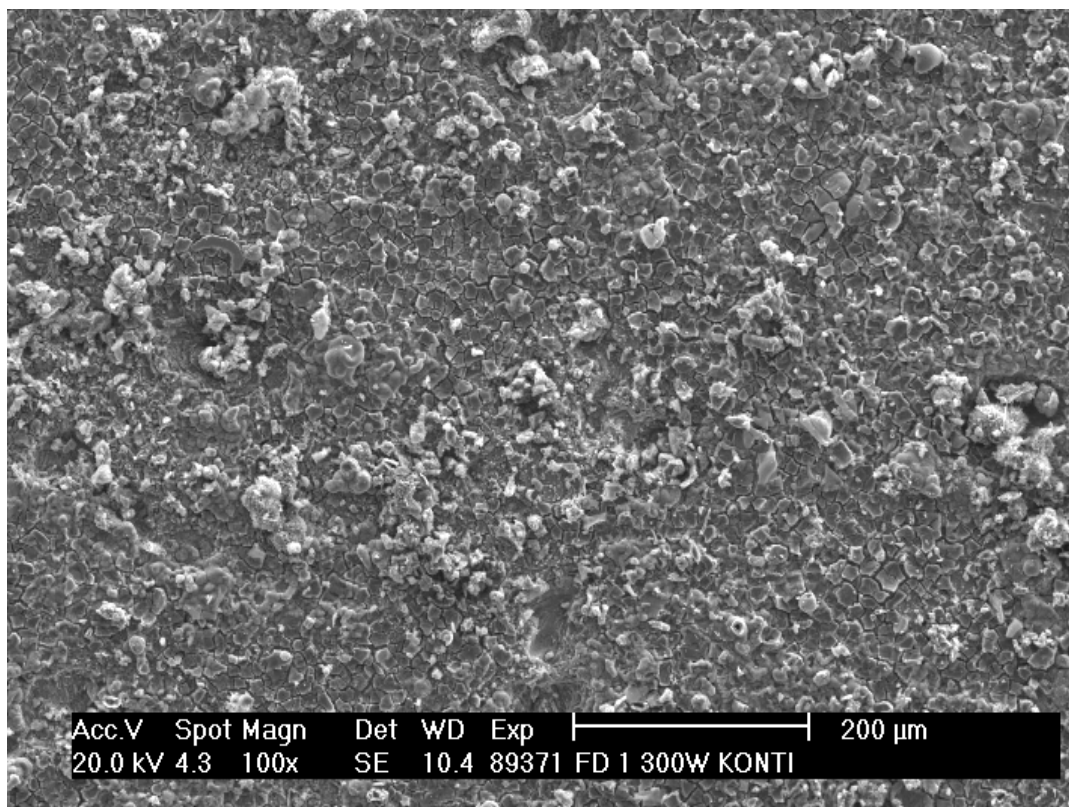
Obrázek 97 XRD spektrum písku.



