



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Metodika odstraňování vrstev korozních produktů z povrchu kovových předmětů pomocí nízkotlakého plazmatu**

Krčma, František; Řádková, Lucie; Grossmannová, Hana; Miková, Petra; Černý, Martin  
2016

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-203404>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

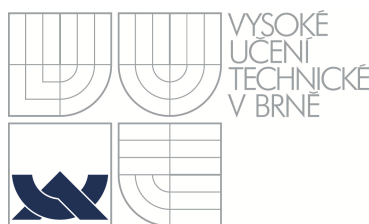
Datum stažení: 23.05.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# **METODIKA ODSTRAŇOVÁNÍ VRSTEV KOROZNÍCH PRODUKTŮ Z POVRCHU KOVOVÝCH PŘEDMĚTŮ POMOCÍ NÍZKOTLAKÉHO PLAZMATU**

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D., Ing. Lucie Řádková, Ing. Hana Grossmannová, Ph.D.,  
Ing. Petra Fojtíková, Martin Černý a kolektiv řešitelů projektu

**Vysoké učení technické v Brně,  
Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie**



*Září 2015*

**Metodika je certifikována Ministrestvem kultury České republiky na základě Osvědčení  
č. 89 ze dne 19. 2. 2016 vydaným pod číslem jednacím MK 13294/2016 OVV.**

## **Autoři:**

doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

Ing. Lucie Řádková

Ing. Hana Grossmannová, Ph.D.

Ing. Petra Fojtíková

Martin Černý

Metodika je výstupem projektu Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových archeologických předmětů číslo DF11PO1OVV004, který je podporován Programem aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI) Ministerstva kultury České republiky.

## OBSAH

1	Základní údaje o projektu .....	4
2	Návrh uživatelů .....	5
3	Cíl metodiky .....	6
4	Přehled dosud aplikovaných postupů v zahraničí a ČR.....	7
5	Vlastní popis metodiky .....	14
6	Popis uplatnění Certifikované metodiky, informace, pro koho je určena a subjekty, se kterými bude uzavřena smlouva o využití výsledku a jakým způsobem bude uplatněna....	19
7	Seznam použité související literatury .....	20
8	Seznam publikací kolektivu autorů, které metodice předcházely.....	22
9	Přílohy.....	28

## **1 Základní údaje o projektu**

**Poskytovatel:** Ministerstvo kultury České republiky

**Program:** Programem aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI)

**Kategorie:** AP – Aplikovaný výzkum

**Hlavní obor:** AL – Umění, architektura, kulturní dědictví

**Vedlejší obor:** BL – Fyzika plasmatu a výboje v plynech

**Další vedlejší obor:** AC – Archeologie, antropologie, etnologie

**Tematická priorita:**

3.3 Materiály a technologie pro záchranu a zachování kulturního dědictví

3.2 Technologie a systémy pro zvýšení ochrany hmotného kulturního dědictví

1.2 Movité kulturní dědictví

**Název projektu:** Plazmochemické procesy a technologie pro konzervaci kovových  
archeologických předmětů

**Identifikační kód projektu:** DF11P01OVV004

**Doba řešení:** 1. 2. 2011 – 31. 12. 2015

**Příjemce:** Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

**Hlavní řešitel projektu:** doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

## 2 Návrh uživatelů

Cílem předkládané metodiky je podat informace o aplikaci nízkotlakého plazmatu pro šetrnější odstraňování vrstev korozních produktů včetně inkrustací z kovových archeologických nálezů zhotovených z různých kovů a jejich slitin. Aplikace metodického postupu umožňuje urychlení procesu odstraňování korozních produktů a aplikaci na větší počet předmětů současně. Po plazmatickém opracování je možné bez použití větší síly odstranit vrstvy korozních produktů z povrchu předmětu, navíc dochází i k výrazné desalinaci povrchu, zejména pak ke snížení koncentrace chloru, který je katalyzátorem další koroze. Zásadním rysem je i možnost aplikace metodiky na předměty zhotovené z mědi a jejích slitin, neboť proces umožňuje zachování vrstvy ušlechtilé patiny na povrchu těchto předmětů.

Výše zmíněné charakteristiky předurčují metodiku pro široké použití v oblasti konzervace/restaurování archeologických kovových nálezů bez ohledu na použitý materiál objektů. Proces konzervace při aplikaci metody je podstatně rychlejší a šetrnější vůči předmětům a důležitá je i jeho použitelnost pro současné ošetření větších souborů předmětů a nižší nároky na lidskou sílu, byť je k obsluze zařízení nutný speciálně proškolený personál. Metodika je tedy určena pro konzervátorské dílny a pracoviště muzejních institucí zabývajících se především sanační konzervací více kovových artefaktů najednou.

Metodický postup není vhodný pro aplikaci na předměty, jejichž kovového jádra se nezachovalo nebo jen velmi malé, neboť zde reálně hrozí při úplném odstranění vrstev korozních produktů totální destrukce objektu. Proto je vhodné v případech, kdy není jistá existence kovového jádra, napřed udělat rentgenový snímek předmětu.

### 3 Cíl metodiky

Cílem předkládané metodiky je podat informace o aplikaci nízkotlakého plazmatu pro šetrnější odstraňování vrstev korozních produktů z kovových archeologických nálezů. Jedná se o tzv. „suchou metodu“, to znamená, že samotný předmět není ovlivněn vodou ani rozpouštědly. Dalším významným rysem je částečná až úplná desalinace povrchu předmětu a zejména výrazné snížení koncentrace chloridů, které jsou hlavními katalyzátory sekundární koroze kovových nálezů. Nespornou výhodou je aplikovatelnost metody současně na větší počty předmětů, přičemž je vhodné, nikoli však nezbytné, aby předměty byly z obdobného materiálu a přibližně stejné velikosti. Aplikací postupu lze dosáhnout i výrazného zrychlení procesu odstraňování korozních vrstev z povrchu předmětů, přičemž je výrazně omezena aplikace větší síly pro toto odstranění. Poslední zásadní charakteristikou je možnost aplikace metody i na ošetření předmětů zhotovených z mědi a jejích slitin, kdy je třeba zachovat i vrstvu ušlechtilé patiny. V tomto případě je ale nezbytné pečlivé zvážení aplikace zkušeným konzervátorem, protože je obtížné jasně odlišit neušlechtilou a ušlechtilou patinovou vrstvu.

## 4 Přehled dosud aplikovaných postupů v zahraničí a ČR

V průběhu posledních několika desetiletí byla uskutečněna řada experimentů s využitím nových a netradičních technologií v oblasti konzervace a restaurování kovových předmětů [1] převážně nízkotlakého plazmatu k ošetření kovových historických předmětů.

Zřejmě úplně první experimenty byly realizovány skupina okolo V. Danielse, kdy bylo použito nízkotlakého radiofrekvenčního doutnavého výboje generovaného ve směsi kyslíku s argonem (v poměru 1:1) a vodíku s argonem (opět v poměru 1:1). V reaktoru byly použity dvě vodorovné tyčové elektrody, tlak plynu byl měřen Piraniho vakuometrem. Ve směsi kyslík/argon byl tlak plynu během výboje 17 Pa, ve směsi vodík/argon 13 Pa. Teplota ošetřovaných předmětů byla měřena termočlánkem vloženým přímo do plazmatu a ani v jednom případě nepřesáhla 50 °C. Z výsledků vyplynulo, že plazma generované ve směsi vodík/argon je schopné „vyčistit“ olovo, měď a stříbro, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo u stříbra. Rovněž bylo prokázáno, že v tomto plazmatu lze redukovat hematit na magnetit. V případě použití plazmatu generovaného ve směsi kyslík/argon docházelo k oxidaci, což je proces z hlediska aplikace v konzervátorství nežádoucí [2].

Následně stejná skupina použila doutnavý výboj generovaný pomocí výše uvedeného zařízení ve vodíku a směsi vodíku s neonem k vyčištění Daguerreotypií, které byly do plazmatu buď jen vloženy a nebo byly zapojeny jako jedna z elektrod. Cílem práce bylo redukovat zčernalé stříbro zpět na stříbro. Redukce v plazmatu trvala 5–10 minut při aplikovaném napětí na elektrody 300–400 V, teplota Daguerreotypií nepřekročila 40 °C. Použití stříbrného předmětu jako elektrody v zařízení generující plazma bylo velmi úspěšné, co se týká zlepšení redukčních účinků vodíkového plazmatu. Jak autoři uvádějí, je tato metoda čištění Daguerotypií hodnotným doplněním současných metod a také sběratelé fotografií byly s výsledky spokojeni. Použitím této metody se zachovává původní stříbro [3].

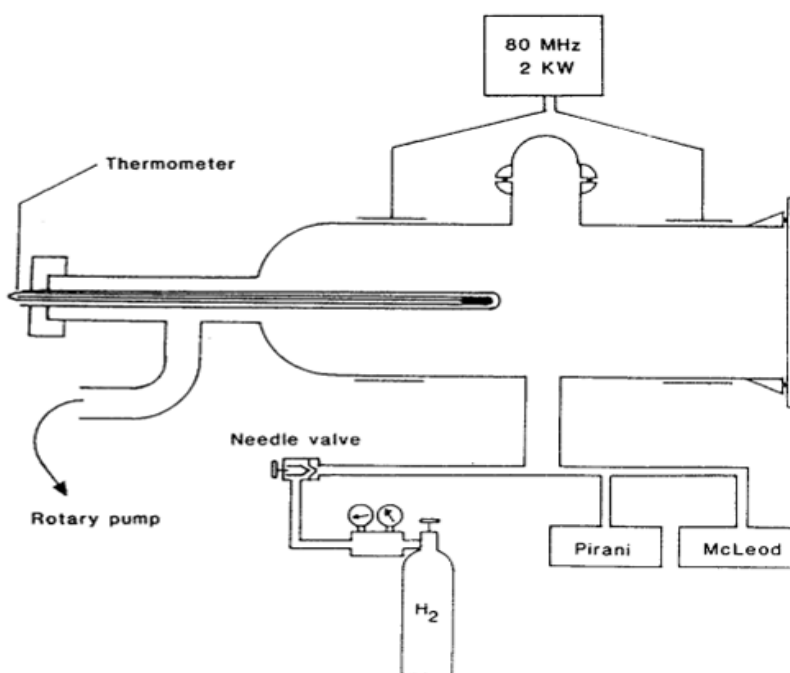
Na tyto práci navázala v polovině 80. let 20. století skupina S. Vepřka v Institutu anorganické chemie na Univerzitě v Curychu [4]. Tato skupina použila nízkotlaké vodíkové plazma k restaurování železných artefaktů. Docházelo k značnému odstranění chloridů, čímž byla značně potlačena možnost vzniku následné (sekundární) koroze. Teploty předmětů během ošetření nepřesahovaly 400 °C. Díky tomu nedocházelo k nevratným změnám v tepaném železe a zůstalo zachované původní složení a morfologie předmětu, které nesou důležité informace o původu a metodách výroby artefaktů. V podstatě všechna další zařízení využívaná pro aplikaci plazmatu k ošetření kovových předmětů vycházejí z původního konceptu S. Vepřka, proto je zde uveden detailnější popis aparatury.

Plazmochemické ošetření probíhalo v aparatuře, jejíž schéma je uvedeno na obr. 1. Vlastní reaktor byl z křemenného skla o délce 35 cm a průměru 10 cm. Reaktoru z vnější strany obepínaly dvě vodou chlazené měděné elektrody 6 cm široké a 15 cm dlouhé, na něž bylo přivedeno vysokofrekvenční elektrické napětí z generátoru o frekvenci 80 MHz a výkonu 2 kW. Do reaktoru byl vložen rtuťový teploměr pro kontinuální sledování teploty. Celý výbojový reaktor byl uzavřen do uzemněné Faradayovy klece, aby se zabránilo nežádoucímu vyzařování radiofrekvenční energie do okolí. Tlak v reaktoru během plazmochemického ošetření byl měřen McLeodovým a Piraniho vakuometrem a byl udržován v rozmezí 0,3–2 Torr (40–270 Pa). Reaktor byl kontinuálně čerpán rotační olejovou vývěvou, průtok



plynu se pohyboval v desítkách ml/min. Tímto způsobem byly ošetřeny románské železné artefakty (hřebíky, keltský nůž). Po ošetření bylo možné odkrýt původní povrch artefaktu pomocí ocelové jehly nebo skalpelu bez použití velké síly. Na ošetřených předmětech byly provedeny experimenty následné koroze. Předměty ošetřené a neošetřené ve vodíkovém plazmatu byly umístěny do válců s deionizovanou vodou. U ošetřených vzorků nedošlo buď k žádným, nebo jen k minimálním změnám, zatímco u neošetřeného vzorku se objevilo na stěně a dně válce velké množství červenohnědých korozních produktů a černého magnetitu [5].

V navazující práci využíval S. Vepřek experimentální aparaturu, která se skládala z výbojového reaktoru z Pyrexového skla (vnitřní průměr 15 cm, délka 45 cm). Opět byla použita dvojice vodou chlazených vnějších měděných elektrod, které byly připojené k vysokofrekvenčnímu generátoru (80 MHz, 2 kW). Měření probíhalo při tlaku okolo 1 Torr (133 Pa). Teplota během plazmochemického ošetření byla měřená rtuťovým teploměrem, jehož baňka byla překryta železným plíškem, aby měřená hodnota lépe odpovídala teplotě ošetřovaného železného předmětu. Naměřené teploty se pohybovaly v rozmezí 350 až 380 °C. Předmět byl během ošetření buď zavěšený na tenkém železném drátě, nebo byl položený na roštu z křemenného skla. Doba ošetření se pohybovala mezi 20 a 70 hodinami [4]. Takto byly ošetřeny následující předměty: Římský klíč, váhy a jehla. Všechny tyto nálezy pocházejí z 2. století n. l. a byly nalezené ve Winterthuru (Švýcarsko).



Obrázek 1: Schéma aparatury používané Stanislavem Vepřekem [4]

Skupina okolo Katariny Schmidt-Ott v Národním muzeu ve Švýcarsku se od roku 1990 věnuje plazmochemické redukci ve vodíku s příměsí argonu. Plazmochemický reaktor, který je využíváný, se skládá z výbojové trubice z Pyrexového skla (průměr 40 cm, délka 150 cm). Na vrchní a spodní straně vně reaktoru jsou umístěné dvě vodou chlazené válcové měděné elektrody, k nimž je připojen radiofrekvenční generátor o frekvenci 27,12 MHz a výkonu

4 kW. Předměty pro ošetření se vkládají na skleněnou mřížku do střední části reaktoru. Aparatura je kontinuálně čerpána dvoustupňovou rotační olejovou vývěvou. Tlak byl měřen membránovým vakuometrem a během plazmochemického ošetření se pohyboval mezi 20 a 90 Pa.

Aparatura je vybavena třemi různými zařízeními pro měření teploty:

a) Rtuťový/alkoholový teploměr umístěný ve skleněné trubici. Byl v kontaktu pouze s vnější stěnou reaktoru, ale nebyl v kontaktu ani s plazmatem ani s ošetřovaným předmětem. Ukazoval vyšší teploty, než zbylá dvě zařízení.

b) Infračervený pyrometr zaměřený na předmět, který byl rovněž umístěný mimo reaktor. Měřil absolutní teplotu povrchu artefaktu. Měření nebylo vhodné pro teploty nižší než 110 °C, při vyšších teplotách fungoval dobře pro železné artefakty.

c) Termočlánek umístěný přímo v plazmochemickém reaktoru, který byl v přímém kontaktu s povrchem ošetřovaného artefaktu. Předpokládalo se, že teplota je na celém povrchu předmětu stejná [6].

Ve švýcarském muzeu byly ošetřovány železné předměty ve směsi argon/vodík (1:10), ošetření trvalo 6–7 hodin při tlaku 15–40 Pa, výkon generátoru byl okolo 1 kW, teplota artefaktů se pohybovala v rozmezí 100–120 °C. Stříbrné předměty byly ošetřeny v čistém vodíku za stejných tlakových a výkonových podmínek, ošetření trvalo 5–60 minut, teplota předmětu se během ošetření pohybovala mezi 40 až 90 °C [7].

Při další práci byly ošetřené železné hřebíky a stříbrné lžičky. Struktura artefaktů, resp. korozních produktů na jejich povrchu, byla analyzována technikou SEM-EDS [8].

Působením vysoké teploty dochází v předmětu ke změně struktury kovu a ke zničení metalografických informací. Avšak i při aplikaci nižších teplot ale dochází ke značné ztrátě výpovědní hodnoty artefaktů. Pracovní podmínky plazmochemické redukce byly postupně omezeny na bezpečnou hodnotu teploty předmětu v rozmezí 150–170 °C. Předmětem dalších studií byla i možnost dalšího snižování teploty železných předmětů ošetřovaných plazmatickou redukcí na hodnoty až pod 80 °C (důležité však je prověřit efekt desalinace při nižších podmínkách – výsledky jsou pro zatím neprůkazné). Tyto pracovní podmínky mohou vést k širšímu uplatnění v rámci konzervátorsko-restaurátorských postupů. Principem takového to postupu není to, že by při teplotách okolo 150 °C docházelo k zásadním materiálovým změnám v kovu, ale fakt, že řada konzervátorů a dalších odborníků zdůrazňuje význam zachování korozních vrstev jako nositelů informací o původním tvaru a povrchu předmětu, ale i ukrytých fragmentů dalších doprovodných materiálů jako jsou organické zbytky textilií, usní, dřeva, ale i otisků lidské kůže ap. Tyto materiály jsou globálně vůči teplotě mnohem citlivější než kovy. Tento text a teploty lze vztáhnout i na slitiny mědi, protože stanovení limitní teploty v podstatě nevychází z materiálové podstaty daného kovu.

Další skupinou využívající nízkotlaké plazma pro ošetření historických předmětů je skupina okolo I. Kotzamanidi v Ústavu materiálových věd v Athénách. Byla řešena aplikace vodíkového plazmatu na zkorodovanou ocel a historické železné artefakty. Předměty byly analyzovány pomocí rentgenové difraktometrie (XRD).

Válcový reaktor (o délce 130 cm a vnitřním průměru 40 cm) z Pyrexového skla byl opět čerpán dvoustupňovou rotační olejovou vývěvou. Pracovní plyny byly do reaktoru přiváděny prostřednictvím jehlových ventilů a blíže nespecifikovaných průtokoměrů. Dvě měděné

vodou chlazené elektrody ( $34 \times 90$  cm) byly připevněné na vnější straně reaktoru a byly připojeny k radiofrekvenčnímu generátoru (27,12 MHz, 4 kW). Ošetřované vzorky byly rozloženy na mřížku z Pyrexového skla umístěnou v ose reaktoru. Teplota během procesu byla měřena rtuťovým teploměrem obdobně jako u prof. Vepřka. Vzorky byly ošetřovány ve vodíkovém plazmatu při tlaku 0,8–1 Torr (107–133 Pa) a teplotě 240–280 °C. Předměty byly nejdříve vícenásobně ošetřeny v plazmatu v rozsahu 1–20 hodin. V důsledku ošetření se vnější vrstva korozních produktů stala poréznější a bylo možné ji částečně odstranit mechanicky (skalpelem) bez vynaložení větší síly. Poté byly vzorky znovu několikrát ošetřeny v plazmatu, opět v rozsahu 1–20 hodin. Celý cyklus byl opakován až do úplného odstranění vrstev korozních produktů [9].

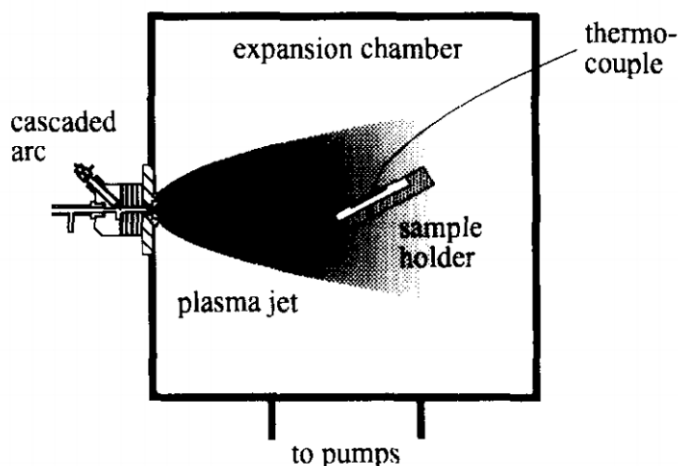
Tým okolo J. Novakovic na Technické univerzitě v Aténách ve spolupráci s výše zmíněným Ústavem materiálových věd se zabýval plazmochemickou redukcí vrstev korozních produktů bronzů. Radiofrekvenční aparatura byla opět velmi podobné té, kterou používal S. Vepřek. Reaktor byl vyroben z Pyrexového skla, měl tvar zvonové nádoby s vnitřním průměrem 40 cm a délkou 46 cm. Aparatura byla opět kontinuálně čerpána dvoustupňovou rotační olejovou vývěvou a čistý vodík byl do reaktoru přiváděn přes jehlový ventil a opět nespécifikovaný průtokoměr. Dvě měděné elektrody ( $30 \times 32$ ) cm<sup>2</sup> byly umístěny podélně na vnější straně reaktoru a byly připojeny k radiofrekvenčnímu generátoru (27,12 MHz, 2,8 kW). Vzorky byly umístěny na mřížce z Pyrexu v ose výboje. Teplota byla sledována pomocí termočlánku umístěného v ose reaktoru v obalu z Pyrexového skla. Ošetření předmětů probíhalo v čistě vodíkovém plazmatu po dobu 1, 2 a 4 hodin při výkonu 650 W, teplotě 190–200 °C a tlaku 0,8 Torr (107 Pa).

Teploty byly vybrány v rozsahu 190–200 °C, protože podle fázového diagramu Cu-Sn by tyto teploty neměly mít žádný vliv na pevnou fázi. Také během předchozích výzkumů bylo prokázáno, že nebyly pozorované změny metalografických charakteristik (růst zrn nebo rekrystalizace) kovových předmětů. Byla rovněž odzkoušena teplota ošetření předmětů 100 °C, v tomto případě ale nebyly zaznamenány žádné podstatné změny ve struktuře a složení vrstev korozních produktů.

Vzorky byly analyzovány optickým mikroskopem, elektronovým rastrovacím mikroskopem s prvkovou analýzou (SEM-EDS) a ke zjištění mikrostruktury vzorků byla opět použita rentgenovská difraktometrie (XRD) [10].

Kromě předchozích zařízení pro ošetření archeologických nálezů, která byla v podstatě obdobné konstrukce, byla rovněž odzkoušena dvě zařízení pracujících ve zcela odlišných konfiguracích.

Na Univerzitě v Eidhovenu bylo testováno ošetření železných artefaktů plazmatem generovaným kaskádovým obloukovým zdrojem, které expandovalo tryskou anodovým prostorem do vakuové komory (viz obrázek 2). Vzorek byl do toku plazmatu umístěn na speciálním držáku. Teplota předmětu byla měřena termočlánkem přiloženým k povrchu ošetřovaného předmětu. Teplota zvolna stoupala ke své maximální hodnotě, které bylo dosaženo během 10–15 minut. Celková doba ošetření předmětů byla 20 minut [11, 12].



Obrázek 2: Schéma aparatury s kaskádovým obloukem [11]

Povrch předmětů byl po ošetření vodíkovým plazmatem porézní, což usnadnilo impregnaci (impregnace roztaveným mikrokrystallickým voskem při teplotě okolo 100 °C nebo impregnace epoxidové pryskyřice při teplotě okolo 80 °C). Ošetřené předměty byly uchovány v muzeu s relativní vlhkostí 40–60 %. Po roce nedošlo na ošetřených předmětech k významné sekundární korozi. Lepší výsledky byly pozorovány u předmětů impregnovaných epoxidovou pryskyřicí [13].

Další zkoušenou možností plazmochemické redukce vrstev korozních produktů je fyzikální rozprašování v plazmatu. Zdrojem plazmatu byla v tomto případě mikrovlnná trouba (2,45 Hz; 1,3 kW), která byla připojena k podtlakové komoře obdélníkovým vlnovodem. Magnetické pole bylo generováno dvojicí koaxiálních cívek, které umožňovaly změnu distribuce elektronů a iontů v plazmatu. Pracovní tlak argonu se během ošetření pohyboval mezi  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  mbar ( $10^{-2}$ – $10^{-1}$  Pa). Držák substrátu (průměr 7,6 cm, tantalová deska) mohla být dynamicky polarizován nezávislým RF zdrojem (13,56 Hz, 300 W). Parametry plazmatu, teplota, hustota a potenciál mohly být měněny v oblasti držáku substrátu změnou RF výkonu.

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

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

Čistící cyklus se obvykle skládal ze tří 40 minutových expozic v plazmatu. V každé expozici probíhalo prvních 30 minut bez RF polarizace a posledních 10 minut probíhalo s RF polarizací, aby se zabránilo nežádoucímu přehřívání artefaktů vlivem dopadu energetických iontů.

Plazmochemické ošetření bylo aplikováno na artefakty nalezené v královské hrobce v Sipánu, které byly zhotovené převážně z mědi, proto pro ně byla charakteristická zelená patina, hlavně oxidy a uhličitany mědi, jako je například kuprit, malachit, atacamit, atd.

Nálezy byly kromě elektronové skenovací mikroskopie s prvkovou analýzou (SEM-EDX) analyzovány následujícími metodami [14]:

- PIXE (Proton-Induced X-ray Emission): Pro analýzu byly vybrány dvě oblasti – očištěná a zkorodovaná, přičemž analýza byla realizována jako plošná. Tato analýza potvrdila výsledky získané elektronovou spektroskopií, tedy přítomnost Cl, Si, S, Ca a Fe. Srovnání spekter z očištěné a neošetřené oblasti předmětů ukázalo, že matricí je Cl-Cu sloučenina obsahující řadu stopových prvků z půdních residuí.
- RBS (Rutherford backscattering spectroscopy) využívající protonové nebo alfa paprsky: Povrchové složení artefaktu bylo 38% Cu, 15% Cl, a 46% kyslíku, což potvrzuje kvalitativní údaje PIXE.
- ICP-MS (hmotnostní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem s laserovou ablací): Byly analyzovány tři různé oblasti předmětu. Mezi nalezenými prvky ošetřené místo byly Pt, Pb, Hg, Na, Fe, K, Mg. Tyto prvky byly analyzované v hloubce 20 μm pod povrchem, ale nebyly nalezeny na jeho povrchu.
- XRD (X-ray difrakce) Byly identifikovány všechny prvky detekované pomocí předchozích metod. Získané výsledky ukázaly, že ve vrstvách korozních produktů se současně vyskytuje velké množství různých krystalických struktur, jejich detailní přehled ale nebyl uveden.

#### 4.1 Plazmochemické aparatury užívané pro konzervaci v ČR

Prvním zařízením v ČR, kde bylo aplikováno plazmochemické ošetření kovových archeologických nálezů, bylo sestrojeno na počátku 90. let na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Zařízení vycházelo z původního konceptu S. Vepřka. I v tomto případě se jednalo o skleněný válcový reaktor s dvojicí vnějších měděných elektrod připojených na radiofrekvenční zdroj o frekvenci 13,54 MHz. Teplota během ošetření byla sledována pomocí rtuťového teploměru umístěného dovnitř reaktoru. Na zařízení byla ošetřena celá řada originálních předmětů zhotovených převážně ze železa. Velkou zakázku pak představoval rozsáhlý soubor středověkých stříbrných mincí. Na jedné z nich byly provedeny i detailní analýzy složení a struktury vrstev korozních produktů [15, 16].

Druhé zařízení, opět v podstatě shodné konstrukce s konceptem S. Vepřka bylo dodáno do Středočeského muzea v Roztokách u Prahy v roce 1996. Konzervační středisko ošetřovalo železné (při max. teplotě 150 °C) a stříbrné (při max. teplotě 180 °C) předměty v plazmatickém nízkotlakém vodíkovém výboji [17]. Ke generaci plazmatu je opět využíván vysokofrekvenční výboj (27,12 MHz, 2,8 kW), elektrody jsou na vnější straně reaktoru. Ošetření železných předmětů trvalo 5 hodin při tlaku 0,4 Torr (53 Pa) ve směsi vodíku a argonu. Teplota předmětu byla sledována rtuťovým teploměrem umístěným uvnitř reaktoru. Původně byly předměty ošetřovány při 400 °C, kdy docházelo k odstranění chloridových iontů, ale u železných kalených nástrojů docházelo k popouštění, čímž byla narušena metalografická struktura kovu [18], proto byla maximální teplota následně upravena na výše zmíněných 150 °C.