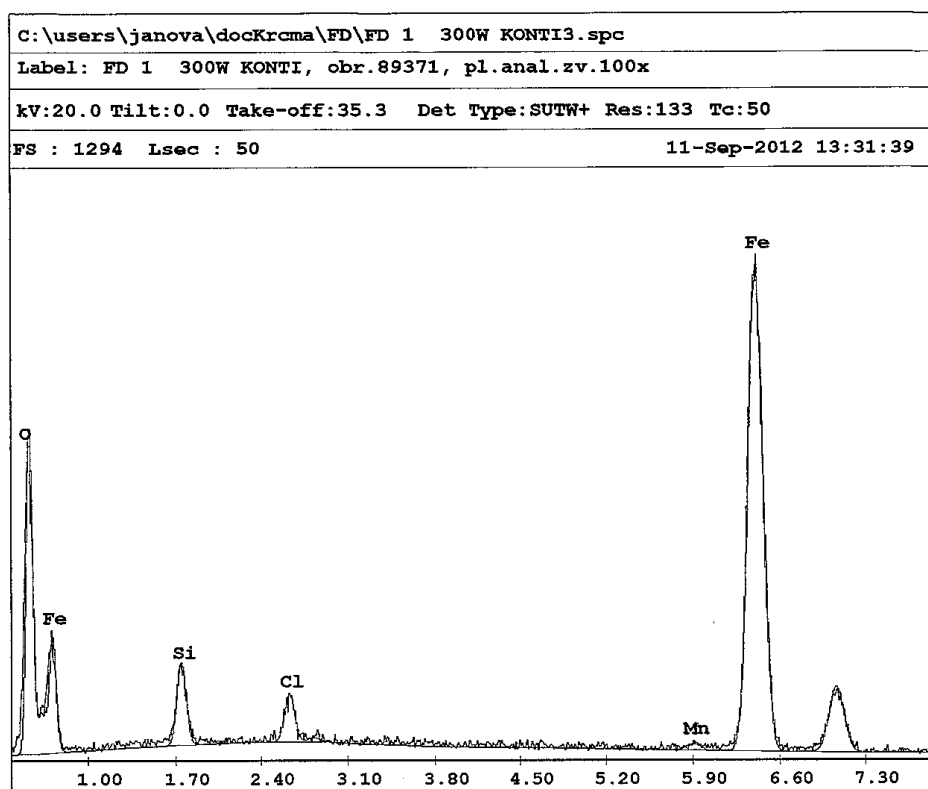
Obrázek 98 Fotografie z elektronového mikroskopu. Vzorek ze sady FC opracovaný při výkonu 400 W v kontinuálním režimu.



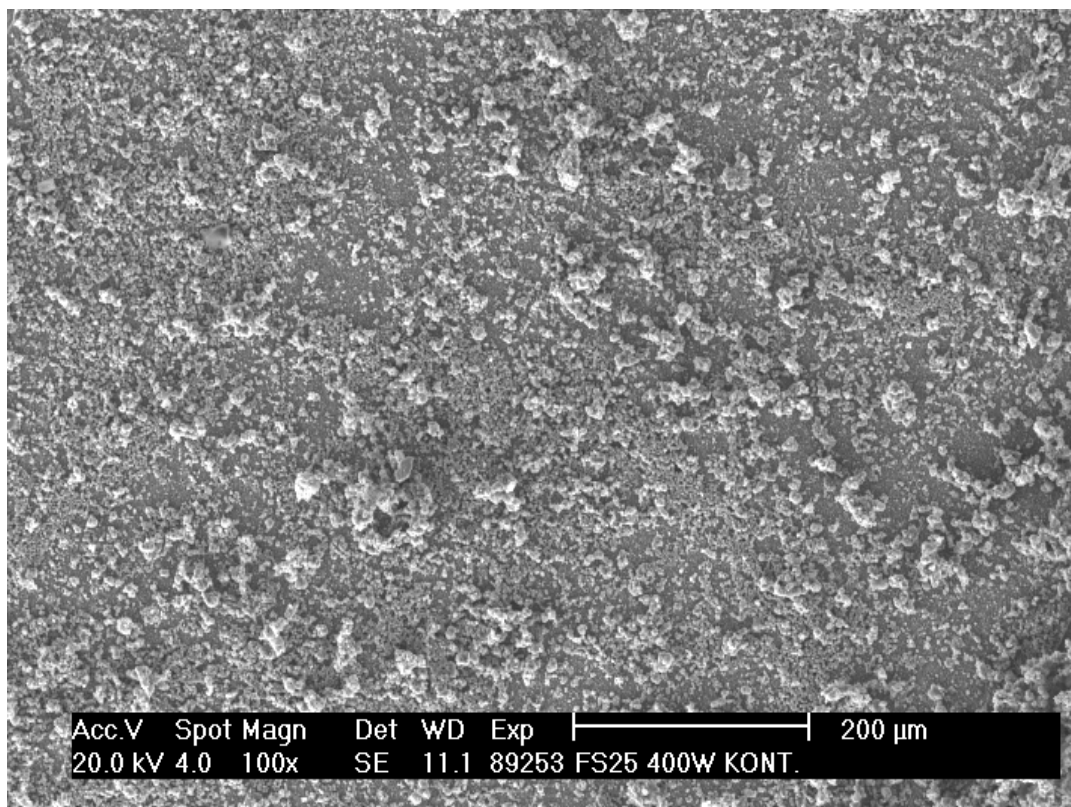
Obrázek 99 Spektrum analýzy EDX. Vzorek ze sady FC opracovaný při výkonu 400 W v kontinuálním režimu.