V Metodickém centru konzervace při Technickém muzeu v Brně byla sestrojena aparatura pro plazmochemické ošetření kovových předmětů. Základní součástí zařízení je skleněný válcový recipient o vnitřním průměru 40 cm a délce 1,5 m, který je vyroben ze simaxového skla a obsahuje rošt z křemenného skla na ukládání předmětů. Válcovité měděné elektrody

umístěné proti sobě vně reaktoru mají délku 100 cm. Výkon zajišťuje RF generátor Cesar, maximální výkon 5 kW, 13,56 MHz. Zařízení je standardně provozováno v kontinuálním režimu při výkonu 500 W (odražený výkon je přibližně 10 W). Výboj je generován ve směsi plynů 200 ml Ar, 200 ml H<sub>2</sub> při tlaku 40–50 Pa [19]. Podrobné detaily vlastního zařízení jsou uvedeny v příloze 4, základní výsledky jsou pak k nalezení v přehledu literatury kolektivu autorů této metodiky.

Na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně je provozováno a dále vyvíjeno laboratorní zařízení, jehož detailní popis je uveden v příloze 5, již od roku 2004. Výsledky získané na tomto pracovišti jsou opět k dispozici v přehledu literatury kolektivu autorů této metodiky, proto zde nejsou uváděny citace.

Zkušenosti a detailní studium různých vlivů podmínek ošetření v plazmatu s využitím modelových vzorků i originálních předmětů jsou základem této metodiky. Vybrané výsledky jsou pak uvedeny přímo jako přílohy této metodiky.

Jedinou metodou, kdy redukce vrstev korozních produktů neprobíhala uvnitř nízkotlakého reaktoru ale za atmosférického tlaku, bylo použití plazmové tužky vyvinuté na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. Miloš Klíma se ve spolupráci s Technickým muzeem v Brně zabýval účinky plazmové tužky na archeologické kovy a sklo. Plazmová tužka se skládá z plazmové trysky, případně systému plazmových trysek, v nichž byl buzen elektrický výboj [20]. Výboj je možné generovat stejnosměrným, nízkofrekvenčním, vysokofrekvenčním nebo mikrovlňným zdrojem napětí za velmi malého dodávaného výkonu (jednotky až stovky W). Plazma je možné generovat jak ve volné atmosféře, tak pod hladinou kapaliny. Teplota plazmatu se pohybovala v rozmezí 30–800 °C v závislosti na konstrukční variantě a pracovních podmínkách [21].

## 5 Vlastní popis metodiky

### 5.1 Stručný popis experimentálního zařízení

Experimentální zařízení pro aplikaci nízkotlakého plazmatu sestává ze skleněného reaktoru (recipientu), do nějž se vkládají vlastní ošetřované předměty na skleněný nebo keramický rošt, případně se uvnitř zavěšují. Reaktor je vybaven nejméně jednou odnímatelnou přírubou, která slouží ke vkládání předmětů. Z vnější strany jsou k reaktoru umístěny dvě elektrody sloužící po připojení ke zdroji vysokofrekvenční energie (zpravidla o frekvenci 13,56 nebo 27,2 MHz) ke generaci vlastního plazmatu. Celý systém je kontinuálně čerpán vhodnou vývěvou tak, aby bylo možno dosáhnout tlaku nižšího než 10 Pa. Do reaktoru jsou přiváděny pracovní plyny, obvykle vodík a argon, přes vhodné regulátory jejich průtoku. Nedílnou součástí celé aparatury je systém pro měření teploty vzorků během plazmochemického ošetření, vhodné je i monitorování procesu pomocí optické emisní spektrometrie. Detailní konstrukce optimalizovaného zařízení je uvedena v příloze 3, příklady dvou v ČR provozovaných zařízení jsou pak uvedeny v přílohách 4 a 5.

### 5.2 Příprava předmětů před aplikací plazmochemického ošetření

Před aplikací plazmochemického ošetření předmětu je nutné nebo vhodné provést několik přípravných kroků, které jsou uvedeny dále:

- Proveďte rentgenový průzkum předmětu navrženého k ošetření. Pokud předmět neobsahuje kovové jádro nebo je-li toto jádro jen velmi malé, předmět z plazmochemického ošetření vyřadte a použijte klasické konzervační postupy. Hrozí totiž nevratná destrukce předmětu.
- V případě, že se ve vrstvách korozních produktů vyskytují organické zbytky a jejich otisky, detailně je zdokumentujte a pečlivě zvažte jejich historickou hodnotu. Odstraněním vrstev korozních produktů totiž tato informace bude zničena. V případě, že jsou tyto stopy významné, pečlivě zvažte vhodnost aplikace plazmochemického ošetření.
- V případě rekonzervace předmětů je poměrně zásadní odstranit povrchové vrstvy (běžně vosky, pryskyřice, tanáty). V těchto případech aplikujte následující postupy:
  - Pro předměty ošetřené metametylakrylátová pryskyřice (např. Paraloid - jedná se o reverzibilní povrchovou úpravu, pryskyřice se nanáší v roztoku organických rozpouštědel) se použije pro odstranění této vrstvy organických rozpouštědel, například acetonu, xylenu, toluenu. Pro urychlení odstranění filmu se používá ultrazvuk.
  - Vosky, varianta včelího vosku v benzínu je dobře reverzibilní. Odstranění provádíme odmaštěním povrchu, ideálně rozpouštědlem obsahující vosk.
  - Mikrokrystalický vosk, ropné frakce uhlovodíků s přísadami inhibitorů koroze a přídatných stabilizačních přísad jsou hůře reverzibilní, tvoří adhezní filmy, které se těžko odstraňují z povrchu – nutné je využití silnějších organických rozpouštědel.
  - V případě, že je předmět ošetřen tanátem (což je komplexní sloučenina, která je i za běžných podmínek částečně rozpustná ve vodě) je postup následující, protože jeho stabilita a jeho rozpustnost je silně závislá na pH. Dobře se rozpouští už v mírně

zásaditém pH. Vyšší teplota urychluje odstranění tanátové vrstvy, proto se jako ideální ukazuje využití mírně alkalické vody a ultrazvuku za zvýšené teploty. Možností je i rozpouštění v čistém etanolu – dehydratace vrstvy.

- Odstraňte hrubé nečistoty z povrchu předmětu jemným kartáčkem
- Předmět vysušte. Pro sušení je nejvhodnější umístit předmět do sušárny a sušení realizovat při teplotě 60–80°C po dobu minimálně 4 hodin, u předmětů s bohatou inkrustací je doporučená doba sušení nejméně 6 hodin. K sušení lze využít i vakuovou sušárnu, v tomto případě je maximální vhodná teplota jen 60 °C a není vhodné tlak snižovat pod 10 kPa (desetina atmosféry), neboť pak dochází vlivem odpařování k zamrznutí vody a značnému prodloužení procesu sušení. Navíc vzniklý led může negativně narušit strukturu vrstev korozních produktů, což může následně zapříčinit poškození jádra předmětu. Ze stejného důvodu není vhodné překračovat teplotu 80°C, aby nedošlo k příliš rychlému odpařování vody s obdobnými důsledky.
- Po vysušení předmět znovu očistěte jemným kartáčkem.
- Bez dalších prodlev přistupte k plazmochemickému ošetření, aby na povrchu předmětu nesorbovala vzdušná vlhkost.

### 5.3 Postup plazmochemického ošetření předmětů

Přesný postup plazmochemického ošetření je silně závislý na použitém zařízení, protože je podmíněn existencí řídicího softwaru a tím, které prvky jsou na něj napojeny. Proto jsou zde uvedeny základní obecné rysy, detaily ovládání (co se kde kdy a čím zapíná a vypíná) je třeba realizovat podle návodů a uživatelských příruček konkrétních systémů pro plazmochemické ošetření.

- Připevněte k ošetřovanému předmětu čidlo pro měření teploty pomocí nerezového drátku, pásku nebo minerální niti.
- Během procesu se předměty zahřívají v závislosti na svém tvaru a hmotnosti. Rychleji se zahřívají malé ploché předměty, velké objemové předměty se zahřívají pomaleji, ale dosahují vyšších teplot. Proto, je-li současně ošetřováno více předmětů z téhož materiálu, připojte dvě nezávislá čidla na nejmenší a největší ošetřovaný předmět. Detaily o zahřívání předmětů jsou uvedeny v příloze 2. Volitelně lze měřením teploty osadit libovolný počet dalších předmětů podle možností zařízení.
- Je-li současně ošetřováno více předmětů zhotovených z rozdílných materiálů, proveďte předchozí bod pro předměty z každého materiálu samostatně. Vhodnější je ale současné ošetřování předmětů ze stejného materiálu.
- Předměty umístěte na rošt nebo závěsný systém tak, aby mezi nimi vždy byla vzdálenost minimálně 2 cm. Respektujte skutečnost, že po umístění do reaktoru musí být všechny předměty v oblasti vymezené vnějšími elektrodami.
- Rošt s předměty nebo závěsný systém zaveďte do reaktoru.
- Reaktor uzavřete a zkontrolujte zejména připojení všech součástí vázaných na odnímatelnou přírubu a funkčnost měřičů teploty.
- Reaktor vyčerpajte přímo (nikoli přes případně instalovanou vymrazovačku) na tlak nižší než 30 Pa. Čerpání může trvat i delší dobu, protože zejména u předmětů s bohatou



inkrustací je velký účinný povrch, a proto desorpce vzduchu z povrchu je dlouhá. Pokud je po dvou hodinách čerpání tlak vyšší než 30 Pa a dále neklesá, je pravděpodobné, že byl reaktor špatně uzavřen. V tom případě zkontrolujte těsnost odnímatelné příruby. Pokud problém přetrvává, je nutné zkontrolovat celý vakuový systém.

- Otevřete tlakové lahve s procesními plyny a zkontrolujte na jejich redukčních ventilech výstupní přetlak. Ten by měl být v rozmezí 50–300 kPa (0,5–3 atmosféry).
- Je-li to možné, nastavte v řídicím programu všechny parametry procesu (tlak, průtoky plynů, maximální teplotu, dodávaný výkon, režim výboje (kontinuální nebo pulzní), střídu). Pokud systém není vybavený řídicím programem, proveďte všechna nastavení manuálně na jednotlivých přístrojích.
- Je-li k dispozici spektrometr pro monitorování procesu, nastavte parametry snímání spekter. Jako doporučené je snímání středních hodnot za čas 10 sekund, aby byly potlačeny případné krátkodobé fluktuace výboje a vliv střídy v pulzním režimu výboje.
- Pro plazmochemické ošetření železa, mědi a stříbra je maximální akceptovatelná teplota během plazmochemického ošetření 180 °C, v případě slitin mědi (bronz, mosaz), cínu, olova je maximální teplota 120 °C. U dalších kovů maximální teplota dosud stanovena nebyla, proto je třeba se držet teploty 120 °C.
- Je-li v čerpacím systému zařazena vymrazovačka, zapněte její chlazení nebo ji zaplňte pevným CO<sub>2</sub> (suchý led) nebo ji zalijte kapalným dusíkem a ventily přepojte tak, aby byl reaktor čerpán dále přes vymrazovačku.
- Spusťte program pro vlastní plazmochemické ošetření. V případě manuálního ovládání systému napřed zkontrolujte tlak, průtoky procesních plynů a teprve po té zapněte generátor.
- Během plazmochemického ošetření kontrolujte průběžně výkon, teplotu předmětů, tlak, průtoky procesních plynů, integrální intenzitu záření OH radikálu, případně i další parametry. V případě počítačem řízeného systému jsou tyto parametry sledovány automaticky, přesto je vhodné je minimálně jednou za 30 minut kontrolovat.
- Pokud se teplota alespoň jednoho z ošetřovaných předmětů začíná blížit maximálně povolené hodnotě (méně 10 °C do maximální hodnoty), snižte v kontinuálním režimu výkon generátoru o 10% nebo v pulzním režimu snižte střídu o 10%. Totéž opakujte při dosažení teploty o 7, 4 a 2 °C nižší než povolená maximální teplota. Tímto postupem by mělo být zaručeno, že nedojde k překročení maximální povolené teploty předmětu. U systémů řízených počítačem je tento proces implementován v řídicím programu.
- Proces plazmochemického ošetření je možné považovat, jak již bylo uvedeno výše, za ukončený, jestliže integrální intenzita záření OH radikálu klesne na desetinu svojí maximální hodnoty. V případě, že se maximum neobjevuje nebo je nezřetelné, má smysl plazmochemické ošetření ukončit po 180 minutách. Pokud zařízení není vybaveno monitorováním pomocí optické emisní spektroskopie, ukončete proces plazmochemického ošetření přibližně po pěti až šesti hodinách. Na dobu plazmochemického ošetření nemá vliv velikost předmětu, ale množství korozních produktů a struktura povrchu, zejména pak inkrustace.

- Po vypnutí generátoru (ať již automaticky nebo manuálně) je třeba od systému odpojit vymrazovačku (byla-li připojena) a nechat ji zahřát na teplotu okolí. Po té ji otevřete a nechte odvětrávat.
- Vypněte přívody procesních plynů a uzavřete ventily na jejich tlakových lahvích.
- Reaktor zavzdušněte, případně napusťte inertním plynem (dusík technické čistoty) na atmosférický tlak.
- Otevřete přírubu a vyjměte rošt nebo závěsný systém s ošetřovanými předměty.
- Odpojte čidla pro měření teploty a ošetřené předměty uložte v souladu s aktuálně platnou metodikou.
- Vypněte ostatní části zařízení.

#### **5.4 Ošetření předmětů po aplikaci plazmatu**

Po ošetření v plazmatu povrch předmětů očistěte jemným kartáčkem. Pokud vše probíhalo správně, měly by vrstvy korozních produktů i s inkrustacemi snadno odpadávat. V případě potřeby lze použít i další běžné postupy pro odstraňování vrstev korozních produktů. Ošetření pomocí plazmatu zpravidla nevede k odstranění vrstev korozních produktů v jediném kroku (po jediné aplikaci procesu). Proto podle stavu ošetřených předmětů zvažte opakování plazmochemického ošetření podle bodu 5.3 této metodiky. K úplnému odstranění vrstev korozních produktů může dojít po větším počtu aplikací plazmochemického procesu (až 10). Je nutné zdůraznit, že zejména u předmětů s povrchovou vrstvou ušlechtilé patiny je vhodnější vrstvy korozních produktů odstraňovat pomaleji a ve více krocích, aby ušlechtilá patina nebyla narušena nebo dokonce odstraněna. Proto v případě ošetřování předmětů zhotovených zejména z mědi a jejích slitin je vždy nezbytné po každém kroku pečlivě zvážit, zda je vhodné v plazmochemickém ošetření dále pokračovat.

Další ošetření předmětů lze již realizovat podle klasických konzervátorsko-restaurátorských postupů.

#### **5.5 Řešení odpadů z procesu a dalších negativních vlivů**

Při procesu plazmochemického odstraňování vrstev korozních produktů z povrchu archeologických nálezů nevznikají přímo žádné nebezpečné odpady. Přesto je nutné zmínit zásady nakládání s výstupy procesu.

Vlastní zařízení pro plazmochemické ošetření, jak je uvedeno v Příloze 3, je nezbytné opatřit stíněním v podobě Faradayovy klece. I přes to může docházet k slabému vyzařování elektromagnetické energie do okolí, a proto by k zařízení neměly přistupovat osoby s kardiostimulátory a těhotné ženy.

V některých případech může také docházet k nepředvídatelným pulzům vracejícím se do elektrické sítě, které mohou náhodně poškodit jiná elektrická zařízení. Proto je vhodné celé zařízení od elektrické sítě galvanicky oddělit. Při práci s tlakovými lahvemi je nezbytné dodržovat všechna bezpečnostní pravidla podle vyhlášky č. 48/1982 Sb., kterou se stanoví základní požadavky k zajištění bezpečnosti práce a technických zařízení, a norem ČSN 01 8003 (Zásady pro bezpečnou práci v chemických laboratořích) a ČSN 07 8304 (Tlakové nádoby na plyny – Provozní pravidla). Zejména je nutné být obezřetní při práci s vodíkem (viz detaily uvedené výše).

Plyny vystupující z vývěvy jsou během procesu jen v malém množství, navíc pokud je zařazena vymrazovačka jsou i neškodné, je ale nezbytné zajistit jejich odtah do vnějšího prostředí, protože by při dlouhodobém provozu mohlo dojít k hromadění vodíku v uzavřeném prostoru.

Materiál odpadlý z plazmatem ošetřených vrstev korozních produktů a inkrustací je neškodný a lze jej běžně skládkovat spolu se stavební sutí nebo zeminou.

Kovové špony z vymrazovačky, které je nezbytné, nejméně jednou za půl roku vyměnit, představují běžný netoxický kovový korodovaný materiál, který lze recyklovat. S ohledem na jeho minimální množství jej lze přidat ke kovovému odpadu z běžných dílen.

## **6 Popis uplatnění Certifikované metodiky, informace, pro koho je určena a subjekty, se kterými bude uzavřena smlouva o využití výsledku a jakým způsobem bude uplatněna**

Metodika je určena pro použití v oblasti konzervace/restaurování archeologických kovových nálezů bez ohledu na použitý materiál objektů. Proces konzervace při aplikaci metody je podstatně rychlejší a šetrnější vůči předmětům a důležitá je i jeho použitelnost pro současné ošetření větších souborů předmětů a nižší nároky na lidskou sílu, byť je k obsluze zařízení nutný speciálně proškolený personál. Metodika je tedy určena pro konzervátorské dílny a pracoviště muzejních institucí zabývajících se především sanační konzervací více kovových artefaktů najednou. Protože je k aplikaci metodiky nezbytné poměrně sofistikované, v ideálním případě plně počítačem řízené, tedy relativně drahé (pořizovací náklady od cca 1 milionu Kč výše), zařízení, je reálný počet uživatelů omezený. V současné době vhodné zařízení v ČR aktivně provozují pracoviště Metodického centra konzervace při Technickém muzeu v Brně a pracoviště předkladatelů metodiky. Příležitostně je, pokud je známo, využíváno i zařízení na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně. V minulosti bylo obdobné zařízení využíváno i ve Středočeském muzeu v Rožtokách u Prahy.

Smlouva o využití metodiky bude uzavřena s Metodickým centrem konzervace, protože toto centrum, jak již název napovídá, zastřešuje metodické řízení konzervátorsko-restaurátorských prací v rámci ČR a současně disponuje i odpovídajícím technickým zařízením pro praktickou aplikaci metodiky.

V případě zájmu ze zahraničí není problém metodiku přeložit i do angličtiny, protože ve světě, pokud je známo, obdobná metodika neexistuje a rovněž počet organizací, kde je plazmochemické ošetření kovových nálezů využíváno, je velmi omezený.

## 7 Seznam použité související literatury

- [1] *A la Recherche du Métal Perdu – Les Nouvelles Technologies dans la Restoration des Métaux Archéologiques*. Musée Archéologique du Val d’Oise 1999, Éditions Errance, editor ROUDET Meyer, ISBN: 2-87772-167-1.
- [2] DANIELS, V. D., L. HOLLAND a M. W. PASCOE. Gas Plasma Reactions for the Conservation of Antiquities. *Studies in Conservation*. 1979, roč. 24, č. 2, s. 85-92. DOI: 10.2307/1505791.
- [3] DANIELS, Vincent. Plasma Reduction of Silver Tarnish on Daguerreotypes. *Studies in Conservation*. 1981, roč. 26, č. 2, s. 45-49.
- [4] VEPŘEK, S., J. PATSCHEIDER a J. ELMER. Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Applications of Plasma Chemistry. *Studies in Conservation*. 1985, roč. 5, č. 2, s. 201-209.
- [5] PATSCHEIDER, J. a S. VEPŘEK. 1986. Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts. *Studies in Conservation*. 1986, roč. 6, č. 31, s. 29-37.
- [6] SCHMIDT-OTT, Katharina a Valentin BOISSONNAS. Low-pressure hydrogen plasma: An assessment of its applications on archaeological iron. *Studies in Conservations*. 2002, roč. 22, č. 47, s. 81-87.
- [7] SCHMIDT-OTT, Katharina. *Iron and silver objects-longevity through plasma? Application of plasma reduction on iron and silver artefacts*. In *Ligas metálicas: investigação e conservação*. Porto: Universidade do Porto. Faculdade de Letras. Departamento de Ciências e Técnicas do Património, 2008, s. 63-73. ISBN 978-972-8932-22-0.
- [8] SCHMIDT-OTT, Katharina. Plasma-Reduction: Its Potential for Use in the Conservation of Metals. *Proceedings of Metal*. 2004, s. 235-246.
- [9] KOTZAMANIDI, I., A. ANASTASSIADIS, L. FILIPPAKI, S.E. FILIPPAKIS, P. VASSILIOU a Em. SARRIS. Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel – XRD evaluation. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2002, roč. 49, č. 4, s. 256-263. DOI: 10.1108/00035590210431755.
- [10] NOVAKOVIC, Jelica, Olga PAPADOPOULOU, Panayota VASSILIOU, Eleni FILIPPAKI a Yannis BASSIAKOS. Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2009, roč. 395, č. 7, s. 2235-2244. DOI: 10.1007/s00216-009-3015-2.
- [11] GRAAF, M.J. de, R.J. SEVERENS, L.J. van IJZENDOORN, F. MUNNIK, H.J.M. MEIJERS, H. KARS, M.C.M. van de SANDEN a D.C. SCHRAM. Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment. *Surface and Coatings Technology*. 1995, roč. 74-75, s. 351-354. DOI: 10.1016/0257-8972(95)08323-5.

- [12] GRAAF, M.J. de, R.J. SEVERENS, R.P. Dahiya, M.C.M. van de SANDEN a D.C. SCHRAM. Anomalous fast recombination of hydrogen plasmas involving rovibrational excitation. *Physical Review E*. 1993, roč. 48, č. 3, s. 2098-2102.  
DOI: 10.1103/PhysRevE.48.2098
- [13] GRAAF, M.J. de, R. SEVERENS, M.J.F. van de SANDE, M.C.M. van de SANDEN, D.C. SCHRAM, H.J.M. MEIJERS a H. KARS. Hydrogen atom cleaning of archeological artefacts. *Journal of Nuclear Materials*. 1993, r. 200, 4. 3, s. 380-382.  
DOI: 10.1016/0022-3115(93)90313-n.
- [14] SAETTONI, E A O, J A S da MATTA, W ALVA, J F O CHUBACI, M C A FANTINI, R M O GALVAO, P KIYOHARA a M H TABACNIKS. Plasma cleaning and analysis of archeological artefacts from Sipán. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2003, roč. 36, č. 7, s. 842-848. DOI: 10.1088/0022-3727/36/7/313.
- [15] ZAJÍČKOVÁ, Lenka, Miloš KLÍMA a Jan JANČA. Temperature measurements of different materials in various plasma conditions. *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte*, 1997, roč. 54, s. 29-30.
- [16] KLÍMA, M., M. PTÁČKOVÁ, M. SOUDNÝ a V. RUSNÁK. *Proc. of Symposium of conservation and restoration of the national cultural heritage*, Metodický list , *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře*, Luhačovice 1994, s. 81-118.
- [17] PERLÍK, Dušan. Využití plazmochemického ošetření sbírkových předmětů ve Střeďočeském muzeu v Roztokách u Prahy. In: *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře [odpovědný redaktor Naďa Urbánková]*. Brno: Technické muzeum, 1997, s. 65-69. ISSN 1212-2742.
- [18] PERLÍK, Dušan. Vliv plazmy na metalografii a deionizaci železných archeologických nálezů. In: *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře [odpovědný redaktor Pavla Stöhrová]*. Brno: Technické muzeum, 2001, s. 89-95. ISBN 80-86413-01-2, ISSN 1212-2742.
- [19] GROSSMANNOVÁ, Hana a Martin ČERNÝ. *Plazmová pec*. Brno, 2014. Technický popis zařízení. Technické muzeum.
- [20] KLÍMA, Miloš, Jan JANČA, Vratislav KAPIČKA, Pavel SLAVÍČEK a Petr SAUL. *The method of making a physically and chemically active environment by means of a plasma jet and the related plasma jet*. 2005. Patent. Číslo: EP 1077021. Vydavatel: Evropský patentový úřad. Místo vydání: Mnichov, Německo. Název vlastníka: Masarykova univerzita. Datum registrace: 7. 5. 1999. Datum přijetí: 27. 7. 2005.  
US patent 6.525.481  
[http://www.ceplant.cz/research/equipment/plasma\\_generators/plasma\\_pencil/](http://www.ceplant.cz/research/equipment/plasma_generators/plasma_pencil/)
- [21] KLÍMA, Miloš. Nová metoda konzervace archeologických a historických předmětů pomocí plazmové tužky a jiné plazmochemické konzervační postupy. In: *Sborník z konzervátorského a restaurátorského semináře [odpovědný redaktor Naďa Urbánková]*. Brno: Technické muzeum, 1997, s. 58-63. ISSN 1212-2742.

## 8 Seznam publikací kolektivu autorů, které metodice předcházely

### ČASOPISY

GROSSMANNOVÁ, H.; MAZÍK, M.; KRČMA, F. Plazmochemické ošetření kovových archeologických artefaktů - specifikace parametrů technologického procesu. *Fórum pro konzervátory a restaurátory*, 2015, roč. 2015, č. 1, s. 61-65. ISSN: 1805- 0050.

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; JANOVA, D.; KRČMA, F. Application of Low-temperature Low-pressure Hydrogen Plasma: Treatment of Artificially Prepared Corrosion Layers. *Open Chemistry*, 2015, roč. 13, č. 1, s. 362-368. ISSN: 2391- 5420.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; KUJAWA, A. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low-Temperature Hydrogen RF Plasma. *Romanian Reports on Physics*, 2015, roč. 67, č. 2, s. 586-599. ISSN: 1841- 8759.

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

MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; MIKA, F. Effect of Plasma Treatment on Corrosion Layers of Bronze. *Plasma Physics and Technology*, 2014, roč. 1, č. 3, s. 130-132. ISSN: 2336- 2626.

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.

RAŠKOVÁ, Z.; KRČMA, F. Plasmachemical Reduction for the Conservation of Archaeological Artefacts. *Publications of the Astronomical Observatory of Belgrade*. 2007. 82(1). p. 159 - 170. ISSN 0373-3742.

RAŠKOVÁ, Z., KRČMA, F., KLÍMA, M., KOUSAL, J. Characterization of Plasmachemical Treatment of Archaeological Artifacts. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2002. 52(E). p. E927 (6 p.). ISSN 0011-4626.

RAŠKOVÁ, Z., KRČMA, F., KLÍMA, M., KOUSAL, J. Spectroscopy of Low Pressure Discharges Used for Plasmachemical Treatment of Archaeological Artifacts. *Chemické listy*. 2002. 96(S). p. S101 (3 p.). ISSN 0009-2770.

## SBORNÍKY Z KONFERENCÍ

GROSSMANNOVÁ, H.; KRČMA, F. Plasma Chemical Treatment for Metal Artefacts: Conservation Approach. *Proceedings of 22nd International Symposium on Plasma Chemistry*. Antwerpen: UPAC, 2015. s. PIII-6- 211 (PIII-6-214 s.).

GROSSMANNOVÁ, H.; KRČMA, F. Low Pressure Plasma Chemical Treatment for Metal Artefacts – Conservation Approach. In 20th Symposium on Application of Plasma Processes & COST TD1208 Workshop on Application of Gaseous Plasma with Liquids – Book of Contributed Papers. Bratislava: Spoločnosť pre výzkum plazmy, 2015. s. 240-244. ISBN: 978-80-8147-027- 1.

MAZÁNKOVÁ, V.; ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; BRABLEC, A. Study of hydrogen/ argon RF plasma used for brass corrosion removal. *Proceeding of ICPIG 32*. Iashi: University of Iashi, 2015. s. PP.47- 1 (PP.47-4 s.).

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. *6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Full Texts*. Padova: Padova University, 2015. s. P-29- 1 (P-29-8 s.).

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; JANOVA, D. Application of argon-hydrogen plasma as a tool for the corrosion layers removal. *Proceedings of EUROCORR 2015*. Graz: Graz University, 2015. s. 18/521- 1 (18/528-8 s.)

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

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

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

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

SÁZAVSKÁ, V.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M. Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron. In *Proceedings of EUROCORR 2013*. Estoril. 2013. p. 1 - 5.

MAZÁNKOVÁ, V.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F. Effect of Plasmachemical Treatment on Corrosion Layers of Iron. In *Proceedings of ICPIG XXXI*. Granada. 2013. p. PS3-091 (4 p.)



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

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. p. 245 - 248. ISBN 978-80-8147-004-2.

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

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

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.

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

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.

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.

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.

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*. xx. Sofia: St. Kliment Ochridsky University, 2010. s. 39-42. ISBN: 978-954-9401-41- 7.

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.

## ABSTRAKTY VE SBORNÍCÍCH

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

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; KRČMA, F. Plasma Chemical Reduction of Model Corrosion Brass Layer Prepared in Soil. *6th Central European Symposium on Plasma Chemistry: Scientific Program & Book of Abstracts*. Padova: Padova University, 2015. s. 94-94. ISBN: 978-88-6938-045- 7.

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

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

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

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

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

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

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

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; KRČMA, F. Reduction of Brass Corrosion Layers Using Hydrogen Plasma: Effects of Various Mean Powers of Plasma

Discharge. *Studentská konference Chemie je život – Sborník abstraktů*. Brno: FCH VUT, 2012. s. 122-122. ISBN: 978-80-214-4545- 8.

PROCHÁZKA, M.; SÁZAVSKÁ, V.; PŘIKRYL, R.; BALAŠTÍKOVÁ, R.; FOJTÍKOVÁ, P.; KRČMA, F. Plasma Treatment of Metallic Artefacts. *ICOPS 39 – Book of Abstracts*. Edinburg: 2012. s. 1 (1 s.).

FOJTÍKOVÁ, P.; SÁZAVSKÁ, V.; MIKA, F.; KRČMA, F. Effect of Hydrogen Plasma on Model Corrosion Layers of Bronze. *5 IWSSPP – Book of Abstracts*. Sofia: 2012. s. 1 (1 s.).

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.).

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

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.)

## ZÁVĚREČNÁ PRÁCE

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

KUJAWA, A. *Plazmochemická redukce korozních vrstev na měděných předmětech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 73 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Věra Mazánková, Ph.D.

FOJTÍKOVÁ, P. *Redukce korozních vrstev na bronzu pomocí vodíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

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

SÁZAVSKÁ, V. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na železe*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

ŠIMŠOVÁ, T. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na mědi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 57 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

ZEMÁNEK, N. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 100 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

CIHLÁŘ, M. *Diagnostika plazmatu při redukci korozních vrstev mědi*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. 64 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

RAŠKOVÁ, Z. *Optická emisní spektroskopie plazmochemické konzervace archeologických nálezů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2001. 83 s. Vedoucí diplomové práce RNDr. František Krčma, Ph.D.

KUJAWA, A. *Odstraňování korozních vrstev v nízkotlakém plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 41 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

FOJTÍKOVÁ, P. *Studium plazmochemické redukce korozních vrstev na bronzu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 36 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.

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

## 9 Přílohy

### 9.1 Protokol plazmatem ošetřovaného předmětu

Název předmětu	
Materiál předmětu	
Identifikační číslo předmětu	
Průběh ošetření	
Datum ošetření	
Složení plynů (průtok) H <sub>2</sub> /Ar	
Výkon	
Střída	
Maximální teplota během ošetření	
Doba ošetření	
Předmět ošetřoval(i)	
Rozměry předmětu	
Hmotnost předmětu před ošetřením/po ošetření/po odstranění korozních produktů	
Neobvyklosti během ošetření	

## 9.2 Vybrané výsledky získané během plazmochemického ošetření modelových vzorků

V této části jsou shrnuty nejdůležitější výsledky dosažené při detailním studiu odbourávání laboratorně vytvořených vrstev korozních produktů na základních materiálech (železo, měď, bronz a mosaz), z nichž jsou zhotoveny předměty nalézané při archeologických výzkumech.

### Vliv střídavy výboje na odstraňování vrstev korozních produktů a zahřívání předmětů

V těchto studiích bylo využito modelových vzorků, na nichž byly připraveny současně identické korozní vrstvy. Jednotlivé vzorky pak byly podrobeny ošetření v plazmatu za různého dodávaného výkonu a za použití různé střídavy výboje. Následující tabulky shrnují výsledky získané pro základní čtyři materiály. V tabulkách je vždy uvedena maximální teplota vzorku během ošetření a barevně je odlišeno, jak probíhala degradace vrstev korozních produktů. Žlutou barvou jsou označeny podmínky, při nichž dochází jen k malému nebo zanedbatelnému odbourání vrstev korozních produktů, na druhou stranu je vidět, že ve všech těchto případech byla teplota velmi nízká. V případě červeného podbarvení byla pozorována dobrá degradace korozních produktů, ale dosažená teplota byla příliš vysoká, a tedy neakceptovatelná. Zelenou barvou jsou pak vyznačeny podmínky, kdy docházelo k celkem dobré redukci vrstev korozních produktů a ani maximální teplota během procesu nepřesáhla akceptovatelnou hodnotu.

Tab. P2-1: Maximální teploty vzorků (°C) železa, jejichž korozní vrstvy byly připravené v atmosférách kyselin (sírová, dusičná, chlorovodíková) [P2-1]

Výkon	Střída			
	25 %	50 %	75 %	100 %
100 W	55	85	105	130
200 W	75	105	130	150
300 W	90	115	140	180
400 W	105	130	145	195

Tab. P2-2: Maximální teploty vzorků (°C) mědi, jejichž korozní vrstvy byly připravené v atmosférách kyselin (sírová, dusičná) [P2-2]

Korozní prostředí	Výkon	Střída			
		25 %	50 %	75 %	100 %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	300 W	58	95	124	185
	400 W	85	-	-	-
HNO <sub>3</sub>	300 W	104	-	155	169

Tab. P2-3: Maximální teploty vzorků (°C) bronzu, jejichž korozní vrstvy byly připravené v atmosféře kyseliny sírové [P2-3]

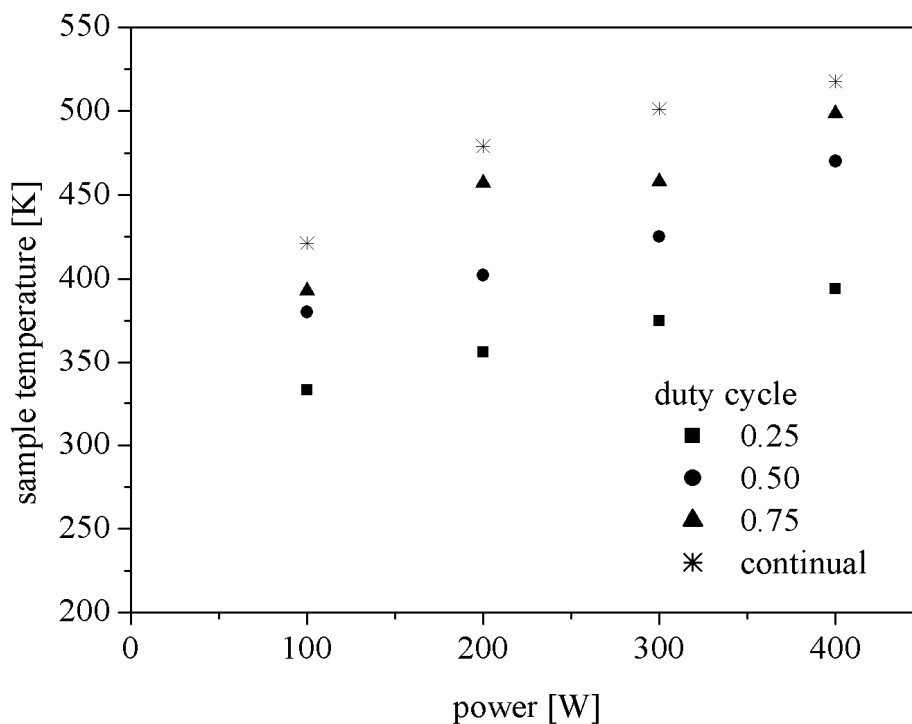
Výkon	Střída				
		25 %	50 %	75 %	100 %
50 W		40	58	76	90
100 W		56	71	101	136
200 W		67	96	115	146
300 W		68	102	129	148

Tab. P2-4: Maximální teploty vzorků (°C) bronzu, jejichž korozní vrstvy byly připravené v atmosféře kyseliny chlorovodíkové [P2-3]

Výkon	Střída			
		50 %	75 %	100 %
50 W		59	74	86
100 W		90	106	134
200 W		113	141	164
300 W		123	151	185

Tab. P2-5: Maximální teploty vzorků (°C) mosazi, jejichž korozní vrstvy byly připravené v atmosféře amoniaku [P2-4]

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

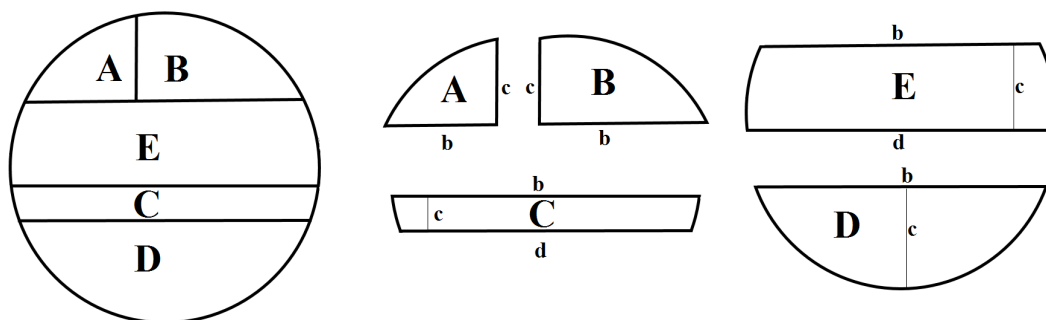


Obr. P2-1: Závislost maximální teploty ošetřovaného modelového vzorku mosazi na výkonu a střídě (duty cycle).

Obrázek P2-1 jasně dokumentuje skutečnost, že při stejné střední hodnotě výkonu je zahřívání ošetřovaného předmětu nižší, pokud se použije vyšší dodávaný výkon v pulzním režimu, ideálně s malou hodnotou střídí.

### Vliv rozměrů ošetřovaného předmětu na jeho zahřívání

V další sérii studií byla sledována závislost teploty na velikosti vzorku během plazmochemického ošetření. K měření byly použity nezkorodované kovy v podobě různě dlouhých kusů pásovin (šířka 50 mm, tloušťka 5 mm). Druhá série pak obsahovala tělesa vzniklá rozřezáním válcové tyče, jak je ukázáno na obrázku P2-2. Ve všech případech byl k měření teploty během ošetření umístěn termočlánek dovnitř vzorku do otvoru o průměru 1 mm a hloubce 5 mm.



Obrázek P2-2: Schéma rozřezaného válce, vzorků A, B, C, D, E.



Tab. P2-6: Rozměry testovacích objemových těles použitých pro tuto studii

Název vzorku	Rozměry vzorku (mm)			
	a	b	c	d
A	10,0	17,7	11,9	-
B	10,0	32,1	12,3	-
C	10,0	60,6	7,7	62,7
D	10,0	59,1	21,3	-
E	10,0	52,3	17,9	62,9
F	9,0	63,0	-	-
G	25,0	63,0	-	-
H	39,0	63,0	-	-

Všechny vzorky byly ošetřovány v čistě vodíkovém plazmatu při výkonu 300 W v kontinuálním režimu. Výsledky jsou v tabulkách P2-7 a P2-8. V případě bronzu se nepodařilo zajistit pásoviny, a proto jsou v tabulce P2-9 uvedeny jen výsledky pro objemové předměty. Výsledky získané pro mosaz jsou pak shrnuty v tabulkách P2-10 a P2-11.

Tab. P2-7: Závislost teploty pro různé hmotnosti vzorků z rozřezaného měděného válce

vzorek	A	B	C	D	E	F	G	H
Hmotnost vzorku [g]	11	18	51	101	65	272	631	1014
Maximální teplota [°C]	181	178	173	183	176	198	200	212

Tab. P2-8: Závislost teploty na různé hmotnosti měděných pásků

Délka pásku [cm]	1	2	4	8	16
Hmotnost vzorku [g]	5	10	21	43	85
Maximální teplota [°C]	168	170	175	135	147

Tab. P2-9: Závislost teploty pro různé hmotnosti vzorků z rozřezaného bronzového válce

vzorek	A	B	C	D	E	F	G	H
Hmotnost vzorku [g]	10	19	49	104	87	288	721	1120
Maximální teplota [°C]	149	142	147	150	146	158	159	159

Tab. P2-10: Závislost teploty pro různé hmotnosti vzorků z rozřezaného mosazného válce

vzorek	A	B	C	D	E	F	G	H
Hmotnost vzorku [g]	11	27	40	78	90	293	535	1046
Maximální teplota [°C]	150	147	158	176	179	190	191	207

Tab. P2-11: Závislost teploty na různé hmotnosti mosazných pásků

Délka pásku [cm]	1	2	4	8	16
Hmotnost vzorku [g]	5	10	20	40	79
Maximální teplota [°C]	168	167	172	182	198

Výše uvedené výsledky ukazují, že maximální teplota dosažená během plazmochemického ošetření je silně závislá na použitém materiálu i rozměrech a tvaru ošetřovaného předmětu. Proto je nezbytné k těmto skutečnostem přihlížet při ošetřování jednotlivých předmětů a v případě současného ošetřování více předmětů je třeba dodržovat body metodiky věnované měření teploty.

Vliv inkrustace na zahřívání modelových vzorků je detailně popsán v práci [P2-5], která je součástí přílohy číslo 6.

## Reference

- P2-1 SÁZAVSKÁ, Věra. *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.
- P2-2 KUJAWA, Adam. *Odstraňování korozních vrstev v nízkotlakém plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 41 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- P2-3 FOJTÍKOVÁ, Petra. *Redukce korozních vrstev na bronzu pomocí vodíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 52 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- P2-4 ŘÁDKOVÁ, Lucie. *Redukce korozních vrstev na mosazi pomocí vodíkového plazmatu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 72 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. František Krčma, Ph.D.
- P2-5 ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; KUJAWA, A. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low-Temperature Hydrogen RF Plasma. *Romanian Reports on Physics*, 2015, roč. 67, č. 2, s. 586-599.

## **Vliv celkového dodávaného výkonu a průtoku pracovního plynu na homogenitu plazmatu ve velkém zařízení v Technickém muzeu**

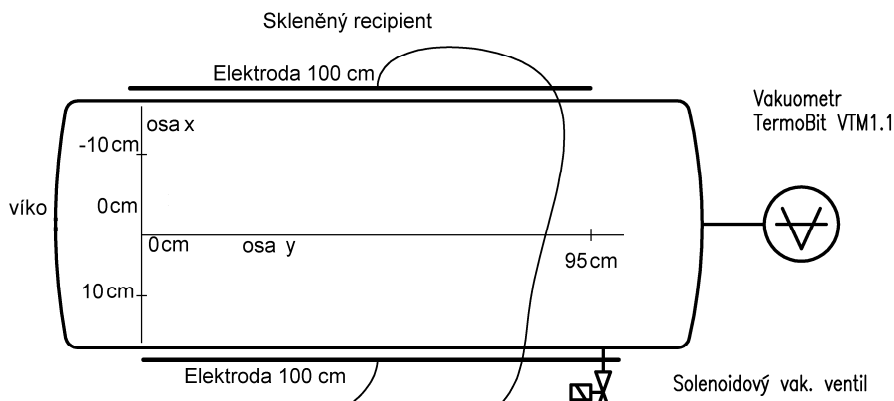
Důležitým parametrem procesu je prověřit stabilitu a intenzitu plazmatu v rozsahu poměru koncentrací pracovního plynu vodík/argon v závislosti na výkonu jak v kontinuálním tak i v pulsním režimu (výkon 100 – 800 W, krok 100 W). Celkový pracovní průtok plynu je nastaven pro aparaturu z důvodu udržování hodnoty tlaku (70 Pa) na 400 ml/min. Bylo realizováno 5 sérií měření.

	<b>Složení pracovního plynu</b>	<b>Rozsah výkonu</b>
<b>1</b>	100 ml vodíku + 300 ml argonu	Kontinuál 150 - 800 W, odražený výkon 1 - 23 W
<b>2</b>	200 ml vodíku + 200 ml argonu	Kontinuál 120 - 800 W, odražený výkon 1 - 25 W
<b>3</b>	300 ml vodíku + 100 ml argonu	Kontinuál 100 - 800 W, odražený výkon 1 - 25 W
<b>4</b>	400 ml vodíku + 0 ml argonu	Kontinuál 105 - 800 W, odražený výkon 1 - 25 W
<b>5</b>	400 ml vodíku + 0 ml argonu	Puls 105 - 800 W, odražený výkon 1 - 123 W

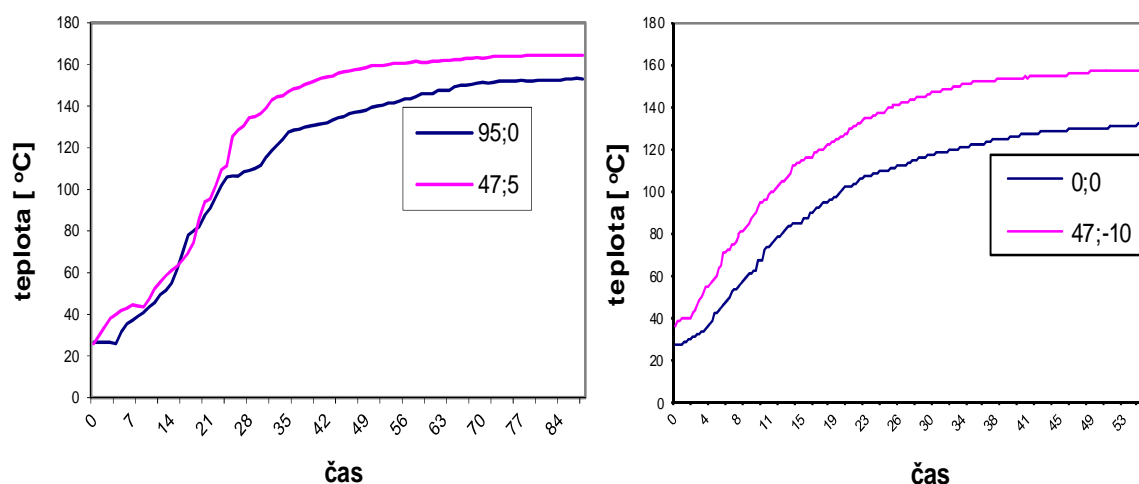
V rozsahu aplikovaného výkonu 100 a 200 W bylo při všech sériích plazma poměrně nestabilní. V případě nižšího obsahu vodíku v pracovním plynu pak výboj silně pulsoval, při průtoku čistého vodíku pak v této oblasti výkonu dokonce zhasínal. Dalším sledovaným faktorem byla homogenita plazmatu v objemu reaktoru. Od výkonu 300 W je plazma vizuálně homogennější v celé délce mezi elektrodami než při nižších výkonech. Stabilní režim v kontinuálním výkonu tedy dosahujeme po vizuálním vyhodnocení při hodnotách od 300 do 800 W. Celkově lze konstatovat, že homogenitu plazmatu pozitivně ovlivňuje přítomnost argonu.

## **Energetická homogenita plazmatu – teplota objemnějších předmětů v průběhu ošetření na velkoobjemovém zařízení v Technickém muzeu**

Homogenita generovaného plazmatu je důležitým parametrem pro kvalitní ošetření objemného množství archeologických vzorků. Stanovení homogenity interakce plazmatu s ošetřovanými předměty bylo provedeno realizací opakovaných experimentů měření teploty vzorku s nestejnou polohou vzorků (pro lepší kontakt čisté kovové vzorky) na podložkách v aparatuře. I když je délka skleněného recipientu 1,5 m, je vizuálně patrné, že plazma je nejzářivější v úzké oblasti vymezené prostorem mezi vnějšími měděnými elektrodami. Je tedy poměrně důležitým úkolem prostudovat intenzitu a účinnost plazmatu v celém recipientu, neboť je zde přímá souvislost s plánovaným využitím aparatury pro konzervování větších a objemnějších předmětů. Jako sledovanou oblast objemu recipientu jsme vybrali ve směru osy  $y$  úsek, ve kterém se překrývají obě elektrody (délka 95 cm, viz obr. P2-3). Ve směru osy  $x$  je pak jediným omezením stěna recipientu. V současném uspořádání systém umožňuje umístit předměty pouze do středu aparatury (ve vertikálním směru) na skleněnou podložku.



Obr P2-3: Skleněný recipient (pohled shora) a umístění vzorků pro studium homogenity jejich zahřívání



Obr. P2-4: Porovnání časového vývoje teploty modelových vzorků umístěných do různých částí reaktoru během ošetření v plazmatu

Měření potvrdilo vizuální pozorování. Nárůst teploty vzorku je pomalejší a konstantní teplota vzorku po 1 – 1,5 h provozu zařízení je nižší v případě umístění vzorků do okrajových částí skleněného reaktoru (bod 0;0 a 95;0). Rozdíl hodnot v případě posunu vzorku po ose  $x$  byl minimální. Série těchto měření byla opakována pro ověření získaných výsledků. Obdobné experimenty byly provedeny i s reálnými vzorky, a hodnota maximální dosažené teploty byla sledována i při všech ostatních zkouškách.

Lze tedy shrnout, že i když dochází k nerovnoměrnému prohřívání opracovávaných vzorků – nejen z důvodu polohy vzorku, ale i z důvodu typu vzorku (čistý kov, korodovaný vzorek), rozdíl není nikterak zásadní pro funkčnost a aplikovatelnost zařízení. Měření teploty, v případě, že je ošetřováno souběžně více vzorků a není k dispozici vícekanálové měření teploty, je třeba umístit vždy do blízkosti středu reaktoru, aby nebyly přesaženy maximální bezpečné teploty během ošetření.

## Aplikace vodíkového plazmatu pro ošetření originálu historické mince

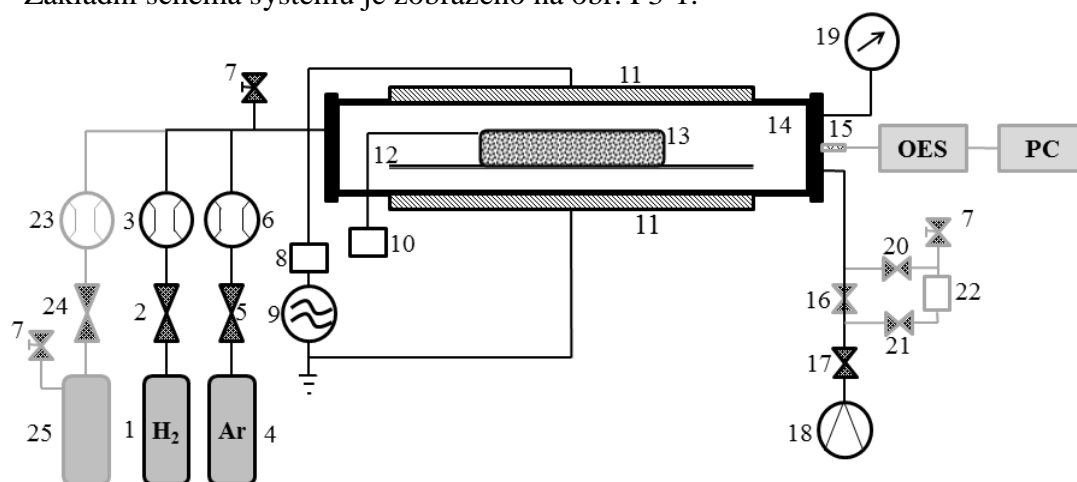
Následující čtveřice obrázků ukazuje aplikaci plazmatu na historickou minci – Rakousko-Uherský krejcar, nalezený na zahradě jednoho z autorů metodiky. K ošetření v plazmatu byl použit optimalizovaný postup se zachováním teploty do 130 °C. Z obrázků je jasně patrné, že lze zachovat i vrstvu ušlechtilé patiny. Její narušení na vyvýšených místech reliéfu ražby není v důsledku plazmochemického ošetření, ale je způsobeno následným dočišťováním povrchu netkanou textilií.



### 9.3 Optimalizovaná konstrukce zařízení pro aplikaci plazmatu

Ačkoli bylo v minulosti odzkoušeno několik konstrukcí plazmochemických aparatur pro redukci vrstev korozních produktů na kovových archeologických nálezech (viz předchozí část), naprostá většina současných zařízení vychází ze základního konceptu navrženého prof. Vepřkem. Na základě dlouhodobých zkušeností a detailnější znalosti procesů, k nimž během plazmochemického ošetření dochází, je ale vhodné realizovat zařízení podle konceptu představeného níže, přičemž část doplňků není k provozu nezbytná, ale je vhodné je do systému implementovat. Detailní popis dvou v současnosti v ČR provozovaných aparatur s jednotlivými použitými komponentami je uveden v Přílohách 4 a 5.

Základní schéma systému je zobrazeno na obr. P3-1.



Obrázek P3-1: Základní schéma zařízení pro plazmochemické ošetření archeologických nálezů. Šedě jsou uvedeny volitelné součásti zařízení, které významně zlepšují užitnou hodnotu zařízení.

1 – tlaková láhev s vodíkem; 2 – uzavírací ventil (ON/OFF); 3 – regulátor hmotnostního průtoku; 4 – tlaková láhev s argonem; 5 – uzavírací ventil (ON/OFF); 6 – regulátor hmotnostního průtoku; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – automatický přizpůsobovací člen; 9 – RF generátor; 10 – systém pro měření teploty; 11 – měděné elektrody; 12 – skleněný rošt; 13 – ošetřovaný předmět; 14 – válcový reaktor z křemenného skla; 15 – křemenný optický kabel; OES – optický emisní spektrometr; 16, 17 – kulové ventily; 18 – rotační olejová vývěva; 19 – tlaková měrka; 20, 21 – kulové ventily; 22 – vymrazovačka s hliníkovými šponami; 23 – regulátor hmotnostního průtoku; 24 – uzavírací ventil (ON/OFF); 25 – nádoba s absorbérem vlhkosti nebo tlaková nádoba s inertním plynem, popř. se suchým vzduchem

#### 9.3.1 Plazmochemický reaktor

Jádrem celého systému je vlastní plazmochemický reaktor, který je zhotovený z tvrdého skla (křemen, Pyrex, SIMAX), přičemž rozměry reaktoru mohou být od 10 do 40 cm v průměru při délce zpravidla 80–200 cm. Rozměry reaktoru určují, jak velké předměty nebo kolik předmětů může být ošetřováno současně. Reaktor je vybaven dvojicí kovových přírub (hliník nebo nerezová ocel), z nichž nejméně jedna je snadno demontovatelná a slouží

k vkládání ošetřovaných předmětů. Na jedné straně reaktoru je vstup plynů, na druhé pak výstup do čerpacího systému, celý systém je tedy provozovaný v průtokovém režimu. Z vnější strany reaktoru je na stěně válcového reaktoru umístěna dvojice kovových elektrod (s ohledem na zpracovatelnost a elektrické parametry ideálně zhotovených z mědi), které mohou, ale nemusí být chlazené. Elektrody jsou zpravidla instalovány podélně a jejich vzdálenost od přírub činí minimálně 5 cm, stejně tak, jako vzdálenost mezi oběma elektrodami. Fixace elektrod k reaktoru je obvykle řešena minerální (např. skelnou) nití, aby byl zajištěn kvalitní přitlak elektrod ke stěnám reaktoru. Uvnitř reaktoru bývá buď rošt z nevodivého materiálu (sklo, keramika), a nebo systém ze stejného materiálu pro zavěšení předmětů. Předměty jsou umísťovány pouze do prostoru vymezeného elektrodami, nikoli mimo něj (viz dále).

Na předměty lze principiálně přikládat i kladné nebo záporné předpětí v rozmezí  $\pm 600$  V, kterým lze regulovat energii a hustotou iontů dopadajících na povrch ošetřovaného předmětu. Pro jeho aplikaci je nutné zajistit vysokonapěťovou průchodka do reaktoru a dále kvalitní vodivý kontakt s předmětem, což je ale v případě předmětů pokrytých vrstvou korozních produktů (zpravidla ještě s inkrustacemi), jen obtížně realizovatelné. Lze ale předmět obalit do vodivé síťky, která je na předpětí připojena. Na základě zkušeností s aplikací předpětí se ale tato možnost nejeví jako v běžné praxi použitelná s ohledem na technickou náročnost (další regulovatelný zdroj napětí, průchodka, manipulace s předmětem) a poměrně malý vliv na vlastní proces.