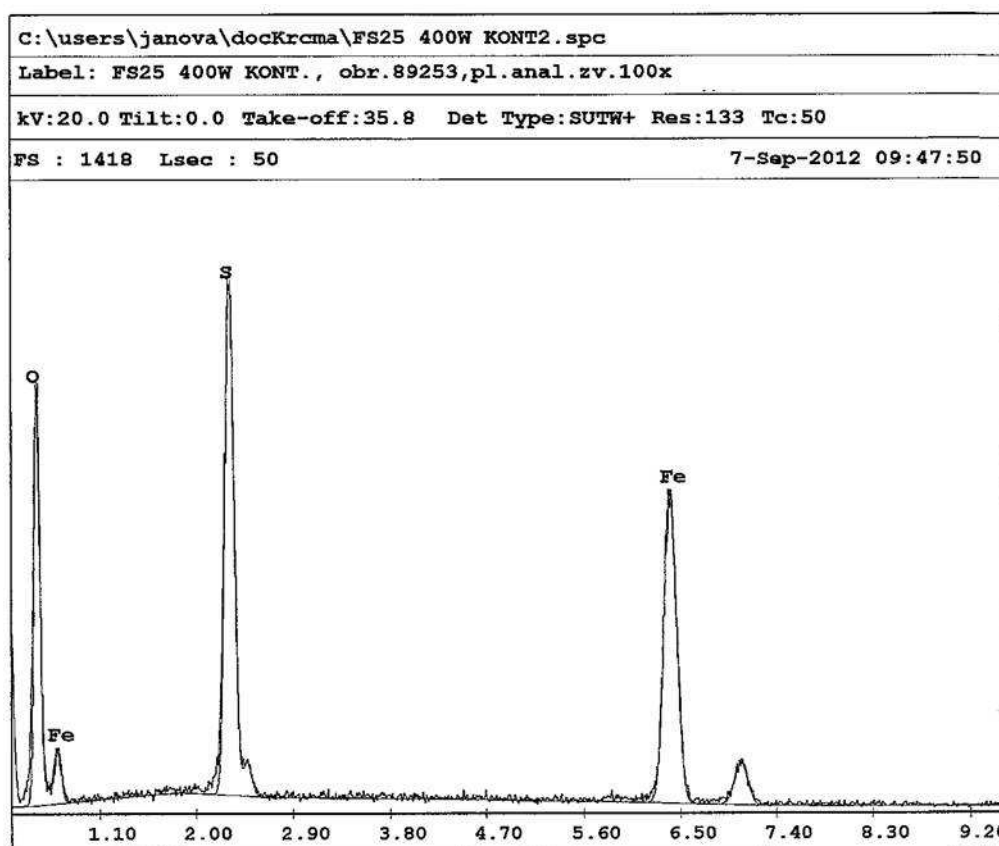
Obrázek 100 Fotografie z elektronového mikroskopu. Vzorek ze sady FD opracovaný při výkonu 400 W.



Obrázek 101 Spektrum analýzy EDX. Vzorek ze sady FD opracovaný při výkonu 300 W v kontinuálním režimu.



Obrázek 102 Fotografie z elektronového mikroskopu. Vzorek ze sady FS opracovaný při výkonu 400 W.