### 9.3.2 Plynové hospodářství

Celý proces je realizován v plazmatu generovaném v plynné směsi na bázi vodíku. V malých laboratorních aparaturách je zpravidla možné využít čistý vodík (technická čistota 99,9%, označení 3.0) nebo jeho směs s argonem (opět postačuje technická čistota 99,99%, označení 4.0), optimální poměr vodíku a argonu je v rozmezí 40 – 60%. Využití plynné směsi je nutné v případě velkých aparatur z důvodu stability výboje při nižších energiích plazmatu potřebných pro udržení dostatečně nízké teploty ošetřovaných předmětů (viz dále). Plyny lze do systému dávkovat buď odděleně (každý plyn má svoji samostatnou dávkovací větev), a nebo je možné použít komerční směs obou plynů. Dávkování plynů je řešeno obvykle regulátorem (regulátory v případě odděleného dávkování plynů) hmotnostního průtoku, který zajišťuje stabilitu průtoku během celého procesu a lze jej navíc ovládat i z řídicího softwaru (pokud je k zařízení vyvinut), nebo lze použít manuální dávkovací jehlový ventil doplněný měřičem průtoku (např. plováčkovým rotametrem). V obou případech je s ohledem na bezpečnost zařízení naprosto nezbytné před jednotku regulující průtok zařadit elektromagnetický ventil typu on/off, který je bez přivedeného napětí uzavřen. V případě výpadku elektrické energie tak nemůže dojít k úniku vodíku do zařízení se všemi potenciálními následky (až po možnost výbuchu).

Velikost celkového průtoku plynů se pohybuje v rozmezí od 50 ml/min u malých zařízení do 1 litru/min u velkých zařízení, podle toho je třeba volit rozsahy použitých komponent.

Tlaková láhev s plynnou směsí nebo tlakové lahve s oddělenými plyny musí být opatřeny standardními pro dané plyny certifikovanými redukčními ventily. Vlastní tlakové lahve musí být umístěny v souladu s aktuálně platnými bezpečnostními předpisy, ideálně ve vnějším

prostředí mimo budovu nebo v odvětrávané bezpečnostní skříni. Propojení vysokotlaké části (mezi tlakovou lahví po regulátor hmotnostního průtoku nebo dávkovací ventil) musí být provedeno v nerezových trubkách, k jejichž spojování lze použít kompresní šroubení (Swagelock, Let-lock). Těsnost potrubí je vhodné nejméně jednou za 6 měsíců prověřit. Samostatný přívod musí být realizován pro zavzdušnění aparatury po ukončení plazmochemického ošetření. V tomto případě u malých aparatur postačuje jednoduchý ručně ovládaný zavzdušňovací ventil, u větších zařízení pak elektromagnetický ventil s plynulou regulací. K zavzdušnění aparatury je možné použít vzduch, který je ale vhodné předem zbavit vlhkosti např., průchodem přes molekulární síto (to je třeba v souladu s pokyny výrobce pravidelně regenerovat) nebo inertní plyn (dusík, argon) z tlakové lahve (v tomto případě je opět nezbytné dodržovat všechna pravidla pro nakládání se stlačenými plyny v ocelových lahvích).

### 9.3.3 Čerpací systém

K čerpání systému je postačující dvoustupňová rotační olejová vývěva, případně lze využít suchou vývěvu s obdobnou čerpací rychlostí a mezním tlakem v úrovni pod 1 Pa. Je-li předpokládána práce s čistým vodíkem, je nezbytné používat rychloběžnou rotační olejovou vývěvu, při práci se směsí vodík-argon lze použít i vývěvu pomaloběžnou. Čerpací rychlost vývěvy pro malé laboratorní aparatury postačuje 5–10 m<sup>3</sup>/hod, pro větší zařízení (objem reaktoru 50–200 litrů) pak 10–20 m<sup>3</sup>/hod, v případě velkých aparatur (objem reaktoru přes 20 litrů) pak minimálně 30 m<sup>3</sup>/hod. Připojení vývěvy k vlastnímu reaktoru je třeba řešit jako co nejkratší a o co největší světlosti, pro malé aparatury je minimální doporučená světlost připojovacího potrubí 25 mm, u velkých aparatur pak minimálně 40 mm). Potrubí je možné realizovat buď v nerez, a nebo lze využít speciálních plastových vakuových hadic. U nich je ale třeba nejméně jednou ročně provést revizi a test těsnosti.

Pro čerpání vodíku je pak ještě nutné zajistit do vývěvy přívod vzduchu nebo jiného plynu (např. přes tzv. gas balast), protože čistý vodík se v oleji ve vývěvě rozpouští a po jisté nedefinovatelné době výrazně snižuje čerpací rychlost vývěvy (to má za následek špatně kontrolovatelný nežádoucí nárůst tlaku v reaktoru). Při použití libovolné vývěvy je třeba dbát na základní pravidla údržby a servisu vývěvy definovaná výrobcem, zejména pak u olejových vývěv na pravidelnou výměnu oleje. Po ukončení procesu je nezbytné nechat vývěvu dostatečně propláchnout. Průplach lze snadno realizovat otevřením gas balastu přímo na vývěvě, případně lze před vývěvu připojit další přívod plynu, který nemusí být regulovatelný, ale mělo by jím procházet 0,5–1 l/min (lze jej tedy řešit kapilárou vhodného průměru a délky).

Výstup olejových vývěv musí být doplněn o lapač par a finálně musí být zaústěn do vnějšího prostředí, protože jinak by při práci s vodíkem mohlo docházet k hromadění vodíku v uzavřeném prostoru, což by mohlo při dlouhodobějším provozu vést k vytvoření výbušné směsi.

Mezi vývěvu a vlastní plazmochemický reaktor je vhodné, nikoli však nutné, zařadit regulační ventil, kterým lze upravovat tlak v reaktoru a vyrovnávat tak případně fluktuace čerpací rychlosti vývěvy. Pomocí tohoto ventilu lze také pracovat při nižším průtoku plynu za stejného tlaku v reaktoru. Stejně tak lze do čerpacího systému ideálně hned za reaktor zařadit



cyklónový lapač nečistot, protože během ošetření se z některých předmětů mohou uvolňovat makroskopické pevné částice, které by mohly poškodit další komponenty čerpacího systému (zejména vývěvu).

Během plazmochemického ošetření, jak již bylo uvedeno, vznikají molekuly vody a kyseliny chlorovodíkové, případně radikály NH a další reaktivní částice. Jejich interakce se stěnami čerpacího systému a s olejem ve vývěvě (je-li použita olejová vývěva) je silně nežádoucí, neboť zejména molekuly HCl jsou silně korozivní a voda ve vývěvě výrazně zhoršuje její čerpací schopnost. První možností je výměna zkorodované vývěvy, což se ale může prodražit, druhou možností je do čerpacího systému opět co nejbližše reaktoru umístit do boční oddělitelné větve (viz schéma na obr. P3-1) vymrazovačku naplněnou šponami z hliníku nebo jiného v HCl snadno korodujícího kovu. Vymrazovačku je třeba chladit na teplotu minimálně  $-20^{\circ}\text{C}$  buď termoelektricky, pevným  $\text{CO}_2$  a nebo kapalným dusíkem. Jejím účelem je zachycení a zreagování zejména par HCl a vody, ale i dalších reaktivních složek vzniklých při reakcích korozních produktů a součástí inkrustací s aktivním vodíkem generovaným plazmatem. Vymrazovačku je třeba začít chladit až po jejím vyčerpání, ale před iniciací výboje. Po ukončení plazmochemického ošetření předmětů je nutné vymrazovačku odstavit (uzavřít ventily na obou jejích koncích), nechat ohřát na teplotu blízkou teplotě místnosti

a následně ji otevřít do vnějšího prostředí (do odtahu, ne do laboratoře, protože může obsahovat, byť v malém množství, nežádoucí látky jako např. čpavek). Následně je možné vymrazovačku ohřát, aby se uvolnila akumulovaná voda. Kontrola stavu špon ve vymrazovačce závisí na míře využití celého zařízení a na tom, kolik a jak silně zkorodovaný předmětů bylo ošetřováno. Minimálně jednou za 6 měsíců je ale tato revize nezbytná.

#### 9.3.4 Generace plazmatu

Ke generaci plazmatu je využíváno radiofrekvenčního generátoru o povolené průmyslové frekvenci 13,54 nebo 27,2 MHz. Generátor je k aparatuře připojen přes přizpůsobovací LC člen (v anglické terminologii matching network), který buď automaticky a nebo manuálním nastavením hodnot kapacity a indukčnosti přizpůsobuje impedanci reaktoru s plazmatem impedanci na výstupu generátoru. Špatné impedanční přizpůsobení má za následek odražení části výkonu od plazmatu zpět do reaktoru. Následkem není jen neekonomický provoz, ale zejména může dojít při větších odražených výkonech k nevratnému poškození generátoru. Současné generátory jsou často vybaveny automatickým vypnutím v případě, že odražený výkon přesáhne výrobcem povolenou hodnotu. V současnosti vyráběné generátory ve spojení s automatickým přizpůsobovacím členem umožňují řízení z PC, a tedy integraci do řídicího systému celého zařízení.

Pro aplikaci na malých aparaturách do objemu cca 50 litrů stačí generátor o výkonu do 1000 W, pro velké aparatury je třeba mít generátor do 5 kW. Velké generátory navíc vyžadují vodní chlazení jak generátoru, tak přizpůsobovacího členu.

Připojení přizpůsobovacího členu ke generátoru je řešeno standardním kabelem, je vhodné, aby jeho délka byla co nejmenší. Přizpůsobovací člen by měl být v ideálním případě připojen co nejbližše k elektrodovému systému, maximální vhodná vzdálenost je 0,5 metru.

Elektrodový systém po připojení ke generátoru tvoří anténu, která vyzařuje energii nejen do plazmatu (což je požadováno), ale s ohledem na elektrodovou konfiguraci dochází i k vyzařování do okolního prostředí. Toto vyzařování může překračovat hygienické normy a často také může vést k poruchovosti dalších součástí zařízení (nefunkční PC, nefunkční regulátory průtoku, samovolné přepínání ventilů atd.). Proto je naprosto nezbytné elektrodový systém uzavřít do uzemněné Faradayovy klece, přičemž na všech stranách je třeba dodržet vzdálenost minimálně 5 cm mezi klecí a elektrodovým systémem. Průchod přívodu RF energie od přizpůsobovacího členu na elektrody je třeba řešit odpovídající průchodkou nebo jiným vhodným systémem zaručujícím kvalitní odstínění. Pro konstrukci Faradayovy klece lze s výhodou využít kovové sítě s velikostí oka max. 10 mm, přičemž nutnou podmínkou je provaření (vodivé spojení) v místech křížení drátů sítě.

Soudobé radiofrekvenční generátory umožňují práci v kontinuálním i pulzním režimu. V případě kontinuálního režimu je výkon dodáván trvale, v pulzním režimu je výkon dodáván v krátkých časových úsecích (time on) mezi nimiž je výkon nulový (time off). V případě pulzního režimu je možné měnit tzv. střidu, která je definována jako relativní (v procentech) doba, kdy je výkon dodáván. 100% tedy odpovídá kontinuální režim, který ale v pulzním režimu nastavit nelze. U pulzního režimu lze také měnit frekvenci střidy, tedy frekvenci, se kterou se opakuje zapínání a vypínání dodávaného výkonu. Běžně je užívána střida 1000 Hz.

Při aplikaci pulzního režimu výboje se často objevuje problém s impedančním přizpůsobením mezi generátorem a plazmatem, je-li využíváno automatického přizpůsobovacího členu. Situaci lze popsat tak, že přizpůsobovací člen se dostane do nestabilního stavu a trvale mění hodnoty indukčnosti i kapacit bez toho, aby se podařilo dosáhnout přizpůsobení. Tento problém lze vyřešit tak, že se zajistí přizpůsobení za daných podmínek (tedy výkonu dodávaného do plazmatu, tlaku a rozmístění ošetřovaných předmětů v reaktoru) v kontinuálním režimu a následně se automatické přizpůsobení vypne. Systém je tak impedančně přizpůsoben (byť o něco málo hůře) i za podmínek pulzního režimu výboje.

### **9.3.5 Měření fyzikálních veličin během procesu**

Během plazmochemického ošetření předmětů je třeba monitorovat celou řadu fyzikálních veličin. Řadu z nich lze využít přímo ke zpětným vazbám zajišťujícím stabilitu procesu, další veličiny pak slouží k tomu, aby proces proběhl dostatečně šetrně vůči ošetřovaným předmětům a aby byl i dostatečně efektivní.

#### **Měření tlaku**

Tlak v reaktoru sice není příliš kritickou veličinou pro vlastní ošetření, ale je třeba jej udržovat v rozmezí 40–200 Pa. Za těchto podmínek totiž dochází k optimální interakci aktivních částic generovaných v plazmatu s produkty korozních procesů na povrchu předmětů. K měření tlaku v reaktoru lze využít jakýkoli manometr pracující v rozmezí minimálně 1–1000 Pa, přičemž je třeba pamatovat na jeho pravidelnou kalibraci podle doporučení výrobce/dodavatele. Vhodné je aparaturu doplnit i manometrem nebo indikátorem tlaku okolo tlaku atmosférického, který indikuje zavzdušnění reaktoru a tedy možnost jej

otevřít. V případě elektronických tlakových měrek je možné je integrovat do řídicího systému celého zařízení. Všechny měrky je vhodné připojit těsně k reaktoru, přičemž musí být od reaktoru odděleny kovovými síťkami, aby nemohlo dojít k přímé interakci plazmatu nebo aktivních částic generovaných plazmatem s měrkou, protože by mohlo dojít ke změně jejích vlastností (neodpovídala by kalibrace), snížení životnosti měrky (např. koroze povrchu její aktivní části), případně k jejímu úplnému zničení (při chybovém stavu by mohlo dojít k přeskočení výboje přímo na měrku). Tlakové měrky je nutné pravidelně kalibrovat podle pokynů výrobců.

### **Měření teploty**

Teplota předmětu během plazmochemického ošetření je jedním z klíčových parametrů, protože při překročení jistých na materiálu závislých mezí (viz dále) může docházet k poškození předmětu nebo ke změně jeho metalografických vlastností. Z přehledu různých v minulosti použitých metod (viz část 4) se ukazuje, že byla použita celá řada metod, ovšem všechny mají své výhody i nevýhody.

V případě nejjednoduššího měření pomocí rtuťového teploměru je otázkou, co se vlastně měří, protože sklo baňky se rtuť se zahřívá jinak než povrch předmětu. Řešení pomocí obalení baňky kovovou fólií z materiálu „shodného“ s materiálem předmětu má tři úskalí. Prvním je kvalita kontaktu fólie s povrchem baňky, který zpravidla není ideální. Druhým a mnohem zásadnějším problémem je skutečnost, že předmět pokrytý silnou vrstvou korozních produktů s inkrustacemi se zahřívá silně odlišně od čistého kovu. Posledním, v porovnání s předchozími zcela minoritním problémem je skutečnost, že materiál předmětu se zpravidla liší od složení současné produkce, a tedy i chování je mírně odlišné. Mimo tyto skutečnosti je třeba respektovat fakt, že rtuťové teploměry nejsou v současnosti v EU již povolené a nelze je ani implementovat do automatického řídicího systému.

Další možností, která byla zkoušena, je použití pyrometru nebo termokamery. Nespornou výhodou obou principiálně v podstatě shodných zařízení je skutečnost, že měření probíhá zvenčí, takže není třeba řešit přenos signálu z reaktoru vyplněného plazmatem. Zásadní nevýhodou je ale skutečnost, že záření, na jehož základě je teplota stanovována, je silně ovlivněno průchodem stěnou reaktoru a vlastním plazmatem, takže nelze jasně říci, jaké je skutečná teplota povrchu předmětu. Další zásadní nevýhodou je fakt, že povrch každého předmětu má jinou emisivitu záření, která se navíc během plazmochemického ošetření může dost silně měnit. Rovněž je velmi komplikované tyto systémy měření teploty implementovat do řídicího softwaru.

V praxi je použitelná aplikace měření teploty termočlánekem. Na modelových vzorcích byly prováděny pokusy, kdy byl termočlánek umístěn přímo do kovového jádra předmětu, což je ale v případě originálních předmětů jen stěží akceptovatelné. Proto je nutné připevnit termočlánek na povrch předmětu. K tomuto účelu se osvědčil tenký nerezový drátek nebo pásek nebo minerální (např. skleněná) nit. Pro potřebné rozmezí teplot (do 200 °C) je plně vyhovující termočlánek typu K. Signál z termočláunku je třeba vyvést z reaktoru přes průchodku, následně lze měřit napětí, které odpovídá teplotě předmětu. Problémem je, že vodiče od termočláunku plní současně funkci antény a je tedy třeba hned za výstupem z reaktoru zařadit filtr, který dále propouští jen stejnosměrnou složku a střídavou (tedy i vyso-

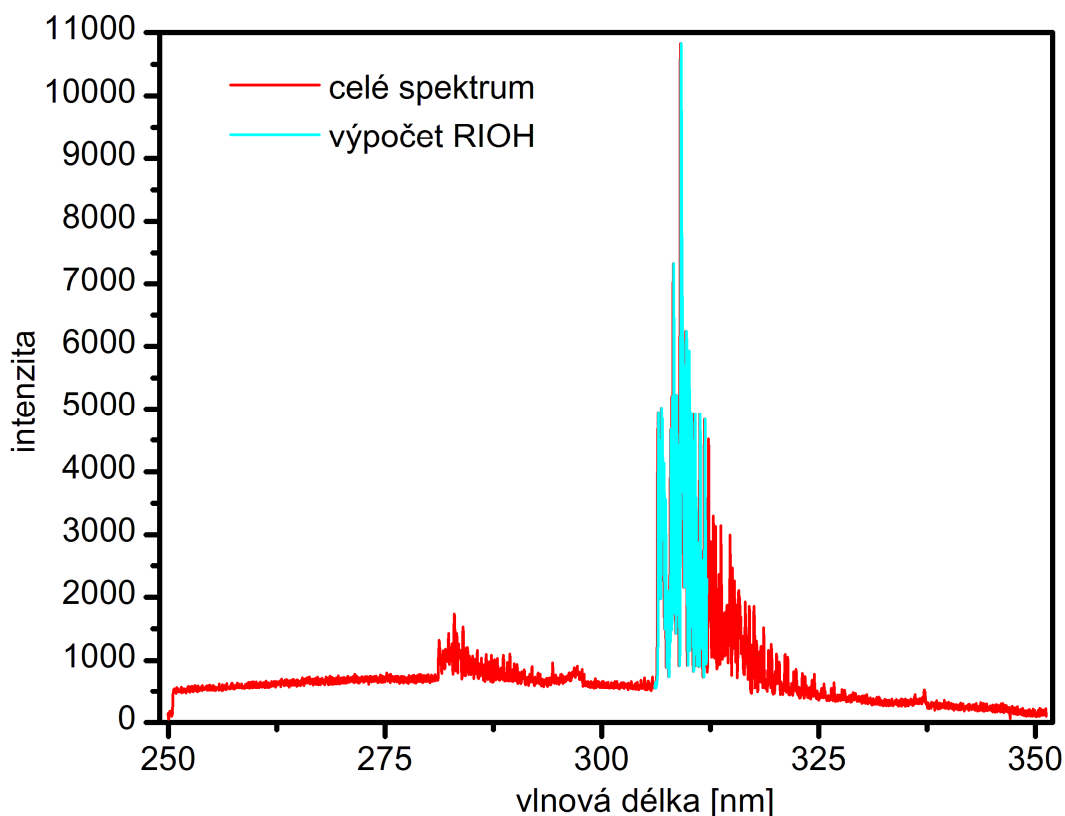
kofrekvenční) nepropustí. Praktické zkušenosti ukázaly, že i přes toto opatření termočlánek vykazuje o několik stupňů vyšší hodnoty (do 5 °C), než je realita, protože dráty termočlánek se vlivem elektromagnetické indukce mírně zahřívají. Proto je vhodné termočlánekem měřit teplotu ve chvílích, kdy je výboj vypnutý. Teplotu stačí měřit jednou za minutu, jako optimální byla nalezena varianta 55 sekund výboje, pět sekund přerušení, na jehož konci se přečte teplota. Výhodou termočlánek je nízká cena a robustnost, výstup dat lze přímo integrovat do řídicího softwaru a lze tedy programově ošetřit, aby nebyla překročena předem zvolená maximální teplota povrchu ošetřovaného předmětu.

Poslední možnost měření teploty povrchu ošetřovaného předmětu využívá speciálního systému pro měření teploty, kdy je přenos dat řešen opticky (ne vodiči jako u termočlánek). V tomto případě odpadá problém s nutností vypínání plazmatu pro korektní měření teploty, ostatní parametry jsou stejné jako u termočlánek. Zásadní nevýhodou pro použití v praxi je kromě ceny (řádově vyšší než u termočlánek) zejména značná křehkost teplotního čidla, které se umísťuje na povrch předmětu.

V případě, že je souběžně ošetřováno více předmětů různé velikosti nebo z různých materiálů, je třeba instalovat měření teploty přinejmenším na nejmenší a největší předmět zhotovený z každého materiálu. Jen tak lze zajistit nepřekročení maximální dovolené teploty během procesu ošetřování.

### **Měření optických emisních spekter**

Proces plazmochemického ošetření lze průběžně monitorovat pomocí optické emisní spektroskopie plazmatu. Interakcí aktivního vodíku (atomy, ionty, excitované molekuly) s kyslíkem obsaženým v korozních produktech vzniká OH radikál, který emituje záření s maximem ve vlnových délkách 306–312 nm (viz obr. P3-2). Radikál následně reaguje dále s atomárním vodíkem a vytváří vodu nebo reaguje s molekulami vodíku za tvorby iontů  $H_3O^+$ . Obě tyto částice jsou ze systému průběžně odčerpávány, a proto přítomnost OH radikálu, respektive jeho spektra, přímo reflektuje odbourávání korozních produktů z povrchu ošetřovaného předmětu.

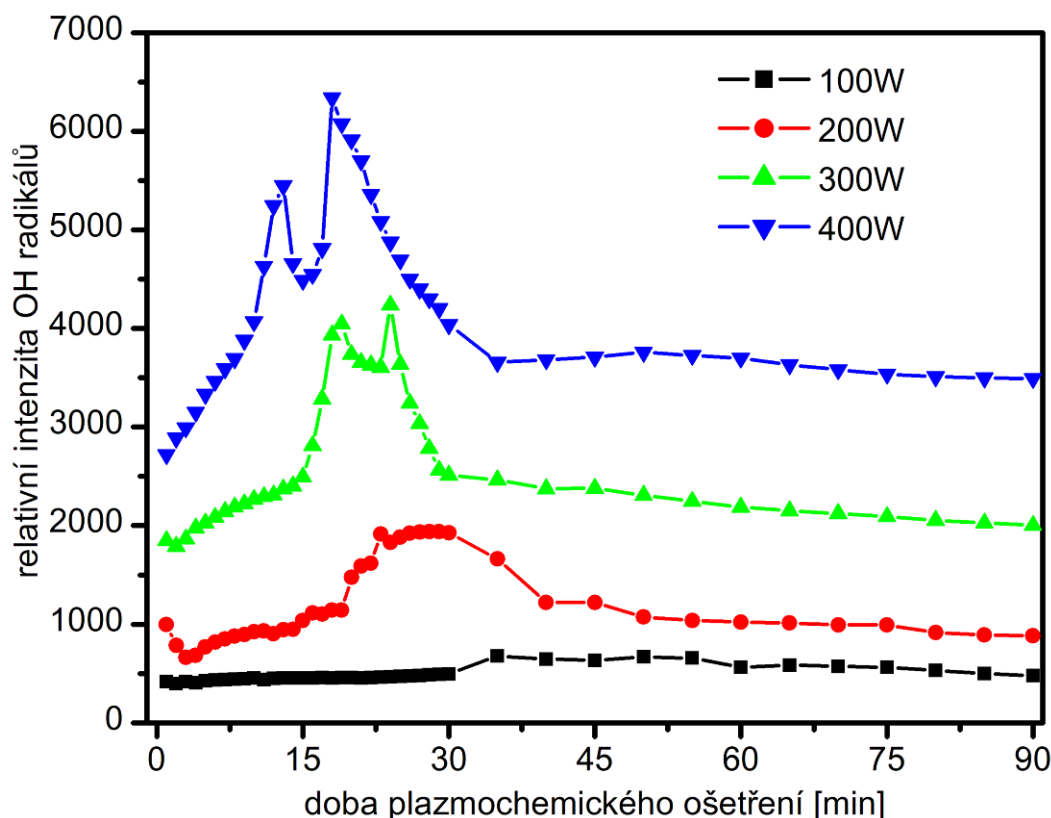


Obrázek P3-2: Ukázka spektra OH radikálu během plazmochemického ošetření předmětu. Modře je vyznačena část používaná pro monitorování plazmochemického ošetření.

Ve výše uvedeném rozsahu vlnových délek se neobjevuje při ošetřování předmětu žádné jiné záření, a proto lze integrální intenzitu ve výše uvedeném rozmezí vlnových délek využít k monitorování celého procesu.

Pro záznam spekter OH radikálu je nutný jednoduchý spektrometr s rozlišením alespoň 0,1 nm vybavený mnohakanálovým detektorem nastavený na odpovídající vlnové délky. Zařízení lze opět přímo integrovat do řídicího systému celého zařízení. Světlo do spektrometru je optimální přivádět pomocí optického vlákna nebo optického kabelu, případně lze využít soustavy zrcadel, toto řešení ale z hlediska praxe nelze doporučit. Optický kabel musí být určen pro UV oblast, tedy musí být zhotoven z křemenného skla. Optický kabel je nejvhodnější instalovat v ose nebo poblíž osy reaktoru (vždy však paralelně s osou reaktoru) ke křemennému okénku vsazenému do jedné z přírub reaktoru. V případě, že je reaktor zhotoven z křemenného skla, lze optický kabel instalovat i z boku k reaktoru.

Typický průběh integrální intenzity OH radikálu během ošetření mosazného modelového vzorku s inkrustací v kontinuálním režimu čistě vodíkového plazmatu je uveden na obrázku P3-3. Proces odbourávání korozních produktů je pomalý nebo neúčinný, pokud se intenzita záření příliš nemění. V případě, že se objevuje v závislosti maximum, lze proces považovat za ukončený (respektive nedostatečně efektivní), když intenzita klesne na desetinu svojí maximální hodnoty. Za ukončení efektivního ošetření lze také považovat situaci, kdy po poklesu intenzity záření OH radikálu zůstává intenzita zhruba konstantní po dobu nejméně 30 minut (tato situace je znázorněna na obrázku P3-3). V případě, že se maximum neobjevuje nebo je nezřetelné, má smysl plazmochemické ošetření ukončit po 90 minutách.



Obrázek P3-3: Ukázka průběhu integrální intenzity záření OH radikálu během plazmochemického ošetření předmětu s inkrustovanými vrstvami korozních produktů.

Optická emisní spektra lze také využít pro podchycení nežádoucího odcínování při ošetřování bronzových předmětů. Protože interakce mezi plazmatem a povrchem předmětu je na molekulární úrovni, dochází při dopadu iontů k lokálnímu (v úrovni do 1 nm) přehřívání povrchu, kdy může být překročena teplota tání cínu. Protože cín v kapalně fázi má poměrně vysokou tenzi par, dochází k jeho odpaření do plazmatu, kde jsou atomy excitovány a poskytují čárové spektrum. Výrazné jsou zejména čáry na vlnových délkách 300,9; 303,4; 317,5 a 326,2 nm. V případě, že se tyto čáry ve spektru objeví, je nezbytné proces ošetření okamžitě ukončit, ačkoli povrchová teplota předmětu nepřesáhla povolené maximum.

Stejná situace může nastat i v případě ošetřování mosazných předmětů. V tomto případě by se ve spektru jako nežádoucí objevily čáry na vlnových délkách 328,2; 330,3 a 334,5 nm. Pravděpodobnost této situace je ale mizivá, protože teplota tání zinku je podstatně vyšší než teplota tání cínu.

Ve spektrech plazmatu se ještě v blízkosti záření OH radikálu vyskytují i molekulární pásy dusíku. Ten se může ve spektrech objevit v případě, že se v korozních produktech vyskytuje větší množství dusíkatých sloučenin. Pásy dusíku ale nijak neovlivňují integrální intenzitu OH radikálu v rozmezí používaném pro monitorování procesu.

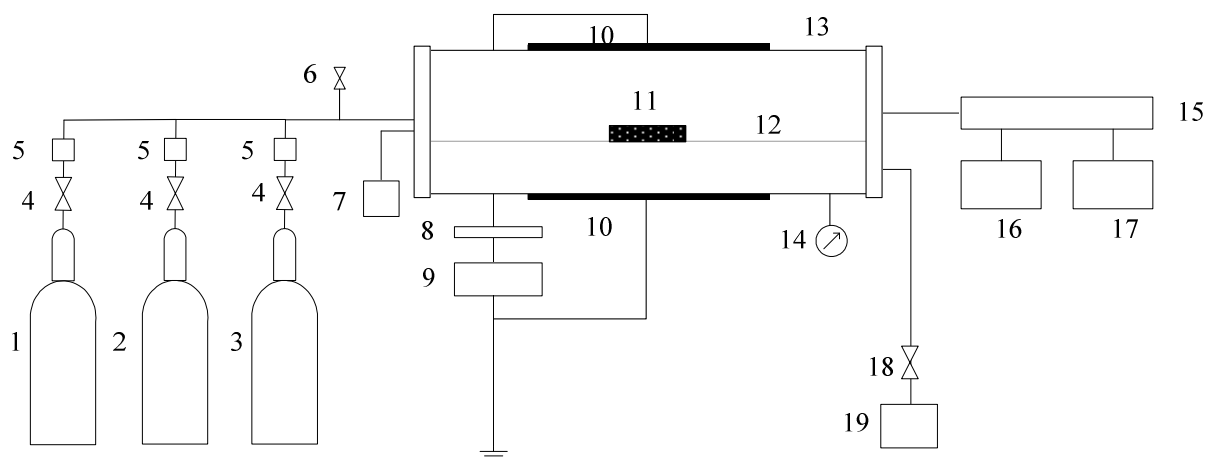
V případě, že je reaktor špatně uzavřen nebo že do něj někudy natéká vzduch, změní se záření plazma z modrofialové typické pro argon vodíkové plazma na jasně žluto oranžové. Tato změna je snadno viditelná pouhým okem. V takovém případě je nutné výboj vypnout a začít hledat netěsnost reaktoru případně dalších částí systému.

### **Měření dalších fyzikálních veličin**

Výkon dodávaný do plazmatu (jak výkon dodávaný generátorem, tak velikost odraženého výkonu) i průtoky plynů jsou standardně součástí příslušných přístrojů, a proto není třeba uvádět metody a principy jejich měření. V případě, že přístroje umožňují připojení k PC, lze všechny hodnoty načítat přímo do řídicího softwaru.

## 9.4 Detailní popis aparatury v Technickém muzeu v Brně

V Technickém muzeu v Brně je plazmochemická aparatura umístěná v Metodickém centru konzervace (MCK). Tato aparatura je válcová, průměr válce je 40 cm, délka 150 cm. Schéma aparatury je ukázáno na obrázku P4-1.



Obr. P4-1 Schéma plazmochemického reaktoru: 1, 2, 3 – tlakové lahve s procesními plyny; 4 – elektromagnetické plynové ventily; 5 – průtokoměry s regulačními ventily; 6 – zavzdušňovací ventil; 7 – teploměr; 8 – přizpůsobovací člen, 9 – RF zdroj; 10 – elektrody; 11 – ošetřovaný předmět; 12 – držák předmětu; 13 – skleněný recipient; 14 – vakuometr; 15 – PLC; 16 – HMI LCD; 17 – ovládací panel; 18 – solenoidový vakuový ventil; 19 – rotační olejová vývěva

### Konstrukce zařízení

Vytvořená plazmová aparatura je založena na principu elektrického výboje v plynu za nízkého tlaku. K její činnosti je proto zapotřebí několik subsystémů, které lze rozdělit do tří skupin:

- Vakuový subsystém
- Plynový subsystém
- Elektrický subsystém

Základním prvkem celé aparatury je skleněný recipient, který má na svém vnějším (atmosférickém) obvodu připevněny elektrody, které slouží k vytváření výboje v plynu. Dále recipient obsahuje několik vakuových průchodek, které zajišťují přívod vakua, přívod plynů, a nebo slouží k měřicím účelům uvnitř nádoby.

Recipient je válcová skleněná nádoba s broušenými konci do podoby příruby. Oba konce jsou zaslepeny kovovými víky, která zajišťují jednak těsnost a současně obsahují jednotlivé vakuové průchodky. Pravé víko je provedeno jako pevné a je přimontováno za pomoci převlečného ocelového mechanismu ke skleněnému tělu válce. Obsahuje průchodku pro přívod vakua a dále průchodku pro měření teploty a tlaku. Druhé víko je otočné a slouží



k přístupu dovnitř recipientu (pro vkládání materiálu). Toto víko obsahuje průzor pro optická měření a dále průchodku pro přívod plynů.

### ***Vakuový systém***

Pro získání sníženého tlaku slouží vakuový systém. Ten se skládá z propojovacího potrubí, vakuového solenoidového ventilu a rotační vývěvy. Přívod vakua je proveden skrze průchodku v zadním pevném víku recipientu. Odtud je vedeno speciální potrubí k solenoidovému ventilu, který zajišťuje vakuotěsné oddělení vývěvy od prostoru recipientu.

Vakuový solenoidový ventil (výrobce Lavat Chotutice; napájecí napětí 230V/50Hz; spínací příkon 550 kW; trvalý příkon 50 kW; typ rohový; světlost ventilu DN40; materiál těla: nerez; materiál těsnění: pryž; základní poloha: uzavřen) je připevněn pomocí příruby na vakuovém vstupu rotační vývěvy, jedná se o úhlový typ LAVAT s elektronikou Termobit. Jeho spínání zajišťuje elektronika, která zabezpečuje, že nedojde ke zničení cívky nadproudem po přitahu. Jeho provedení je jednofázové. Tento prvek vakuového subsystému odděluje vakuovou komoru od sací části vakuové vývěvy. Zajišťuje tak utěsnění recipientu aparatury při vypnutí vývěvy a současně zabraňuje nasátí oleje z vývěvy do recipientu při jejím zastavení.

Rotační vývěva (výrobce Alcatel; napájecí napětí 3x400V/50Hz; příkon 2,2 kW; světlost vakuové příruby DN40) je samostatně stojící na mobilním podstavci. Její atmosférický výstup je vyveden pomocí potrubí mimo prostory laboratoře. V současnosti instalovaná vývěva je dvoustupňová rotační olejová vývěva s asynchronním motorem s kotvou nakrátko. Vývěva je nainstalována na mobilním podstavci. Jištění je provedené pomocí tří-pólového motorového spouštěče 4-6,3A. Výkonové spínání se děje pomocí třípólového stykače.

### ***Plynový subsystém***

Základem plynového subsystému je plynový rozvaděč, který je umístěn na levé straně nosného rámu celé aparatury, a sada tlakových lahví s manuálními redukčními ventily. Tlakové láhve jsou umístěny ve speciální hermetické skříni, která je k jejich umístění určena a obsahuje i systém odvětrávání. Od redukčních ventilů jsou jednotlivé plyny vedeny nerezovým uzemněným potrubím až k plynovému rozvaděči. Ten zajišťuje jejich oddělení od recipientu aparatury a současně i regulaci průtoku. Provedení vstupní části je pro všechny tři plyny shodné. Z přípojovací armatury je plynové potrubí přivedeno na solenoidový plynový ventil. Odtud poté pokračuje do hmotnostního průtokoměru Omega, který zajišťuje měření a regulaci průtoku. Poté potrubí pokračuje do směšovače a odtud vakuovou přírubou DN16 do čelního víka recipientu.

Plynový solenoidový ventil (výrobce END Automation; napájecí napětí 24V/DC; trvalý příkon 10 kW; typ přímý; světlost ventilu DN2,5; materiál těla: nerez; materiál těsnění: PTFE; základní poloha: uzavřen) je klasický solenoidový ventil sedlového typu, který je určený pro plyny.

## *Elektrický subsystém*

Celý elektrický subsystém lze rozdělit do následujících tří kategorií:

- Elektrická část silnoproudá radiofrekvenční
- Elektrická část silnoproudá síťová
- Elektrická část slaboproudá

### a) Elektrická část silnoproudá radiofrekvenční

Pro vytvoření výboje v plynu je nutné dodání energie do elektrod, které jsou umístěné na plášti recipientu. K tomuto účelu slouží radiofrekvenční silnoproudé obvody. Celá sestava se skládá z radiofrekvenčního zdroje (dále jen RF zdroj), přizpůsobovacího členu a koaxiálního vedení, které jednotlivé prvky spojuje. RF zdroj je třífázový zdroj s usměřovačem, který generuje potřebný RF střídavý výkonový signál pro zažehnutí výboje mezi elektrodami. Jeho výstup je spojený výkonovým koaxiálním kabelem s přizpůsobovacím členem, který zajišťuje přizpůsobení elektrod/vedení a tím zamezuje vzniku odražených vln, které by způsobily poškození výstupního výkonového členu RF zdroje. Řízení ladění zajišťuje jeho interní elektronika, která je propojena patnáctipinovým kabelem s řídicí elektronikou RF zdroje.

RF zdroj (výrobce Advanced Energy; napájecí napětí 3 x 400V/50Hz; příkon 5 kW; typ výstupu: radiofrekvenční, 13,56 MHz) je umístěn v horní části sdruženého elektrického rozvaděče. Jedná se o RF zdroj s třífázovým přívodem a vodním chladicím okruhem. RF výstup je proveden pomocí výkonového koaxiálního konektoru, který slouží pro propojení s přizpůsobovacím členem. Jelikož zdroj obsahuje svůj vlastní hlavní elektrický vypínač, tak je připojený přímo za hlavní pojistky a jeho přívod není spínáný řídicí jednotkou.

Přizpůsobovací člen (výrobce Advanced Energy; napájecí napětí 230V/50Hz; příkon 120 W; typ výstupu: radiofrekvenční, 13,56 MHz) je napájen jednofázovým přívodem, který zajišťuje napájení elektroniky pro měření a ladění. S RF zdrojem je propojen pomocí výkonového koaxiálního kabelu a také řídicího kabelu pro přenos dat o naladění členu. Chlazení je stejně jako v případě RF zdroje vodním okruhem.

### b) Elektrická část silnoproudá síťová

Pro chod všech subsystému je nutné zajištění silnoproudého napájení. Z tohoto důvodu aparatura obsahuje vlastní rozvaděč, který zajišťuje distribuci, jištění a spínání jednotlivých elektrických zařízení. K jištění jsou použity jednofázové a třífázové jističe Moeler a motorové spouštěče a ke spínání jedno a třífázové stykače. Celý tento subsystém je řízen pomocí PLC automatu. Jelikož jednotlivé použité elektrické slaboproudé komponenty vyžadují dvě rozdílná napájecí napětí, proto bylo nutné celou aparaturu osadit dvěma samostatnými napájecími zdroji 12V/DC a 24V/DC v provedení PELV.

### c) Elektrická část slaboproudá

Celá aparatura obsahuje množství subsystémů, které musí být vzájemně koordinovány. Za tímto účelem byl vytvořen řídicí systém na bázi PLC, který zajišťuje řazení, měření a regulaci všech subsystémů.

Seznam měřených fyzikálních veličin:

- Teplota uvnitř recipientu (termočlánek)
- Tlak uvnitř recipientu (vakuometr)
- Průtoky jednotlivých plynů (hmotnostní průtokoměry)
- Výkon a odražený výkon na radiofrekvenční části silnoproudé

Pro rozhraní člověk-stroj bylo zařízení osazeno dotykovým ovládacím displejem a ovládacím panelem, který sdružuje všechny ovládací prvky celého zařízení na jedno místo.

Data jsou sbírána pomocí speciálně navrženého dataloggeru, který vstupní data převádí do tabulek typu Excel, které jsou vhodné pro další zpracování.

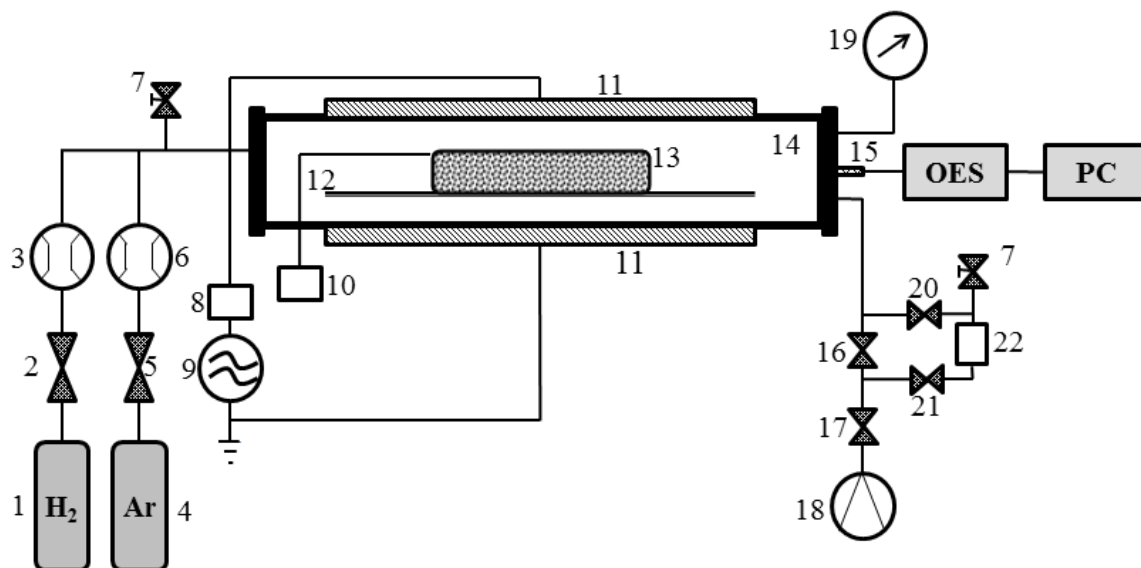
## 9.5 Detailní popis aparatury na Fakultě chemické VUT v Brně podle funkčního vzorku

### Obecný popis:

Zařízení sloužící k laboratornímu odstranění koroze z kovových vzorků s poloautomatickým řízením provozu je instalováno v laboratoři plazmochemie na FCH VUT v Brně. Dokument popisuje vývojovou verzi vybudovanou v září 2014.

### Fyzikální princip

Systém využívá redukčních reakcí v atmosféře vodíku a dalších pracovních plynů. Molekuly plynu jsou disociovány, ionizovány a excitovány plazmatem, jež je buzeno v kapacitním uspořádání radiofrekvenčním zdrojem. Díky takto dodané energii dochází k redukci chloridových a oxidových vazeb a postupnému odstraňování korozních produktů z povrchu ošetřovaného předmětu.



Obr. P5-1 Schéma plazmochemického zařízení na FCH VUT: 1 – tlaková láhev s vodíkem; 2 – uzavírací ventil (ON/OFF); 3 – regulátor hmotnostního průtoku; 4 – tlaková láhev s argonem; 5 – uzavírací ventil (ON/OFF); 6 – regulátor hmotnostního průtoku; 7 – zavzdušňovací ventil; 8 – automatický přizpůsobovací člen; 9 – RF generátor; 10 – systém pro měření teploty; 11 – měděné elektrody; 12 – skleněný rošt; 13 – ošetřovaný předmět; 14 – válcový reaktor z křemenného skla; 15 – křemenný optický kabel; OES – optický emisní spektrometr; 16, 17 – kulové ventily; 18 – rotační olejová vývěva; 19 – tlaková měrka; 20, 21 – kulové ventily; 22 – vymrazovačka s hliníkovými šponami

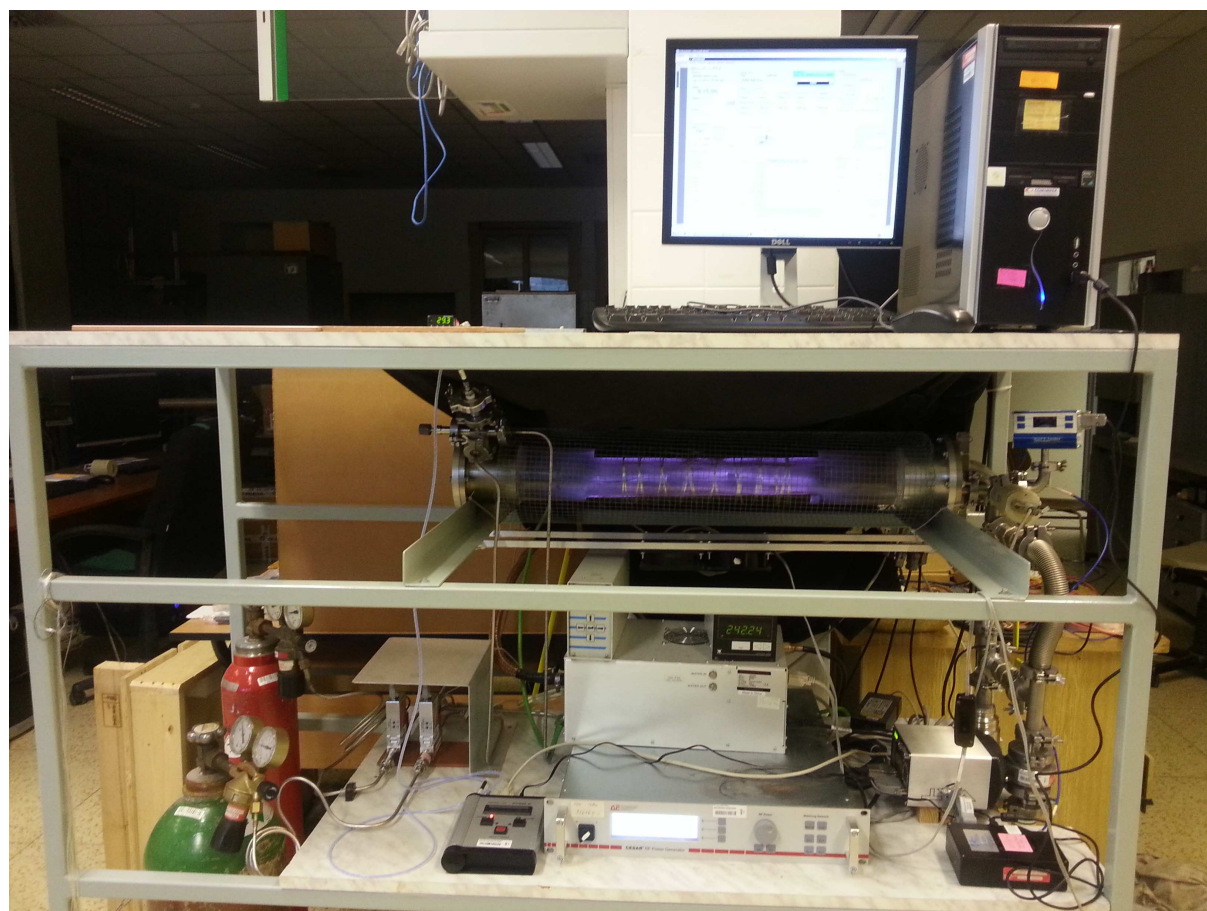
### Technické řešení

Systém je složen z následujících komponent:

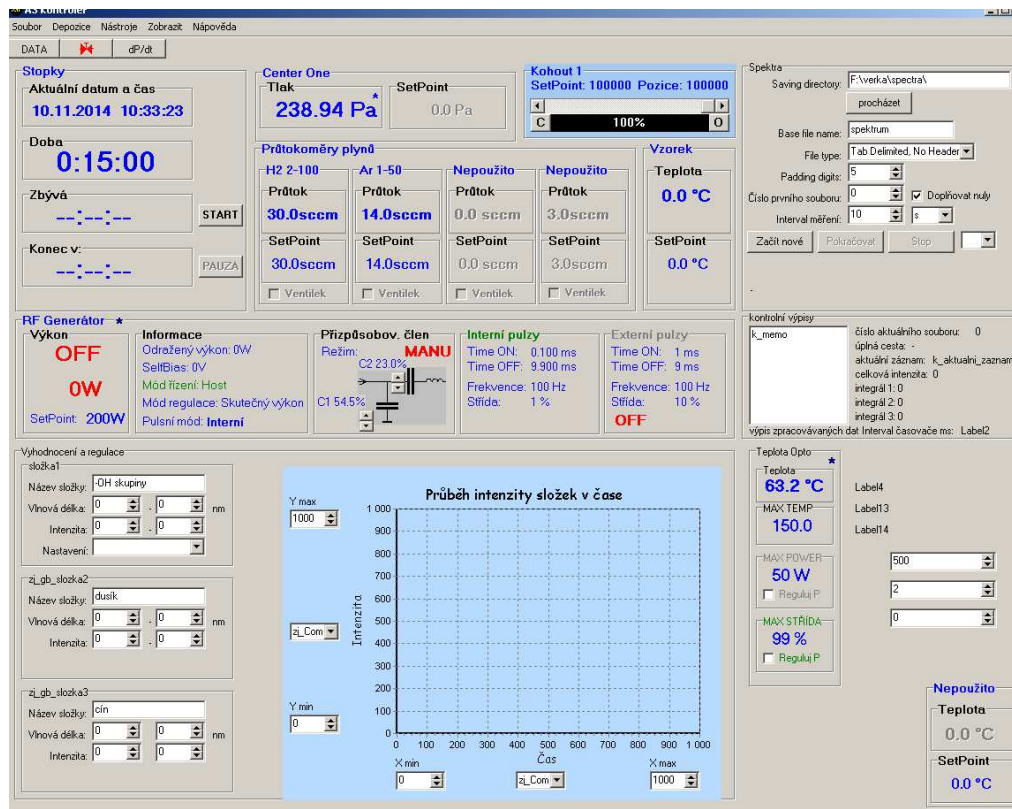
- **Plazmochemická komora** – reaktor z křemenného skla průměru 100 mm a délky 900 mm, opatřen přírubami pro připojení čerpacího systému včetně měření vakua, teploty substrátu a optické emisní spektroskopie a přírubou pro vkládání vzorků. Komora je vybavena dvěma externími elektrodami chlazenými vzduchem pro připojení RF signálu.

- **Generátor plazmatu** Cesar (AE-Dressler) spolu s automaticky laděným přizpůsobovacím členem o pracovní frekvenci 13,56 MHz a maximálním výkonu 1200 W.
- **Systém pro dávkování pracovních plynů** realizovaný pomocí automatických regulátorů hmotnostního průtoku řady ElFlow (Bronkhorst), odpovídajících rozvodů a tlakových lahví.
- **Čerpací systém** složený z rotační olejové vývěvy s čerpací rychlostí 12 m<sup>3</sup>/hod (Lavat Chotutice), regulačního motýlkového ventilu VAT, oddělovacího ventilu, odpovídajícího potrubí a systému pro měření vakua CenterOne společnosti Laybold. Do systému je pomocí bypasu zařazena vymrazovačka chlazená kapalným dusíkem, která je vyplněna hliníkovými šponami pro zachycení chlorovodíku vznikajícího při odbourávání chloridů.
- **Optický spektrometr** pro měření koncentrace OH skupin řady HR4000 od firmy Ocean Optics vybavený mřížkou s 2400 vrypy na milimetr.
- **Systém pro měření teploty vzorku** pomocí optického vlákna a GaAs krystalu FotoTemp od společnosti Optocon nebo termočlánek připojený k PID regulátoru.
- **Uživatelské rozhraní** vytvořené na míru v prostředí Borland Delphi, umožňující řízení a vybrané regulace procesních veličin, jejich záznam a grafické zobrazení. Komunikace s komponentami systém je realizována protokolem RS-232. Důležitými funkcemi programu jsou zejména:
  - Regulace kontinuálního výkonu generátoru plazmatu v závislosti na teplotě vzorku
  - Regulace střídavy pulzního režimu generátoru plazmatu v závislosti na teplotě vzorku
  - Regulace případně automatická akce definovaná v závislosti na koncentraci OH skupin v pracovním plynu

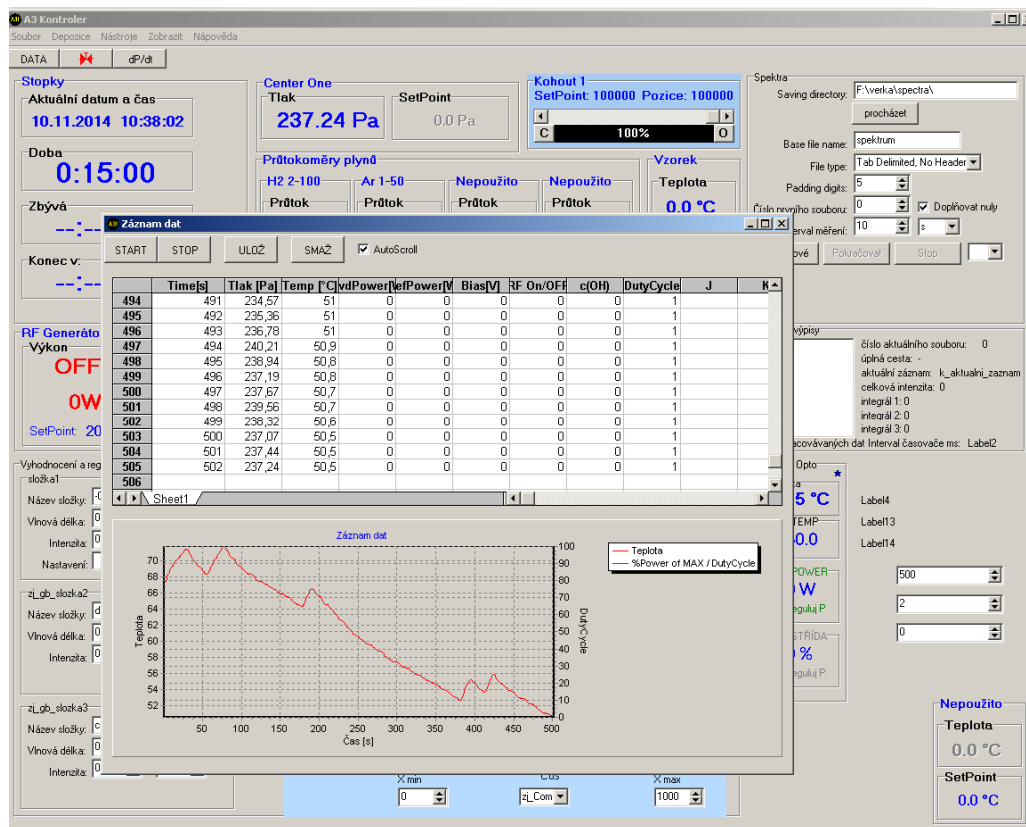
**Fotodokumentace:**



*Obr. P5-2. Systém pro plazmochemickou redukci*



Obr. P5-3: Uživatelské rozhraní



Obr. P5-4: Uživatelské rozhraní – systém pro záznam a vizualizaci dat regulace



## 9.6 Vybrané stěžejní publikace

FOJTÍKOVÁ, P.; ŘÁDKOVÁ, L.; JANOVA, D.; KRČMA, F. Application of Low-temperature Low-pressure Hydrogen Plasma: Treatment of Artificially Prepared Corrosion Layers. *Open Chemistry*, 2015, roč. 13, č. 1, s. 362-368. ISSN: 2391- 5420.

ŘÁDKOVÁ, L.; FOJTÍKOVÁ, P.; KOZÁKOVÁ, Z.; KRČMA, F.; SÁZAVSKÁ, V.; KUJAWA, A. Sample Temperature during Corrosion Removal by Low Pressure Low-Temperature Hydrogen RF Plasma. *Romanian Reports on Physics*, 2015, roč. 67, č. 2, s. 586-599. ISSN: 1841- 8759.

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

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.

RAŠKOVÁ, Z., KRČMA, F., KLÍMA, M., KOUSAL, J. Characterization of Plasmachemical Treatment of Archaeological Artifacts. *Czechoslovak Journal of Physics*. 2002. 52(E). p. E927 (6 p.). ISSN 0011-4626.

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

SÁZAVSKÁ, V.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M. Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron. In *Proceedings of EUROCORR 2013*. Estoril. 2013. p. 1 - 5.