Obrázek 103 Spektrum analýzy EDX. Vzorek ze sady FS opracovaný při výkonu 400 W v kontinuálním režimu.

13. PUBLIKACE

2013

- (1) MAZÁNKOVÁ, V.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; MÁŠILKO, J. Effect of Plasma Treatment on Corrosion Layer of Iron. In 19th Symposium on Application of Plasma Processes, Workshop on Ion Mobility Spectrometry, Book of Contributed Papers. Bratislava: 2013. s. 245-248. ISBN: 978-80-8147-004- 2.

2012

- (2) KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. 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.
- (3) KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KUJAWA, A.; PŘIKRYL, R.; PROCHÁZKA, M.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; MENČÍK, P.; BLAHOVÁ, L.; HORÁK, J.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. 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.
- (4) SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P. Heating of Metal Archaeological Artefacts during Low- Pressure Plasma Treatment. In Proceedings of EUROCORR 2012. Istanbul: 2012. s. 1224-1228.
- (5) KRČMA, F.; MAZÁNKOVÁ, V.; SÁZAVSKÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L. 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.
- (6) SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; PŘIKRYL, R. Plasmachemical Conservation of Corroded Metallic Objects. 5 IWSSPP - Book of Abstracts. Sofia: 2012. s. 1 (1 s.).

2011

- (7) SÁZAVSKÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; ZMRZLÝ, M.; PŘIKRYL, R.; ZÁHORAN, M. Plasma Treatment of Corrosion Layers from Brass. In Book of Contributed Papers: 18th 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.
- (8) SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; JANOVA, D.; ZMRZLÝ, M. Plasma Treatment of Corrosion Layers from Iron in RF Low Pressure Hydrogen Plasma. Chemické listy. Brno: 2011. s. S902 (S902 s.) ISSN: 0009- 2770.
- (9) MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L. Monitoring of temperature conditions during plasma treatment of corrosion removal. FLTPD IX Book of Abstracts. Greifswald: 2011. s. 100 (s.)

2010

- (10) KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; ZEMÁNEK, N.; PŘIKRYL, R.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; JANOVA, D.; KOZÁK, O.; SLÁMOVÁ, J. 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.
- (11) SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; ŠIMŠOVÁ, T.; ZEMÁNEK, N. Plasmachemical Removal of Corrosion Layers from Iron in Pulsed RF Discharge. Journal of Physics: Conference Series, 2010, roč. 207, č. 1, s. 012011 (s.)ISSN: 1742- 6596.
- (12) SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F.; ZEMÁNEK, N.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; ZMRZLÝ, M.; JANOVA, D. Pulsed RF Low Pressure Hydrogen Plasma for Plasmachemical Corrosion Removal. Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade, 2010, roč. 89, č. 1, s. 315-318. ISSN: 0373- 3742.

2009

- (13) KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; ZEMÁNEK, N.; ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KOZÁK, O.; JANOVA, D.; SLÁMOVÁ, J. 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.
- (14) SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F. Cleaning of Corrosion Layers from Iron by RF Low Pressure Hydrogen Plasma. In 3rd Central European Symposium on Plasma Chemistry - Book of Extended Abstracts. Kiev: Taras Schevchenko University, 2009. s. 130-131.
- (15) KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; ZEMÁNEK, N.; PŘIKRYL, R.; KOZÁK, O. Corrosion Removal in Low Temperature RF Pulsed Discharge. In Proceedings of 17th Symposium on Application of Plasma Processes. Bratislava: UK Bratislava, 2009. s. 23-26. ISBN: 978-80-89186-45- 7.
- (16) SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F. Cleaning of Corrosion Layers from Iron by RF Low Pressure Hydrogen Plasma. In Proceedings of 17th Symposium on Application of Plasma Processes. Bratislava: UK Bratislava, 2009. s. 239-240. ISBN: 978-80-89186-45- 7.