## Research Article

## Open Access

Petra Fojtíková\*, Lucie Řádková, Drahomíra Janová, František Krčma

# Application of low-temperature low-pressure hydrogen plasma: treatment of artificially prepared corrosion layers

**Abstract:** The aim of this work is the application of low-temperature low-pressure hydrogen plasma on artificially prepared corrosion layers, so called plasma chemical reduction. It is necessary to use samples with artificially prepared corrosion layers because it is impossible to use the real artifacts for fundamental research. The bronze was chosen as a sample material. Formation of corrosion layers on the bronze samples was carried out in concentrated hydrochloric acid vapors with the addition of sand. The radio-frequency hydrogen plasma was generated in the flowing regime at a pressure of 160 Pa. Different values of supplied power were chosen as well as different discharge modes: continuous or pulsed mode with varied duty cycles. By the combination of supplied power and mode factors, we selected two values of effective power. The process of plasma chemical reduction was monitored by optical emission spectroscopy (OES) and simultaneously, the sample temperature was measured. Rotational temperatures were calculated from OH radicals spectra. Changes in the structure and elemental composition were determined using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX).

**Keywords:** bronze, corrosion layers, hydrogen plasma, optical emission spectroscopy, microanalysis.

DOI: 10.1515/chem-2015-0045

received January 7, 2014; accepted May 13, 2014.

\*Corresponding author: **Petra Fojtíková:** Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Physical and Applied Chemistry, 612 00 Brno, Czech Republic,  
E-mail: xcojtkovap@fch.vutbr.cz

**Lucie Řádková, František Krčma:** Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Physical and Applied Chemistry, 612 00 Brno, Czech Republic,

**Drahomíra Janová:** Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering, Institute of Material Science and Engineering, 616 00 Brno, Czech Republic

## 1 Introduction

Historical evolution brought the usage of different materials. For example, copper and its alloys are known since the Bronze Age or iron since the Iron Age. Nowadays, many objects made of these materials are excavated by the archaeologists around the world. With the presence of these objects, so called artifacts, there is a necessity to restore and conserve them to keep their historical information. Classical conservation and restoration processes have several steps (mechanical treatment, desalination or surface cleaning and protection from further degradation) leading to protection of archaeological artifacts. After the optimization of process conditions, the plasma chemical reduction could be one part of that process. Our research is focused on bronze artifacts found in soil.

The method of plasma chemical reduction is based on the reduction of corrosion products by reactive species generated in hydrogen glow discharge plasma at low-pressure and low-temperature [1]. In the glow discharge plasma, electrons accelerated by an external electric field have enough energy – among many other interactions – to dissociate hydrogen molecules,  $H_2$ , to form atoms H at low pressure and temperature. All these active particles can react with the corrosion layers at the object surface and thus they induce chemical reduction of broad variety of corrosion products [Schmidt-Ott K., Proceedings of Metal, 2004, p. 235-246]. The plasma treated corrosion layer becomes brittle and can be removed easily by conservators without additional mechanical stress. In addition, corrosion compounds containing chlorides can be destabilized, and chlorine can be removed to the gaseous phase of the discharge [1]. It is very important for our research because chlorides play the key role in soil corrosion.

Plasma chemical reduction is a relatively new method. Its history goes back to the 70's during the last century. First remarks were given by the group around V.D. Daniels in London. They successfully used the low

frequency discharge in gas mixtures for the treatment of silver artifacts and Daguerreotypes, but their procedure was not successful for the iron artifacts [2]. The next group which successfully developed and improved this method was gathered around S. Vepřek from Zürich. They constructed an apparatus working on the base of high frequency hydrogen plasma [3-6].

The main advantage of the plasma chemical reduction is that there is no contact with aggressive chemicals during the treatment. It is also possible to treat more artifacts simultaneously. This makes the procedure faster, cheaper and more extensive. In the past, the trend was to remove the whole corrosion layer. However, the original shape and surface of the artifact was destroyed. Nowadays, conservators and restorers are focused on the corrosion process abatement and preservation of the surface patina layer because it holds information about the object's history. Of course, the plasma chemical reduction, as well as all the other methods used in conservation, has some disadvantages like high price of the apparatus (vacuum system, generator, *etc.*) and possible unwanted structural changes of material due to elevated temperature of treated samples.

Nowadays, plasma chemical reduction is used at several institutions, for example Swiss National Museum (Centre for Conservation, Zurich, Switzerland) [7], National Technical University of Athens (Laboratory of Physical Chemistry, Greece) [8], Museum of Central Bohemia in Roztoky [<http://www.muzeumroztoky.cz/Panely/oddkonzervace.htm> (in Czech)] or Technical Museum in Brno (the last two in the Czech Republic).

## 2 Experimental procedure

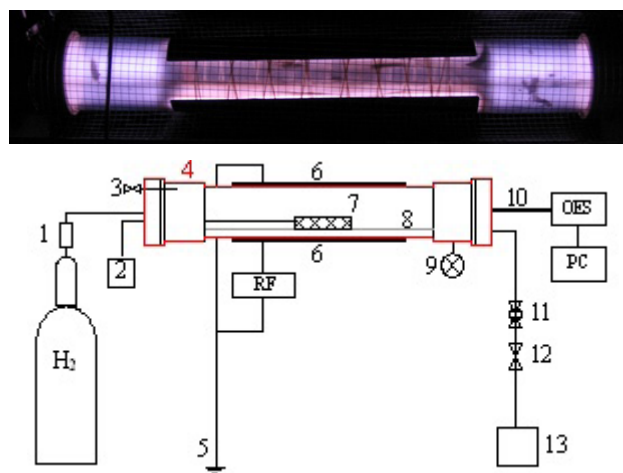
The original archaeological artifacts could not be used for the fundamental research due to their invaluable historical value and also due to the fact that each artifact has its own history, in other words there are no two same objects. Thus, we treated artificially prepared corroded model samples for which we used the same material as known in corrosion layer composition and structure according to the original artifact.

The experimental part of this work contains several steps: preparation of samples surfaces, creation of model corrosion layers, plasma chemical reduction monitored by OES including the calculation of rotational temperature, measurement of sample temperature and also the surface microanalysis (SEM, EDX) performed before and after the treatment.

### 2.1 Sample preparation and corrosion layer creation

The bronze samples were represented by blocks with dimensions of  $50 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$  with a weight of approximately 80 g. Due to the unification of the surface roughness, samples were grinded by an electric grinder using the sandpaper with roughness of 600 grains per square inch. The exposure to the corrosion environment followed immediately.

Vapors of hydrochloric acid (35%) were used as a corrosive environment (chlorines are the main corrosive agent affecting directly in the soil [9]) in combination with river sand. Thus, the obtained corroded samples were very similar by their face as well as corrosion structure to the real excavated artifacts. A Petri dish with 20 mL of concentrated hydrochloric acid was placed at the bottom of a desiccator. A ceramic holder with samples and added sand was placed above the dish. The closed desiccator was stored in the dark place for 30 days. After that, they were removed, dried under vacuum at  $60^\circ\text{C}$  for 24 hours. The dried samples with corrosion layers were placed in the desiccator together with a humidity and oxygen absorber where they remained until the plasma chemical treatment was performed in order to stop consequent corrosion.



**Scheme 1:** Photography of the reactor in operation (top). Schematic drawing of the apparatus (bottom): mass flow controller (1), thermocouple (2), aeration valve (3), reactor (4), grounding (5), two copper electrodes (6), corroded sample (7), glass holder (8), pressure gauge (9), optical fibre (10), ball valve (11), butterfly valve (12), rotary oil pump (13).

## 2.2 Plasma chemical reduction

Our experimental equipment was constructed according to the original design of Vepřek [3], and was further improved (see Scheme 1). A quartz cylindrical reactor (length of 90 cm, inner diameter of 9.5 cm) was continuously pumped by rotary oil pump allowing the based pressure under 10 Pa before the start of each experiment. The pressure was measured by a capacitance gauge (Leybold Vakuum, CRT 90). Pressure in the reactor is around 160 Pa during the experiment. The reactor was connected to the rotary oil pump through an electromagnetic butterfly valve and a ball valve for the operating pressure adjustment. Pure hydrogen (99.9%) was fed into the reactor through a mass flow controller at a constant flow rate 50 sccm. The RF generator (Cesar, 13.56 MHz) supplied through automatic matching network two copper electrodes placed out of the cylindrical reactor. The plasma chemical process of corrosion layers removal was continuously monitored by optical emission spectroscopy (Jobin Yvon - SPEX, TRIAX 550 with CCD detector) collecting emitted light at the reactor axis. The sample temperature, that is one of the most critical experimental parameters, was controlled by a K-type thermocouple mounted inside the treated sample. Due to the strong influence of electromagnetic field on the reading values, temperature was measured every minute at the end of the discharge switch-off period for 5 seconds. The whole experimental system was fully PC controlled.

Hydrogen reactive species (as mentioned in Introduction) are created after the discharge is turned on. The OH radical is produced by the reaction of atomic hydrogen from the discharge with oxygen contained in compounds forming the corrosion layer, and thus, its radiation can be used for experiment monitoring [10]. An emission spectrum was collected and evaluated each minute during the first 30 minutes and then every 5 minutes until the end of the experiment (60 minutes).

**Table 1:** Conditions during the plasma chemical reduction.

Process	Power [W]	Duty cycle [%]	Effective power [W]
1	100	100	
2	200	50	
3	300	33	100
4	400	25	
5	200	100	
6	300	66	
7	400	50	200
8	600	33	

The aim of this study was to compare the effect of various plasma treatment conditions on the plasma chemical reduction process. The specific values of supplied power and discharge duty cycle were chosen before the plasma chemical treatment of each process (Table 1). Each process was repeated five times and the average values are presented in the Results.

The pulsed mode was operating at 1000 Hz frequency and the effective power was calculated according to the equation

$$P_{eff} = P \cdot \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}, \quad (1)$$

where  $P$  is real value of delivery power,  $t_{on}$  is time of active discharge and  $t_{off}$  is time of inactive discharge.

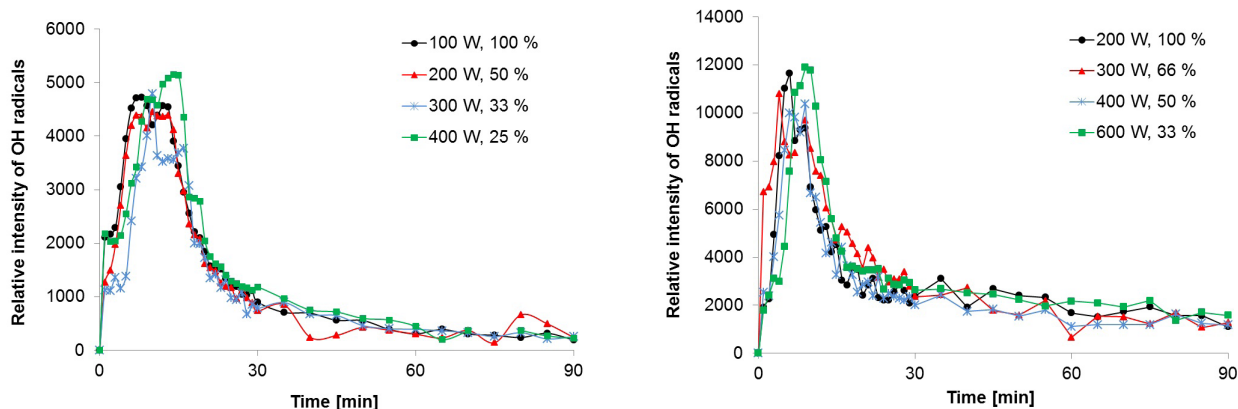
However, the mean energy in the pulsed regime was significantly lower. The process kinetics was different in each regime because the reactive particles generated by the discharge can react with the surface during the post-discharge period, too [11].

## 2.3 Temperature

In contrast to other artifact materials such iron, brass, copper or silver, bronze brings one significant problem because it is the most temperature sensitive material. Tin lines can be recognized in the emission spectrum as well as a thin film of tin (tin “mirrors”) was created inside of the apparatus at sample temperature elevated up to about 160 °C. Although this temperature is much lower than tin melting point, the sample surface can be locally overheated by plasma ions impacting in the vicinity. Moreover, the direct surface sputtering can contribute to this effect. The elevation distorts results, causes the destruction of the sample and causes problems in apparatus cleaning after each experiment. Therefore, monitoring of the sample temperature together with emission spectra is necessary to minimize this negative effect.

## 2.4 Microanalysis

All samples were analyzed by a scanning electron microscope (SEM) Philips XL 30 in order to obtain high resolution surface morphology and chemical composition by energy dispersive X-ray analysis (EDX) Edax analyzer. The samples were coated by a thin layer of carbon to prevent the charging effect during the EDX microanalysis. The surface details were imaged at 20 keV by the backscattered electron detector from the area of 3.45×4.45 μm<sup>2</sup>. The same



**Figure 1:** Time dependence of OH radical relative intensity. Samples treated at effective power 100 W (left) and samples treated at effective power of 200 W (right).

area was used for the EDX analyzes to decrease the local fluctuations in composition.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Optical emission spectroscopy

The time dependences of OH radical relative intensity for two selected effective powers are shown in Fig. 1. Two maxima of OH radical intensity can be recognized at all conditions. The first maximum corresponds to the reduction of an outer corrosion layer consisting of sandy grains, and it was observed in the first 10 minutes of plasma treatment. The second maximum corresponds to the reduction of an inner corrosion layer which is in touch with the original sample surface and it was determined to occur between 10 and 15 minutes. The decrease of relative intensity of OH radicals followed after that. The changes in relative intensity of OH radicals were negligible after 30 minutes, so we can consider it as a steady state system.

In the case of samples treated at effective power of 100 W (Fig. 1, left), creation of maxima of OH radical intensity was slower and less significant than at higher effective power (Fig. 1, right, effective power of 200 W). This means that higher effective power is more efficient for the corrosion removal.

### 3.2 Temperature

The time dependences of the sample temperature during the plasma treatment are shown in Fig. 2. The situation is

the same for both effective powers applied, and maximal value of sample temperature decreases with a duty cycle parameter. Results from OES (Fig. 1) show that the main reduction process takes place during the first 20 minutes and it corresponds with sample temperature increases. After that, the sample temperature remains nearly constant.

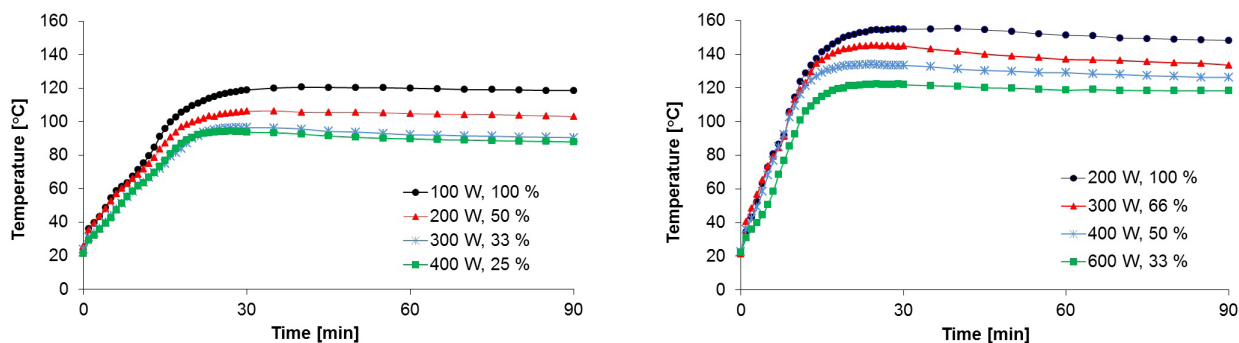
Temperature of the samples treated at 200 W in the continual mode is approaching values at which the tin mirrors are created.

The plasma rotational temperature, which value is close to the neutral gas temperature, was calculated from OH radical spectra. The comparison of rotational and sample temperature is shown in Fig. 3. The results show that rotational temperature is time independent, except the first few minutes, and affected by the whole setup heating. Table 2 shows the average rotational temperature values for all processes. It can be concluded that rotational temperature is more or less independent on the plasma conditions and thus it could not be used for the process monitoring. This temperature is a little bit above tin melting point and thus this result indicates possibility of a local surface overheating by surface bombardment driven by plasma active particles.

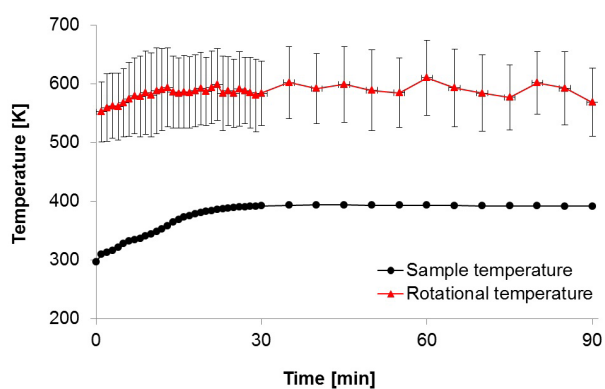
### 3.3 Microanalysis

Results from the EDX analysis of the original bronze sample showed the ternary alloy of Cu-Sn (87% copper and 13% tin) with occasionally presented Pb particles (see Fig. 4).

The SEM images show the significant change in the surface morphology (Fig. 5). It is obvious that the layer



**Figure 2:** Time dependence of sample temperature. Samples treated at effective power of 100 W (left) and samples treated at effective power of 200 W (right).



**Figure 3:** Time dependence of sample temperature and rotational plasma temperature, one sample from Process 1.

of corrosion products becomes less compact and thus it is easily breakable after the plasma treatment, so the corrosion can be easily removed by further mechanical cleaning.

All bronze samples were corroded under the same conditions (in one desiccator) and for the same time (30 days). Thus it was possible to presume that corrosion products would have the same average composition. Due to this fact, the EDX analysis was performed only on one sample from Process 1 before the plasma chemical reduction (Table 3). Table 3 contains average values obtained from 5 different samples; each of them was measured 10 times at different places.

The EDX analysis revealed the presence of eleven elements: three are elements from bronze (Cu, Sn and Pb); Cl and O are coming from corrosion environment and the remaining elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Si) are typical soil elements (incrustation layer) coming from ambient river sand [12].

Cu, Sn, O and Cl are the most present elements, other elements could be neglected. The mass decrease of O and

**Table 2:** Values of average rotational temperature and its uncertainty.

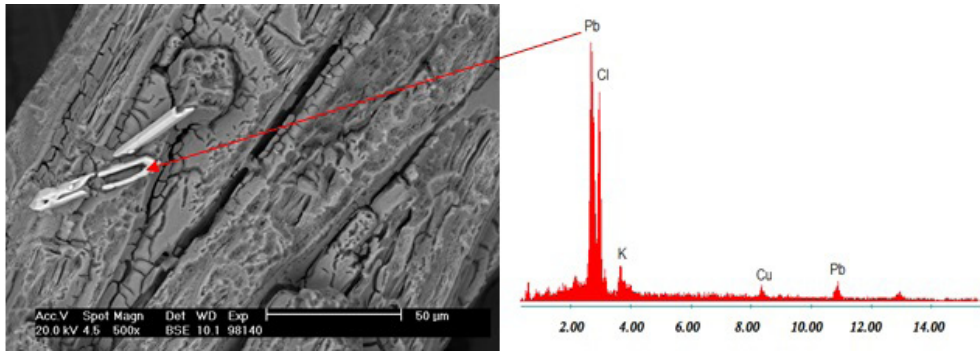
Process	1	2	3	4	5	6	7	8
Average rotational temperature [K]	590	580	570	570	570	600	590	590
Uncertainty of average rotational temperature [K]	60	60	60	70	110	70	70	60

**Table 3:** The results of EDX analysis from the sample area ( $3.45 \times 4.45 \mu\text{m}^2$ ) after the plasma chemical reduction. All values are in mass %.

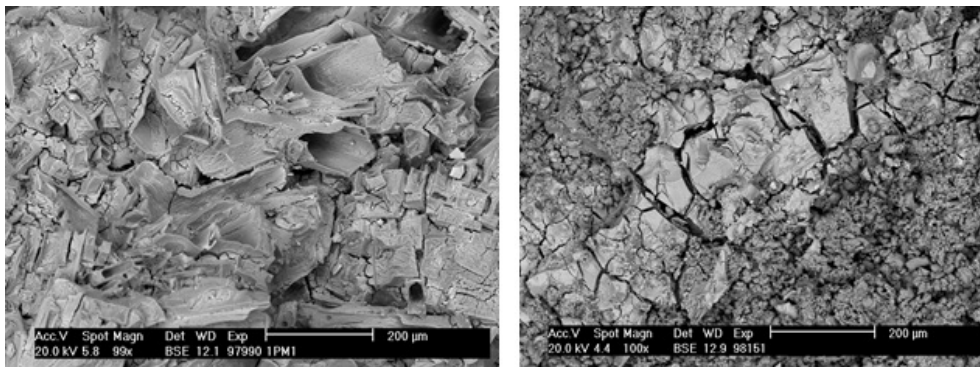
Process	Cu	Sn	Pb	Cl	O	Al	Ca	Fe	K	Mg	Si
1*	34.5	11.2	0.6	25.3	22.6	1.1	0.1	0.6	0.1	0.2	3.7
1	44.6	10.7	4.7	20.3	13.9	0.8	0.2	2.2	0.3	0.2	2.1
2	49.5	12.3	-	21.0	12.1	0.8	0.2	1.6	0.1	0.1	2.3
3	46.6	9.5	5.1	19.8	14.4	0.7	0.1	0.8	0.5	-	2.5
4	48.7	9.8	-	22.8	13.6	0.9	0.1	1.4	-	-	2.7
5	51.0	12.6	-	18.9	13.6	0.7	0.1	0.7	-	0.6	1.8
6	50.0	10.1	4.3	23.2	9.4	0.5	-	0.9	0.3	-	1.3
7	48.1	16.0	-	17.7	13.5	0.8	0.3	1.3	0.1	0.1	2.1
8	51.2	8.7	-	21.7	12.9	1.0	0.1	1.5	0.1	-	2.8

\*The results from EDX analysis of one sample from Process 1 before plasma chemical reduction. Each value is obtained using 5 samples measured 10 times at different places.

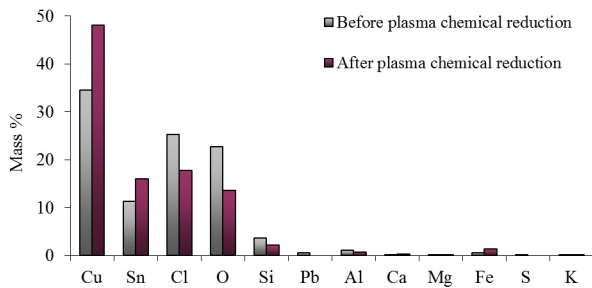
Cl and the increase of Cu and Sn masses are significant by comparing values before and after plasma chemical reduction (Table 3). This means that the real bronze corrosion products (chlorides and oxides) were partially removed. The full corrosion removal by plasma is not possible because the remaining corrosion layers block the direct interaction between plasma and sample surface. Thus, the process used in practice is carried out in more plasma steps separated by the mechanical removal of



**Figure 4:** SEM (left) and spot EDX analysis (right) of the sample from Process 6. The bright lead particles are visible in the SEM image and also in the EDX spectrum.



**Figure 5:** The bronze sample from Process 1 imaged at 20 keV by the BSE detector before the plasma chemical reduction process (left) and after it (right).



**Figure 6:** Results of EDX analysis, samples from Process 7.

corroded layers [10]. The results of element masses are also depicted in Fig. 6 for better comprehension of the positive effect of plasma chemical reduction.

### 4 Conclusions

Plasma chemical reduction of artificially prepared corrosion layers on bronze samples was performed. Results from OES,

measurement of the sample temperature and SEM and EDX microanalysis showed that plasma chemical reduction had a positive effect on the corrosion layers removal. OH radical emission intensity that reflects corrosion removal showed two maxima; the first one corresponded to the removal of oxygen from incrustation, the second one corresponded to the removal of bulk corrosion. The better reduction effect was observed on samples treated at effective power of 200 W. The sample’s temperature did not exceed the value of 160°C that was estimated as the protection temperature for the bronze damage under the plasma treatment. The plasma treated corrosion layers start to be more brittle and also their composition was changed. The real bronze corrosion products (chlorides and oxides) were partially removed. The full corrosion removal by plasma was not possible because the remaining corrosion layers blocked the direct interaction between plasma and sample surface. Thus, the process used in practice should be carried out in more plasma stages separated by the mechanical removal of corroded layers.

The rotational temperature calculated from OH radical spectra was nearly independent on the plasma conditions

except for its slight increase during the first few minutes of the plasma chemical treatment.

Our further work will be focused on the measurements of the cross section corrosion profile of the samples before and after the plasma chemical reduction, as the X-ray diffraction analysis will be performed.

**Acknowledgment:** This research has been conducted within the project DF11P01OVV004 „Plasma chemical processes and technologies for conservation of archaeological metallic objects“, founded by the Ministry of Culture of the Czech Republic.

## References

- [1] Krčma F., Sázavská V., Zemánek N., Řádková L., Fojtíková P., Příklad R., et al., XVIII<sup>th</sup> Symposium on Physics of Switching Arc, 7-11.9.2009, Nové Město na Moravě, Czech Republic, 2009, 60
- [2] Daniels V.D., Holland L., Pascoe M.W., *Studies in Conservation*, 1979, 24
- [3] Vepřek S., Patscheider J., Elmer J., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1985, 5
- [4] Vepřek S., Patscheider J., Elmer J., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1986, 8
- [5] Patscheider J., Vepřek S., *Studies in Conservation*, 1986, 31
- [6] Vepřek S., Eckmann Ch., Elmer J., *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1988, 8
- [7] Schmidt-Ott K., Boissonnas V., *Studies in Conservation*, 2002, 47
- [8] Bassiakos Y., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(7), 2235-2244
- [9] Selucká A., *Conservation of Metallic Artifacts. Internal manual of Technical Museum in Brno*, Technical Museum in Brno, Brno 2011 (in Czech)
- [10] Rašková Z., Krčma F., Klíma M., Kousal J., *Czechoslovak Journal of Physics*, 2002, 52
- [11] Řádková L., Sázavská V., Krčma F., *The European Corrosion Congress*, 9-13.9.2012, Istanbul, Turkey, 2012, 591
- [12] Ingo G.M., et al., *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 2006, 83



## SAMPLE TEMPERATURE DURING CORROSION REMOVAL BY LOW PRESSURE LOW-TEMPERATURE HYDROGEN RF PLASMA\*

L. ŘÁDKOVÁ, P. FOJTÍKOVÁ, Z. KOZÁKOVÁ, F. KRČMA, V. SÁZAVSKÁ, A. KUJAWA

Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic  
E-mail: xcradkova@fch.vutbr.cz, krcma@fch.vutbr.cz

Received August 21, 2013

*Abstract.* The plasma chemical reduction of corrosion layers from archaeological metallic objects is developing since the late 70<sup>th</sup>. Contemporary, it is used in some museums, but the optimal treatment conditions are not fully known yet. Treated object temperature is one of the most critical points because metallographic changes can be initiated by elevated temperatures and thus the unique historical information can be lost. Temperature increases due to the direct inductive heating in the discharge as well as by the interaction of the surface with plasma active particles. In the case of samples prepared in acidic corrosion environment, the maximal temperature of the samples with the incrustation was lower than of samples without incrustation treated under the same conditions because the incrustation layers decrease the direct interaction of plasma active particles with the corrosion layers. In contrary, in the case of brass samples prepared in the ammonia atmosphere, the incrustation had an opposite effect due to intense heating of the sample during the reaction with oxygen presented in the outer corrosion layers. The maximal sample temperature was directly proportional to the linear size (or the third root of weight) of the treated sample.

*Key words:* plasma surface treatment, metallic corrosion removal, hydrogen RF plasma, processing temperature.

### 1. INTRODUCTION

Various classical methods of corrosion removal are used for very old or valuable artifacts. Sanding or application of dental drill belongs to these techniques. It is clear that they can tend to be aggressive or even destructive in use. This means that along with the corrosion, some of the base metal is also removed. Moreover, some methods can remove surface features of the treated object which

---

\* Paper presented at the 16<sup>th</sup> International Conference on Plasma Physics and Applications, June 20–25, 2013, Magurele, Bucharest, Romania.

could content important information (*e.g.* fine details, etc.). All these classical methods need high manpower because one person can treat only one object at the same time [1]. On the other hand, application of low temperature low pressure plasma allows simultaneous treatment of many objects (up to thousands depending on their shape and size) [2]. Moreover, plasma chemical reduction is one step way of corrosion removal from archaeological artifacts which can remove corrosion layers carefully as well as completely in some cases. Only corrosion layers are removed by this method and the object is retained.

Plasma chemical reduction of corrosion layers is a relatively new method developed by Stanislav Veprek *et al.* [3, 4] at Institute of Inorganic Chemistry, University of Zürich at the end of the 20<sup>th</sup> century. However, it has been broadly applied mainly for iron artifacts and the optimal operation conditions were estimated empirically [2, 5–8]. The optimal conditions for the corrosion removal from the other metals are not known yet however, some works have been done already [9–11]. The plasma chemical process was successfully used for the treatment of more than 13 000 historical objects from various periods (since 400 B.C. until 19<sup>th</sup> century) and places of excavation [2]. Before Veprek, Daniels used a similar method for plasma reduction of silver tarnish on Daguerreotypes [12]. At the beginning of 21<sup>st</sup> century, K. Schmidt-Ott and her colleagues successfully applied this procedure for the treatment of some iron and silver objects [13, 14].

Low pressure low temperature hydrogen plasma operating in a continuous regime was used for the presented experiment [15]. It is impossible to carry out any comparative study using original archaeological objects because each of them is an original by its manufacturing as well as corrosion and storage history, and they have a very high historical value. Due to these facts, several sets of corrosion layers were prepared. The rusted sample (one for each experimental conditions set up) was placed into plasma chemical reactor where it was treated by plasma. The whole process was monitored by optical emission spectroscopy according to [16]. Samples temperature during the plasma treatment was continuously monitored to prevent samples overheating that can cause significant metallographic changes and thus, historical information can be lost. In case of brass objects, zinc could be removed from the object during the heating even at temperature significantly lower than its melting point is.

## 2. EXPERIMENTAL

Model samples were prepared from the most common archaeological metals using hydrochloric acid vapor (for iron, copper, bronze and brass samples) and

ammonia solution (for brass samples). Two different sets were prepared: The first one with a pure corrosion layer, the second one with a sand incrustation for a better simulation of the real situation of an excavated archaeological artifact. Firstly, metallic samples (typically  $0.5 \times 1 \times 5 \text{ cm}^3$ ) were grinded, after that rinsed in ethanol, and dried. Consequently, they were put into a desiccator where a Petri dish with chloric acid or ammonia solution was placed at the bottom of the desiccator. A half of the samples were additionally covered by sand. In all cases, the corrosion layers had been formed for one month. Each corroded sample was dried under vacuum and stored individually in a protecting package (Art for Life foil) with humidity and oxygen absorbers to keep the same corrosion conditions of all samples up to their plasma treatment.

The composition of the formed corrosion layers is typically very complex [17]. Various oxides and chlorides (both also hydrogenated or with crystalline water) were detected by XRD analysis. The elementary abundance was obtained by SEM-EDX analysis. The preliminary results as well as the influence of plasma treatment on the surface composition were described in detail in [18, 19]; the full paper containing this information is under preparation, now.

The plasma treatment of the prepared model samples was carried out in a Quartz cylindrical reactor (90 cm long and 9.5 cm in the diameter). The reactor (see Fig.1) was surrounded by two external copper electrodes supplied by a radio-frequency generator (13.56 MHz) through an automatic matching network. Sample was placed onto glass grid holder at the middle of a Quartz cylindrical reactor as it is marked in Fig.1. This sample holder consists of two parallel Pyrex tubes (outer diameter of 6 mm) fixed at the ends of reactor. The experiment took place in pure hydrogen (99.9 %) at low pressure (160 Pa) and constant hydrogen flow rate of 50 sccm. Samples were treated at different applied RF plasma power of 100 W, 200 W, 300 W and 400 W in a continuous mode. The treatment duration was up to 120 minutes.

A special series was carried out using non-corroded brass samples to verify the role of the object mass. The samples used for this study had nearly cubic shape with its mass of 11–1046 g.

The plasma chemical process was monitored by optical emission spectroscopy using the Ocean Optics HR4000 spectrometer with 2400 g/mm grating. An optical fiber was placed at a quartz window mounted at the reactor axis. Data obtained from this method were used to calculate integral intensities of OH radicals that

were used for the process monitoring according to the procedure described in [16]. The plasma rotational temperature was calculated from the same spectra, too. Temperature of the sample during the treatment was measured by a K-type thermocouple installed 5 mm inside the sample metallic body. To avoid electromagnetic induction influence on the measured temperature, the temperature values were read out at the end of 5 s discharge break.

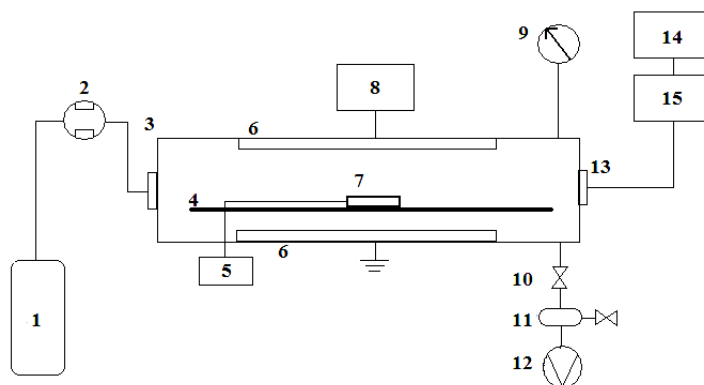


Fig. 1 – Schematic drawing of the experimental set-up: 1–hydrogen; 2–mass flow controller; 3–Quartz discharge reactor; 4–sample glass grid holder; 5–thermocouple; 6–outer copper electrodes; 7–sample; 8–RF power supply and matching network; 9–capacitance pressure gauge; 10, 11–valves; 12–rotary oil pump; 13–optical fiber; 14–PC; 15–OES-spectrometer.

During the plasma chemical reduction, hydrogen ions, radicals and excited molecules react with oxygen and chlorine that are the main elements of the corrosion layers (see above and in [18–20]). OH radicals and HCl molecules are formed by these reactions. The OH radicals were monitored continuously by the optical emission spectroscopy. The HCl presence was directly confirmed by IR absorption spectroscopy, no HCl bands were found in the emission spectra. HCl presence was also confirmed indirectly by a consequent corrosion of aluminum parts downstream of the discharge.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

In general, sample temperature was increasing during the first 30 minutes of the plasma treatment. After that, it remained constant (details see below in Figs. 3–6). As it was expected, samples treated at the highest applied plasma power of 400 W reached the highest temperature as well. The following subsections describe the plasma chemical treatment in details depending on the corrosion layers kinds.

### 3.1. IRON, COPPER, BRONZE AND BRASS SAMPLES WITH ACIDIC CORROSION LAYERS

As it was already mentioned above, the non-incrusted samples temperature increased during the first 30 minutes of the plasma treatment, and after that it remained constant (see Fig. 2). During the treatment of the incrusted samples, much faster but only a temporal increase of temperature was observed. After that, the temperature was significantly lower in contrary to the non-incrusted samples as it can be seen from Fig. 2. The maximal temperature in this case was even higher than maximal temperature of non-incrusted sample but this is non-typical as it is demonstrated in Tables 1 and 2.

The maximal temperatures reached during the process are listed in Table 1 (non-incrusted samples) and Table 2 (incrusted samples) for the treatment in the continuous regime at selected applied powers. It can be noted that the maximal temperatures is significantly lower at the lowest applied powers. This is due to the fact that no temperature peak at the process beginning is observed.

We are suggesting that the strong temperature enhancement observed at the beginning of the incrusted samples treatment is connected to the removal of slightly bounded outer corrosion layers. This is clearly visible from Fig. 2. The OH radical intensity (that is produced by reaction of active hydrogen atoms with surface bounded oxygen) increases much faster in the case of incrusted samples. When the slightly bounded oxygen at incrustation layers is removed, the rest of incrustation plays a shielding role and thus the plasma active particles do not interact directly with the corroded surface. Consequently, the OH radical intensity drops down. The sample temperature decreases because the reduction of corrosion products is slower.

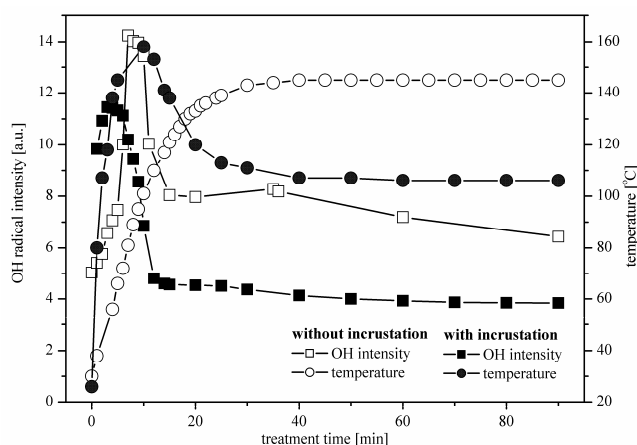


Fig. 2 – Temperature and OH radical intensity during the plasma treatment of iron samples at applied power of 400 W.

Tabel 1

Maximal temperatures of samples without incrustation

Power [W]	Maximal temperature [°C]		
	iron	bronze	brass
100	119	134	139
200	150	164	170
300	173	185	188

Tabel 2

Maximal temperatures of samples with incrustation

Power [W]	Maximal temperature [°C]			
	iron	bronze	brass	copper
100	40	73	142	41
200	97	159	162	179
300	-	153	182	195

### 3.2. BRASS SAMPLES WITH ALKALINE CORROSION LAYERS

In case of the brass corrosion layers obtained in the alkaline atmosphere, samples without the incrustation had higher temperature than samples with the incrustation (Tabel 3). The opposite behavior was observed for samples corroded in the acidic atmosphere; samples with the incrustation had higher temperature than samples without the incrustation. These different temperatures are caused by different thermal resistance of corrosion layers – each corrosion atmosphere had its own corrosion products. The exothermic character of the plasma active particles reactions with corrosion products differs, too and thus we suppose that the final sample temperature combines either described effects or even some other effect which is unknown up to now.

Tabel 3

Sample maximal temperatures in °C

Discharge power [W]	Alkaline atmosphere		Acidic atmosphere	
	without incrustation	with incrustation	without incrustation	with incrustation
100 W	139	117	112	144
200 W	151	144	142	164
300 W	188	170	158	184
400 W	206	177	170	193

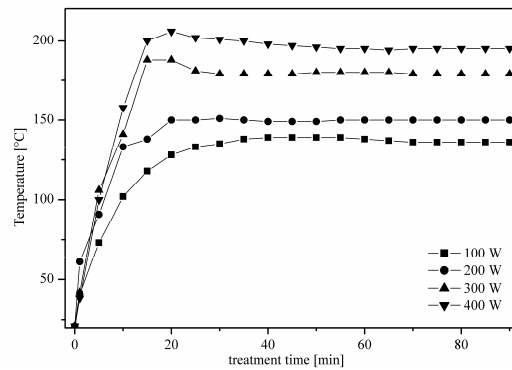


Fig. 3 – Sample temperature evolution during the plasma treatment of alkaline corrosion on brass without incrustation.

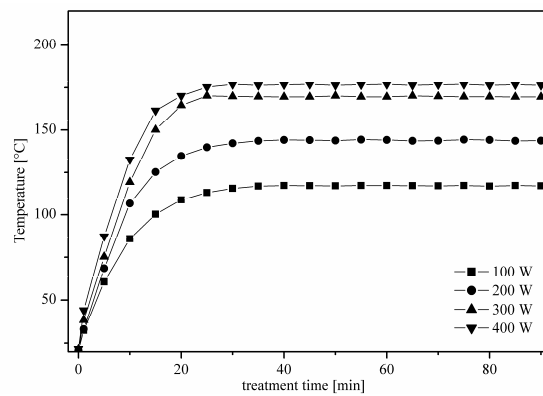


Fig. 4 – Sample temperature evolution during the plasma treatment of alkaline corrosion on brass with incrustation.

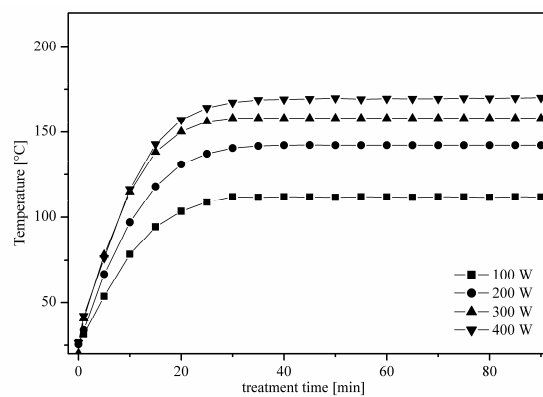


Fig. 5 – Sample temperature evolution during the plasma treatment of acidic corrosion on brass without incrustation.

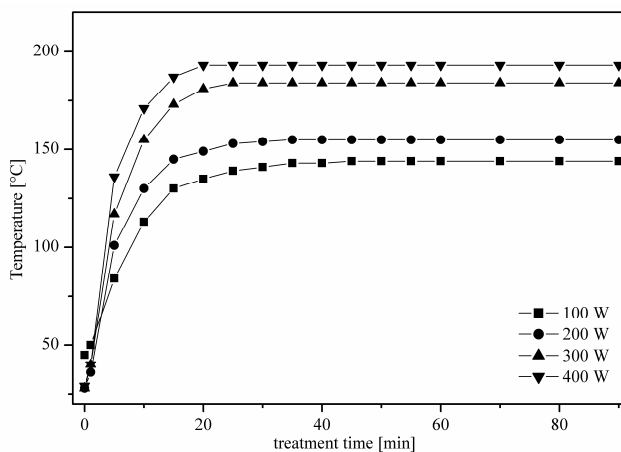


Fig. 6 – Sample temperature evolution during the plasma treatment of acidic corrosion on brass with incrustation.

The optical emission spectra (focused mainly on OH radicals) were taken during the treatment simultaneously with sample temperatures. The relative intensity of OH radicals in the interval of 305–312 nm was calculated (Figs. 7–10). The process is considered to be terminated when the relative intensity of OH radical reaches 10 % of its maximal value or when it is constant [16]. As it can be seen from Figs. 7–10, the intensity of OH radicals increased at the beginning of each process and then decreased again.

In the case of samples corroded in the acidic atmosphere (Fig. 7), the process is very fast and the OH radical presence remains nearly constant after the first 20 minutes of the plasma treatment. This well correlates with the sample temperature that increases rapidly and remains nearly constant after the same treatment time (Fig. 3). The samples covered by corrosion with the incrustation (Fig. 4 and Fig. 8) show the same correlation between OH radical intensities and sample temperatures. The presence of two peaks of the OH relative intensity (Fig. 8) can be explained by a consequence of two processes. The first of them corresponds to the reaction of hydrogen active particles with oxygen bounded in the sandy layer. The second one reflects the reactions with metal (brass) corrosion products.

The correlation between sample temperatures and OH radical intensity is observed also in the case of samples prepared in the ammonia atmosphere. The non-incrusted corrosion removal is much slower in comparison with the samples prepared in the acidic atmosphere because chlorides react with active hydrogen faster than amino compounds. Due to this fact, the maximal sample temperature is also lower than in the case of samples prepared in the acidic environment. OH radical intensity during the treatment of samples covered by the incrustated corrosion shows only one maximum at the short treatment time that also corresponds to the reaction of hydrogen active particles with oxygen bounded in the sandy layer.



There is no other OH emission maximum because of much slower removal of inner corrosion layers. The maximal temperature of incrustated samples is higher because they are effectively heated during the outer layers reduction (also the temperature increase is faster in comparison with the non-incrustated corrosion) and this elevated temperature is kept for the long time due to very limited thermal conductivity under the low pressure conditions.

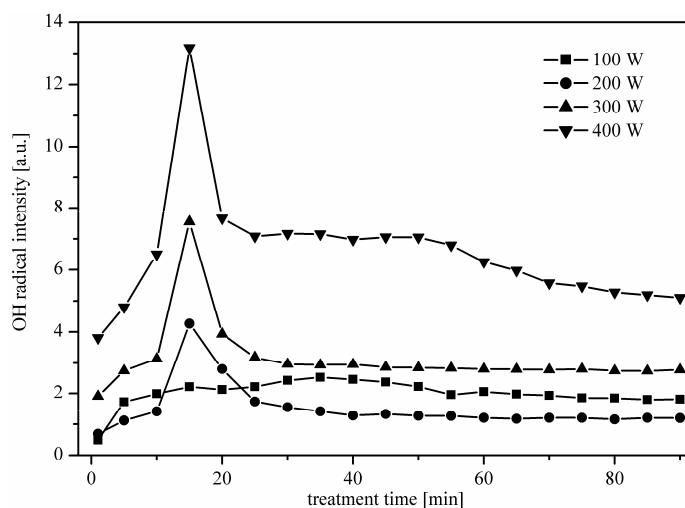


Fig. 7 – Relative intensity of OH radicals during the plasma treatment of alkaline corrosion on brass without incrustation.

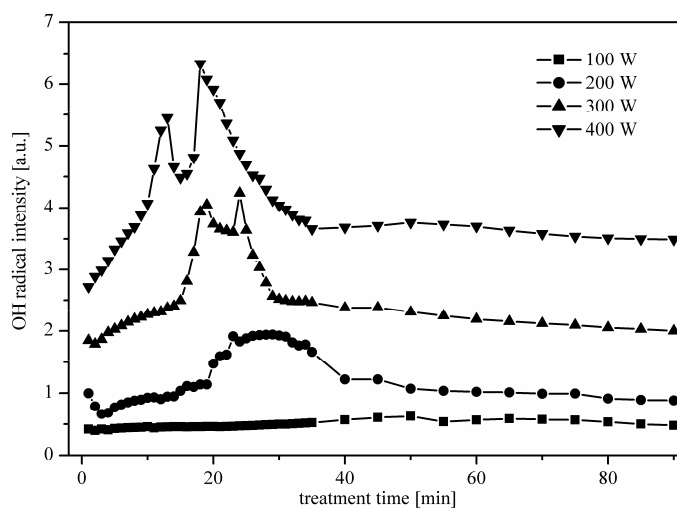


Fig. 8 – Relative intensity of OH radicals during the plasma treatment of alkaline corrosion on brass with incrustation.

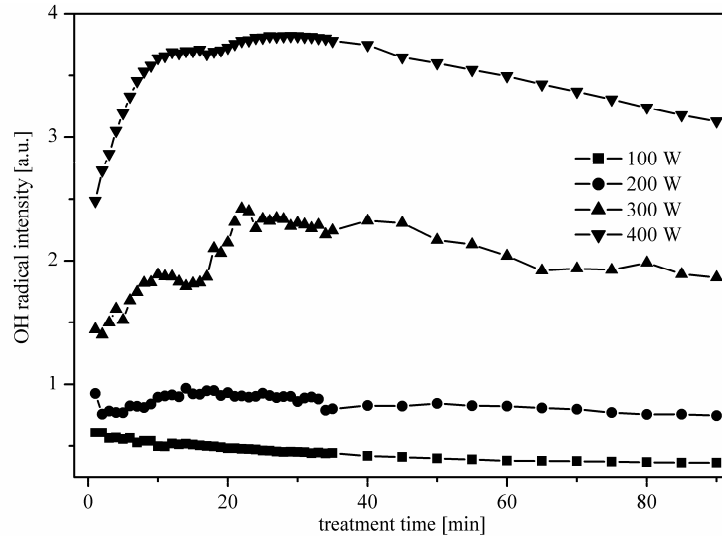


Fig. 9 – Relative intensity of OH radicals during the plasma treatment of acidic corrosion on brass without incrustation.

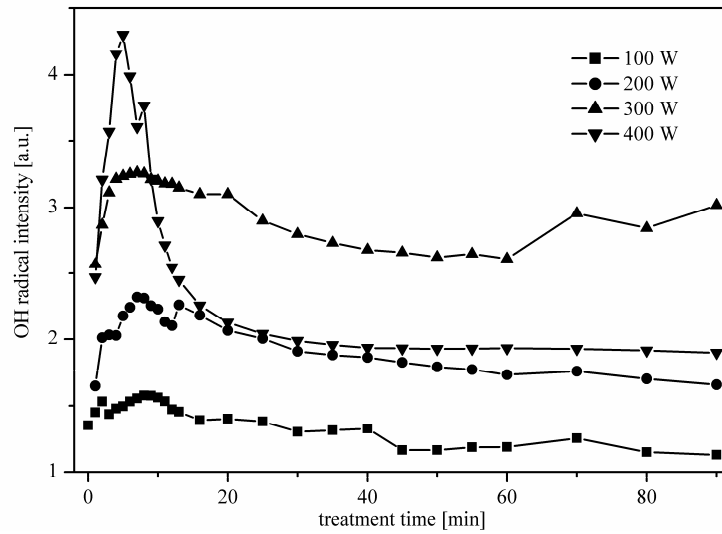


Fig. 10 – Relative intensity of OH radicals during the plasma treatment of acidic corrosion on brass with incrustation.

The OH radical spectra were simultaneously used for the plasma rotation temperature calculation. Rotation temperatures (calculated from obtained emission spectra) were estimated of about 600 K independently on applied power or on the type of the corrosion layer.

### 3.3. TEMPERATURE DEPENDENCE OF NON-CORRODED BRASS SAMPLE ON ITS SIZE

To separate the influence of exothermic reactions heating from the other processes (plasma particles impact and inductive heating), the set of non-corroded samples of different weight and of almost cubic shape was prepared (see Tab. 4). These samples were treated in plasma under the standard conditions described above (pressure, hydrogen flow) at applied power of 300 W in the continuous regime. Temperature evolution of selected samples is shown in Fig. 11. As it can be seen, the temperature increase is slower if a bigger sample is treated, and the thermal stabilization takes longer time directly proportional to the sample size. Maximal temperatures of these samples are listed in Tab. 4, too and they are plotted as a function of the sample mass in Fig. 12. The sample maximal temperature is directly proportional to the linear size of the sample; deviations are caused by a non-ideally cubic shape of the used samples. Note that sample C is nearly equivalent (by its weight) to the samples presented in section 3.2.

*Tabel 4*

Maximal temperature of differently sized brass samples without corrosion layer

Sample	A	B	C	D	E	F	G	H
Weight [g]	11	27	40	78	90	293	535	1046
Maximal temperature [°C]	144	141	152	170	173	184	185	201

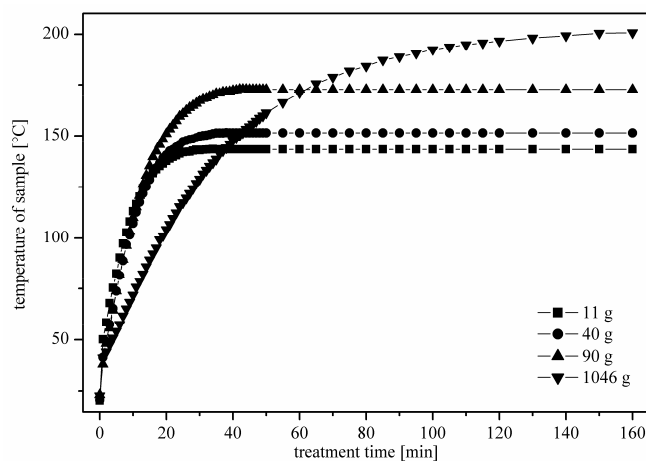


Fig. 11 – Temperature of selected differently sized brass samples without corrosion layer.

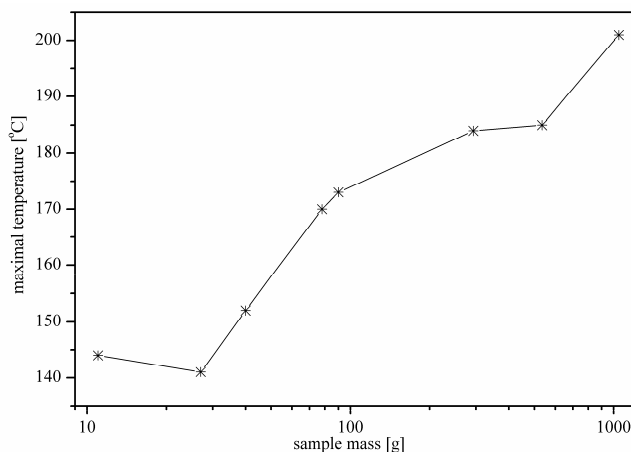


Fig. 12 – Maximal temperature of brass samples without corrosion layer in the dependence on their mass.

#### 4. CONCLUSIONS

Several types of corrosion layers of four metals (iron, copper, bronze and brass) were prepared. These samples were treated by low-pressure low-temperature hydrogen RF plasma. This method can be very important step in the restoration of archaeological artifacts in future.

In the first part, samples of mentioned metals with or without sandy incrustation were treated by plasma at selected applied powers in continuous regime. The maximal temperature of the samples with the incrustation was lower than of samples without incrustation under the same conditions. This difference is due to shielding effect of the incrustation grains, by other words, incrustation decreases the direct interaction of plasma active particles with the corrosion layers.

In the second part, corrosion layers on brass were prepared in acidic or alkaline atmosphere with or without sandy incrustation. The whole process of plasma treatment was monitored by optical emission spectroscopy. Relative intensity of OH radicals and rotational temperature of 600 K were calculated from the obtained data. The sample temperature was monitored by the thermocouple installed directly inside the sample. The correlation between OH radical intensity and sample temperature was observed. The incrustation at samples prepared in chloric acid vapor decreased the maximal temperature due to the shielding effect that decelerates the plasma chemical removal of corrosion layers. On the other hand, in the case of samples prepared in the ammonia atmosphere, the incrustation had an opposite effect due to intense heating of the sample during the reaction with oxygen presented in the outer corrosion layers (mainly at sandy grains).

In the last part, temperature effect on the non-corroded brass samples with different size was monitored. The maximal sample temperature was directly proportional to the linear size (or the third root of weight) of the treated sample.

**Acknowledgements.** This work has been supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic, project No. DF11P01OW004.

## REFERENCES

1. Dillman P, Beranger G, Piccardo P, Matthiesen H., *Corrosion of metallic heritage artefacts – investigation, conservation and prediction of long term behaviour*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2007.
2. Vepřek S, Patscheider J, Elmer J., *Recent progress in the restoration of archeological metallic artifacts by means of low-pressure plasma treatment*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, **8**, 445–466 (1986).
3. Vepřek, S., Patscheider, J. and Elmer, J., *Restoration and conservation of ancient artifacts: A new area of application of plasma chemistry*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, **5**, 201–209 (1985).
4. Patscheider J., Vepřek S., *Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts*, Studies in Conservation, **31**, 1, 29–37 (1986).
5. Sjogren, A., Buchwald, V. F., *Hydrogen plasma reactions in a DC mode plasma conservation of iron meteorites and antiquities*, Studies in Conservation, **36**, 161–171, 1991.
6. Graaf, M. J., Severens, R., van de Sande, M. J. F., van de Sande, M. C. M., Schram, D. C., Meijers, H. J. M., Kars, H., *Hydrogen atom cleaning of archaeological artefacts*, Journal of Nuclear Materials, **200**, 380–382 (1993).
7. Graaf, M. J., Severens, R., van Izendoorn, L. J., Munnik, F., M. C. M., Meijers, H. J. M., Kars, H., van de Sande, M. C. M., Schram, D. C., *Cleaning of iron archaeological artefacts by cascaded arc plasma treatment*, Surface and Coatings Technology, **74–75**, 351–354 (1995).
8. Saetone, E. A. O., da Matta, J. A. S., Alva, W., Chubaci, J. F. O., Fantini, M. C. A., Galvao, R. M. O., Kiyohara, P. and Tabacniks, M. H., *Plasma cleaning and analysis of archaeological artefacts from Sipán*, J. Phys. D: Appl. Phys., **36**, 842–848 (2003).
9. Ingo, G. M., De Caro, T., Riccucci, C., Angelini, E., Grassini, S., Balbi, S., Bernardini, P., Salvi, D., Bousselmi, L., Cilingiroglu, A., Gener, M., Gouda, V. K., Al Jarrah, O., Khosroff, S., Mahdjoub, Z., Al Saad, Z., El-Saddik, W., Vassiliou, P., *Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archaeological artefacts from Mediterranean basin*, Applied Physics A – Materials Science & Processing, **83**, 513–520 (2006).
10. Novakovic, J., Papadopoulou, O., Vassiliou, P., Filippaki, E., Bassiakos, Y., *Plasma reduction of bronze corrosion developed under long-term artificial ageing*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **395**, 2235–2244 (2009).
11. Kotzamanidi, I., Vassilliou, P., Sarris, Em., Anastassiadis, A., Filippaki, L., Fillippakis, S.E., *Effects of plasma cleaning and conservation treatment on the corrosion layer of corroded steel-XRD evaluation*, Anti-Corrosion Methods and Materials, **49**, 256–263 (2002).
12. Daniels, V. D., Holland, L. and Pascoe, M. W., *Gas plasma reactions for the conservation of antiquities*, Studies in Conservation, **24**, 85–92 (1979).
13. Schmidt-Ott, K. and Boissonnas, L., *Low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artefacts*, Studies in Conservation, **31**, 29–37 (2002).

14. Schmidt-Ott, K., *Plasma-reduction: Its potential for use in the conservation of metals*. Proceedings of Metal, 2004, 4–8 October, pp. 235–246.
15. Sázkavská, V., Křma, F., Šimšová, T., Zemánek, N., *Plasmachemical removal of corrosion layers from iron in pulsed RF discharge*, Journal of Physics: Conference Series, **207**, Art. 012011 (2010).
16. Rašková, Z., Křma, F., Klíma, M., Kousal, J., *Characterisation of plasmachemical treatment of archaeological artefacts*, Czechoslovak Journal of Physics, **52**, D927–D932 (2002).
17. Scott, D. A., Maish, J. P., *A Lydian Bed of Iron*, Bronze and Copper – Technical Examination of a Metallurgical Masterpiece, Studies in Conservation, 55, 3–19 (2010).
18. Řádková, L., Sázkavská, V., Křma, F., *Reduction of brass corrosion layers using hydrogen plasma*, Proceedings of EUROCORR 2012, Istanbul, pp. 1265–1270.
19. Fojtíková, P., Řádková, L., Míka, F., Křma, F., *Hydrogen plasma treatment of model corrosion layers on bronze*, Proceedings of Students conference Chemie je život, Brno, FCH BUT, 2012, pp. 288–292.
20. Rimmer, M., Watkinson, D., Wang, Q., *The efficiency of chloride extraction from archaeological iron objects using deoxygenated alkaline solutions*, Studies in conservation, **57**, 29–41 (2012).

## Application of low temperature plasmas for restoration/conservation of archaeological objects

F Krčma<sup>1,4</sup>, L Blahová<sup>1</sup>, P Fojtíková<sup>1</sup>, W G Graham<sup>2</sup>, H. Grossmannová<sup>1,3</sup>,  
L Hlochová<sup>1</sup>, J Horák<sup>1</sup>, D Janová<sup>1</sup>, C P Kelsey<sup>2</sup>, Z Kozáková<sup>1</sup>, V Mazánková<sup>1</sup>,  
M Procházka<sup>1</sup>, R Příkryl<sup>1</sup>, L Řádková<sup>1</sup>, V Sázavská<sup>1</sup>, M Vašíček<sup>1</sup>, R Veverková<sup>1</sup>,  
M Zmrzlý<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic

<sup>2</sup> Queens University Belfast, Center Plasma Physics, Belfast BT7 1NN, Antrim, North Ireland

<sup>3</sup> Technical Museum Brno, Purkyňova 105, 612 00 Brno, Czech Republic

E-mail: krcma@fch.vutbr.cz

**Abstract.** The low-temperature low-pressure hydrogen based plasmas were used to study the influence of processes and discharge conditions on corrosion removal. The capacitive coupled RF discharge in the continuous or pulsed regime was used at operating pressure of 100–200 Pa. Plasma treatment was monitored by optical emission spectroscopy. To be able to study influence of various process parameters, the model corroded samples with and without sandy incrustation were prepared. The SEM-EDX analyzes were carried out to verify corrosion removal efficiency. Experimental conditions were optimized for the selected most frequent materials of original metallic archaeological objects (iron, bronze, copper, and brass). Chlorides removal is based on hydrogen ion reactions while oxides are removed mainly by neutral species interactions. A special focus was kept for the samples temperature because it was necessary to avoid any metallographic changes in the material structure. The application of higher power pulsed regime with low duty cycle seems to be the best treatment regime. The low pressure hydrogen plasma is not applicable for objects with a very broken structure or for non-metallic objects due to the non-uniform heat stress. Due to this fact, the new developed plasmas generated in liquids were applied on selected original archaeological glass materials.

### 1. Introduction

The conservation/restoration operations are applied widely in practice for various historical objects. Conservation means a human activity (direct or indirect) which is aimed at increasing their expected life or damaged objects or their collections [1]. The father of modern archaeological conservation is Friedrich Rathgen [2]. Restoration means only a direct human activity. It is aimed at ensuring that the damaged object in a collection gets its aesthetic (sometimes original) or historic look [1].

The conservation/restoration of excavated archaeological objects is a very important procedure to keep these unique historical documents for future generations. The main conservation goals are

<sup>4</sup> To whom any correspondence should be addressed.



elimination of corrosive agents and stimulators of corrosion (mainly chlorine ions), removal or reduction of corrosion layers (i.e. discovering the original objects surface) and finally, protection against further corrosion during the object storage [3].

The excavated ancient objects are made of various materials depending on the historical epoch. The majority of objects is made of metals (mainly iron and bronze), glass or ceramics. The objects are commonly affected by various corrosion kinds with different intensity. The given state of any objects is dependent on many facts, mainly on object material, artefact manufacturing technology (strongly dependent on the epoch and locality), storing duration between manufacturing and excavation, and composition of corrosive surrounding. The storage conditions between object excavation and conservation as well as precedent conservation procedures must be included, too, if object is not conserved immediately after excavation. Thus every object, even excavated at the same locality, is original with its own history.

Cleaning of archaeological artefacts surface is an irreversible process. Its main task is revealing the original surface or its remains if the object is too damaged. Classical cleaning methods used in practice are surface mechanical methods, solvent-based methods, and chemical methods.

The mechanical cleaning methods include a manual removal of dust usually by fine cloth, an air cleaning (vacuuming and blowing air), a mechanical cleaning with handy instruments (scalpel, saber, dental drill, etc.), a removal of non-functional surface coating systems of organic origin using heat, vibration and ultrasonic cleaning, abrasive methods, blasting, grinding and polishing, scrubbing, and laser. Application of nearly all these techniques induces a great mechanical and sometimes also local thermal overheating that can lead to non-wished object damage [4].

Cleaning with solvents and solutions transform impurities and corrosion compounds into the solution and it leads to their washing out. Distilled water is used very often because it is cheap and its polar character wets metals and corrosion products very well. Various surfactants are added into the cleaning water solution or pure organic solvents are applied if impurities are of organic origin (varnishes, oils, waxes, etc.).

The principle of chemical cleaning procedures is the conversion of chemical impurities using specific chemical reactions. Alkaline solutions (like sodium hydroxide or ammonia water solutions) remove organic as well as inorganic impurities. Although many of corrosion products are soluble in acidic solutions very well, secondary corrosion initiated by these solutions could be the serious problem. The electrochemical cleaning of metals is another possible surface cleaning method. During the electrolytic cleaning, the metal core of the treated object is connected to the negative pole of an external source, and it becomes cathode. The anode can be carbon, stainless steel or other electrically conductive material [5]. The last chemical cleaning method is the use of complex forming agents. These are water-soluble chemical compounds that form soluble complexes with the metal ions. For example, Chelaton III, polyphosphates (removal of lime crusts on the surface of archaeological artefacts) or thiourea (cleaning silver corrosion products) are often used in practice [6].

All these classical conservation procedures are typically man powered (mechanical conservation) or time (other) consuming. Thus there is a task to develop some other or additional procedures that will allow reducing these demands.

One of the alternative modern methods of cleaning is a plasma chemical treatment of archaeological artefacts. The great advantage of the plasma treatment is the fact that it is a "dry way" process that can be simultaneously applied on more objects depending on their kind and device dimensions. This prevents further corrosion, which may be caused by the presence of an aqueous environment. Also, there is no dissolution of the metal itself, as for example in aqueous solutions of Chelaton III. The complete removal of corrosion layers using the hydrogen based low pressure plasma is not possible from all materials. It was confirmed for silver made objects, only [7]. In other cases, the corrosion layers are not removed fully but they start to be much brittle and thus significantly softer mechanical or shorter chemical cleaning can be applied. Of course, some disadvantages of plasma chemical treatment exist. If the treatment is carried out at high power and continuous mode, object could be damaged by high temperature itself or indirectly by non-uniform thermal stress. The surface



layer called patina presented at the copper based materials surface (bronze or brass) can be damaged, too [5], and thus some historical information can be loosed.

One of the first mentions of the reduction by the low temperature plasma comes from Daniels, who was able to reduce polluted layers of silver back to silver. He treated Daguerreotypes, too [8].

At mid-80s, Stanislav Veprek from the Institute of Inorganic Chemistry, University of Zurich successfully applied plasma chemical reduction on various ancient metallic objects [9]. The plasma chemical equipment consisted of the discharge Pyrex glass tube (diameter of 15 cm, length of 45 cm) with two outer water cooled electrodes which were connected to the RF generator (80 MHz, 2 kW). Hydrogen and some hydrogen based gas mixtures were used in his studies. The temperature was measured by a mercury thermometer placed inside the reactor. The treated objects were hung on a thin iron wire or lying on a quartz glass grid. Veprek's group treated mainly iron objects and temperature during the process could not exceed 400°C [10]. Later experiments confirmed that such temperature is too high to prevent local crystallographic changes in iron based materials, and thus contemporary museums workers require lower temperatures, in case of iron not exceeding 200°C. This temperature, as was confirmed recently, should be too high for some other metals, mainly for bronze.

Plasma reduction technique has been applied at Swiss National Museum since 1994. Radiofrequency generator (27 MHz) is used, and the gas pressure (hydrogen and argon) is 15–40 Pa. Iron and silver artefacts were treated [11].

In the Central Bohemian Museum in Roztoky u Prahy (Czech Republic), the plasma chemical equipment was used at the Department of Conservation Collections since 1996. Unfortunately, this equipment was damaged by floods in 2002 and was not rebuild yet.

Our research group has a good collaboration with Technical Museum in Brno where a big plasma chemical experimental device (diameter of 40 cm and length of 150 cm) is installed under the Methodical Centre of Conservation (MCK). Thus our results presented later are immediately applied in the conservators practice.

However, the low-pressure low-temperature hydrogen based plasma is non-applicable on objects with broken structure as well as on glass and ceramics. The application of plasma jets penetrating into liquid was tested for the corrosion removal from glass samples [12]. Recent progress in the field of electrical discharges generated directly in liquids allowed application of devices used in plasma based surgery for the surface treatment of ancient objects.

The presented paper gives our recent results and progress in the field of low-temperature low-pressure plasma application on metallic model samples. The second part gives the first results of discharges in liquids application on the corrosion removal from ancient glass objects.

## 2. Experimental set up

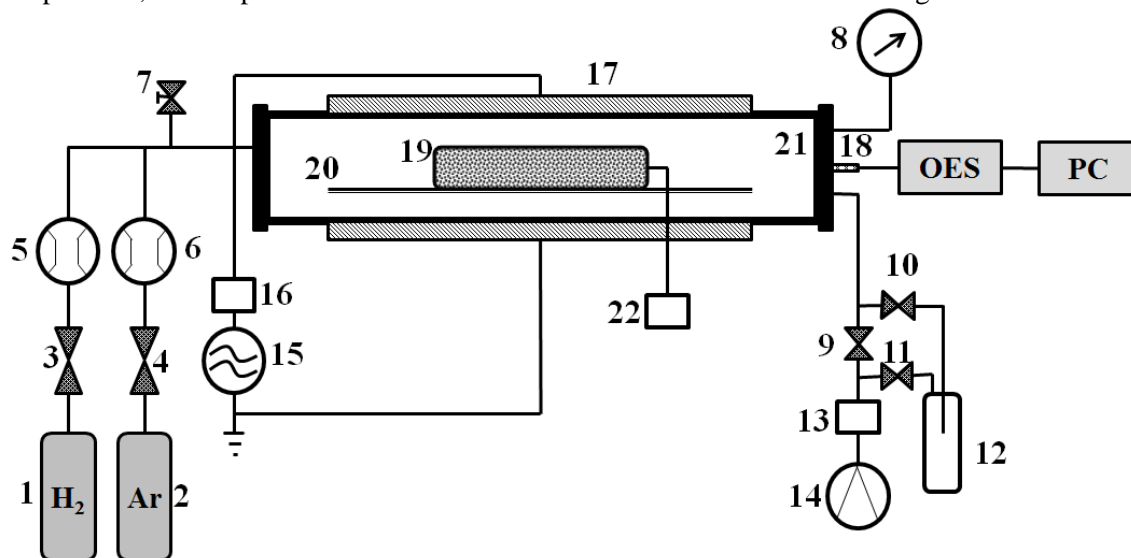
### 2.1 Low-temperature low- pressure RF device

The plasma treatment was carried out using the experimental set up depicted in figure 1. The Quartz cylindrical reactor (90 cm long and 9.5 cm in the diameter) was surrounded by two external copper electrodes supplied by a radio-frequency generator (13.56 MHz) through an automatic matching network. The sample was placed onto a glass grid holder (consisting of two parallel Pyrex tubes, with outer diameter of 6 mm, fixed at the ends of reactor) at the reactor central part. The experiment took place in pure hydrogen (99.9 %) or various hydrogen-argon mixtures at pressure around 160 Pa and constant total gas flow rate of 50 sccm. Samples were treated at different applied RF plasma power of 100 W, 200 W, 300 W and 400 W in a pulsed mode with a selected duty cycle of 25–100% with frequency of 1 kHz. The treatment duration was up to 120 minutes.

During the plasma chemical reduction, hydrogen and argon ions, radicals and excited molecules react with oxygen and chlorine that are the main elements of the corrosion layers (see in [13, 14]). OH radicals and HCl molecules are formed by these reactions. The OH radicals were monitored continuously by the optical emission spectroscopy using the Ocean Optics HR4000 spectrometer with 2400 gr/mm grating. An optical fiber was placed at a quartz window mounted at the reactor axis. Data

obtained from this method were used to calculate integral intensities of OH radicals that were used for the process monitoring according to the procedure described in [15]. The HCl presence was directly confirmed by IR absorption spectroscopy because no HCl bands were found in the emission spectra. HCl presence was also confirmed indirectly by a consequent corrosion of aluminum parts downstream of the discharge. To avoid the pump oil damage by the HCl molecules, a liquid nitrogen trap with aluminum wires was added into the pumping system.

Temperature of the sample during the treatment was measured by a K-type thermocouple installed 5 mm inside the sample metallic body. To avoid electromagnetic induction influence on the measured temperature, the temperature values were read out at the end of the 5 s discharge break.



**Figure 1.** Scheme of the low-temperature low-pressure RF plasma device:

1, 2 – high pressure bottles; 3,4 – on/off valves; 5, 6 – mass flow controllers; 7 – needle valve; 8 – capacitance gauge; 9, 10, 11 – on/off valves; 12 – liquid nitrogen trap filled by aluminum wires; 13 – butterfly valve, 14 – rotary oil pump, 15 – RF generator; 16 – matching network; 17 – copper electrodes; 18 – quartz optical fiber; 19 – treated sample; 20 – glass grid holder; 21 – Quartz reactor; 22 – thermocouple.

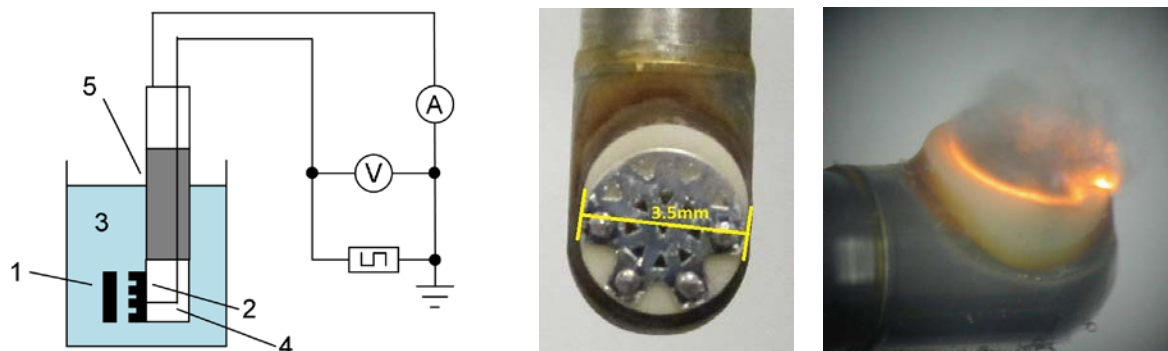
Model samples used in the presented study were prepared from the most common archaeological metals using hydrochloric acid vapor (for iron, copper, bronze and brass samples) and ammonia solution (for brass samples, only). Two different sets were prepared: The first one with a pure corrosion layer, the second one with a sand incrustation for better simulation of the real situation of an excavated archaeological artifact. The samples preparation was described in details in [16].

The composition of the corrosion layers is typically very complex [3]. Various oxides and chlorides (both also hydrogenated or with crystalline water) were detected by XRD analysis. The elementary abundance was obtained by SEM-EDX analysis.

## 2.2 Plasma operating in liquid

Plasma was created by a special multielectrode device which principal scheme is shown in figure 2. It is a high-performance instrument which is commonly used in biomedicine at the present time. This system even allows a direct contact with the targeted sample. This system operates as a multi-electrode setup with a driving circuit producing 100 kHz RF bipolar square wave at relatively low voltage signals (up to 600 V). Current was determined via voltage drop at known resistance. The main factor for the treatment was obviously the solution conductivity which depended on temperature and added salt concentration and the distance between the treated sample and the electrode. Further, the presence of other dissolved or suspended particles or nearby physical structures had a inconsiderable influence.

The discharge chemistry in each specific instance was also affected by the applied current. The optimal experimental conditions for the archaeological artefacts treatment were obtained using 0.9% water solution of sodium chloride (solution conductivity of  $13 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). The best distance between the treated surface and the front of the multi-electrode head was about 1 mm, and the optimal applied power was about 5 W.



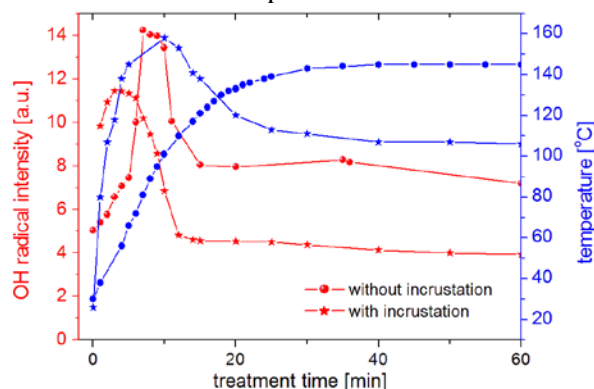
**Figure 2.** Left: The scheme of the experimental set-up: 1 – treated sample; 2 – powered electrode; 3 – water solution; 4 – insulator; 5 – grounded electrode; right – electrode head and electrode head under operation.

The underwater discharge was used for the glass samples treatment. Presented results were obtained using the real archaeological artefacts which have laid in the soil since 17<sup>th</sup>–18<sup>th</sup> century. The beads and the ceramics were from different locations (Mistřín, Moravičany and Brno, Czech Republic) and the waste from blowing glass, glass from vessels and ingots from glass were found in the pond Huťský, Josefov, Czech Republic.

### 3. Results

#### 3.1 Treatment of metallic samples by low pressure device

The example of the sample temperature and OH radical intensity that reflects corrosion removal process is given by figure 3 for iron corroded samples without and with incrustation.



**Figure 3.** Temperature and OH radical intensity during the plasma treatment of iron samples at applied power of 400 W.

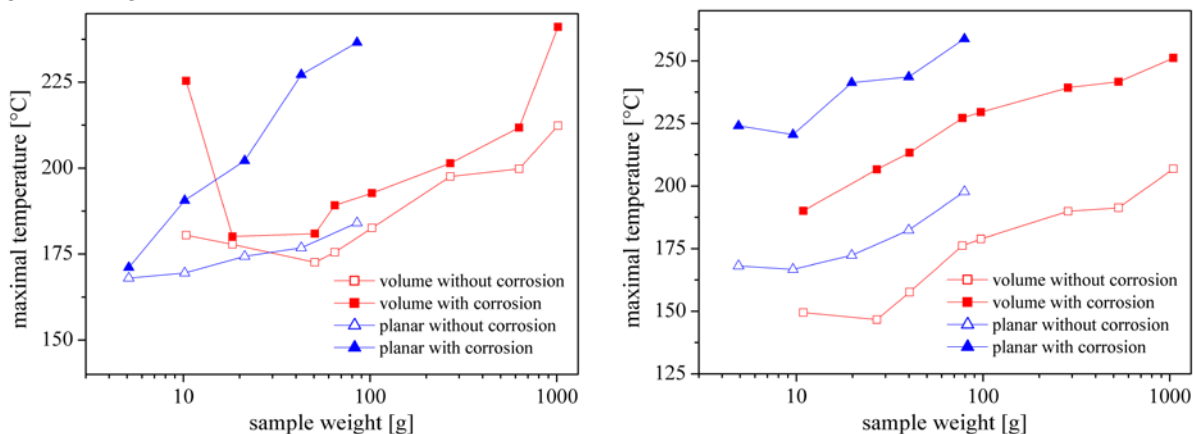
It can be seen that the OH intensity increases at the beginning of the process at both cases. This intensity increase is faster in case of the incrustated sample. When the slightly bounded oxygen at incrustation layers is removed, the rest of incrustation plays a shielding role and thus the plasma active particles do not interact directly with the corroded surface. Consequently, the OH radical intensity

drops down. This is the probable reason why OH radical intensity is lower after the initial peak in case of sample covered by corrosion with incrustation.

The temperature of the non-incrusted samples increased during the first 30 minutes of the plasma treatment, and after that it remained constant. During the treatment of the incrustrated samples, much faster but only a temporal increase of temperature was observed. After that, the temperature was significantly lower in contrary to the non-incrusted samples as it can be seen from figure 3. In this case, the maximal temperature was even higher than the maximal temperature of the non-incrusted sample.

Temperature dependences on applied power showed that the maximal temperatures were significantly lower at the lower applied powers. Due to the fact, no temperature peak at the process beginning is observed. The similar results have been obtained for all used metals [16].

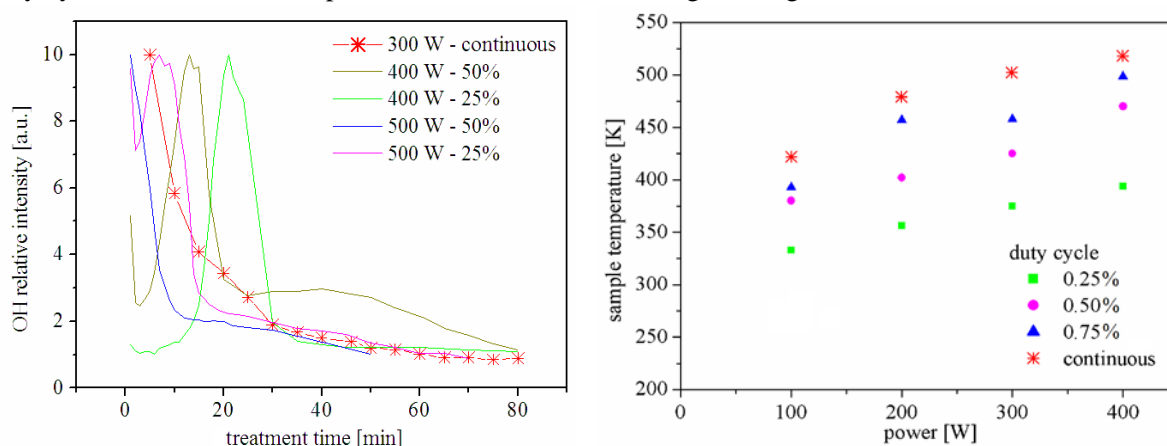
To verify the influence of sample size and shape on the maximal temperature during the plasma treatment, two sets of non-corroded samples of different weight were prepared for each studied material. The first set contained samples of almost cubic shape (in graphs they are denoted as volume samples) and the planar samples of 2 mm thickness were in the second one. These samples were treated in plasma under the standard conditions described above (pressure and hydrogen flow) at applied power of 300 W in the continuous regime. Applied power of 150 W was used for the bronze samples treatment due to higher temperature sensitivity of this material. An example of temperature evolution of selected brass samples was shown recently [16]. The temperature increase is slower if a bigger sample is treated, and the thermal stabilization takes longer time. The maximal temperature increases with the sample mass (see figure 4). After this measurement, the same samples were corroded in HCl vapor in sandy environment to prepare corrosion with incrustation, and the experiment was repeated. The temperature time evolution was according to combination of results described above in text and in figure 3. The maximal temperatures for copper and brass samples are given in figure 4, the other materials showed similar behavior.



**Figure 4.** Maximal sample temperatures reached during the plasma treatment of non-corroded and corroded with incrustation samples of different shape; left – copper; right – brass.

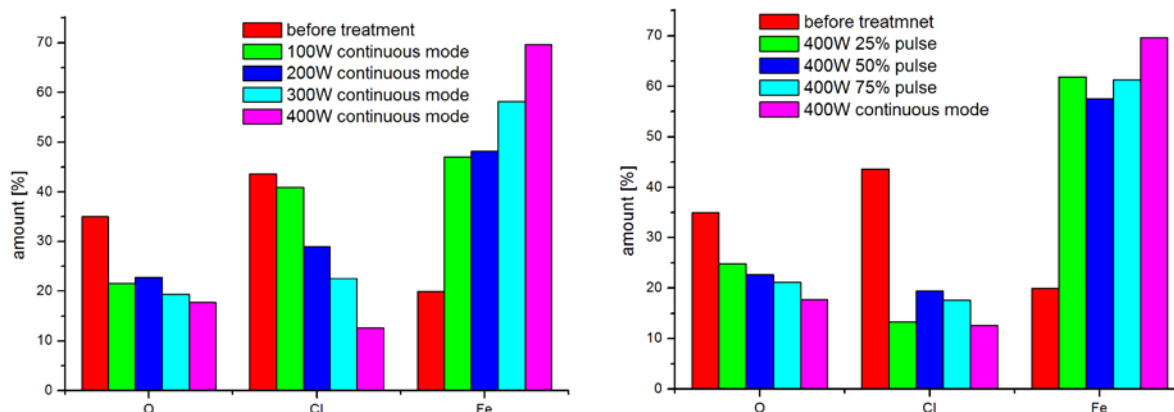
This figure clearly shows that maximal temperature is exponentially proportional to the sample mass. This means that the sample heating is dominantly due to the direct interaction with plasma active particles (note that neutral gas temperature calculated from OH radicals is 300–350 °C [17]) and the inductive heating by RF field generating the plasma is negligible. Therefore, planar samples are heated to a slightly higher temperature. Corrosion layers removal leads to a significant increase of the maximal temperatures, mainly in the case of the planar samples. The corrosion layers influence is much higher in case of brass. The process is also dependent on the plasma treatment conditions, mainly on the applied power. Nearly no difference between samples with and without corrosion was observed for bronze samples that were treated at half applied power (not shown here).

The previous results showed importance of the applied power with respect to the treated object maximal temperature. Particles generated in plasma have some lifetime, and thus we have tried to verify the role of the post-discharge period on the corrosion removal process. A lot of experiments have been carried out with different applied power and the duty cycle. An example is shown in figure 5 left. It is clearly visible that the corrosion removal is enhanced by the increasing applied power and it is slower at shorter duty cycles. By other words, it is strongly dependent on the mean energy. If mean energy is too low, the corrosion removal is too slow or even inefficient. On the other hand, too high mean applied power leads to too high maximal temperature (see figure 5 right) during the processing, and thus the crystallographic changes can be induced. Adjustment of the treatment conditions is more complicated in case of bronze due to the local overheating in the surrounding of ion impact to the surface that can lead to an unwanted evaporation of tin from the sample surface. It can be pointed that the maximal temperature is lower at higher applied power during the pulse with the lower duty cycle at the same mean power as it can be seen from figure 5 right.



**Figure 5.** Left – influence of applied power and duty cycle on the evolution of OH radicals during the plasma treatment of iron samples; right – maximal brass sample temperatures as a function of applied power and duty cycle.

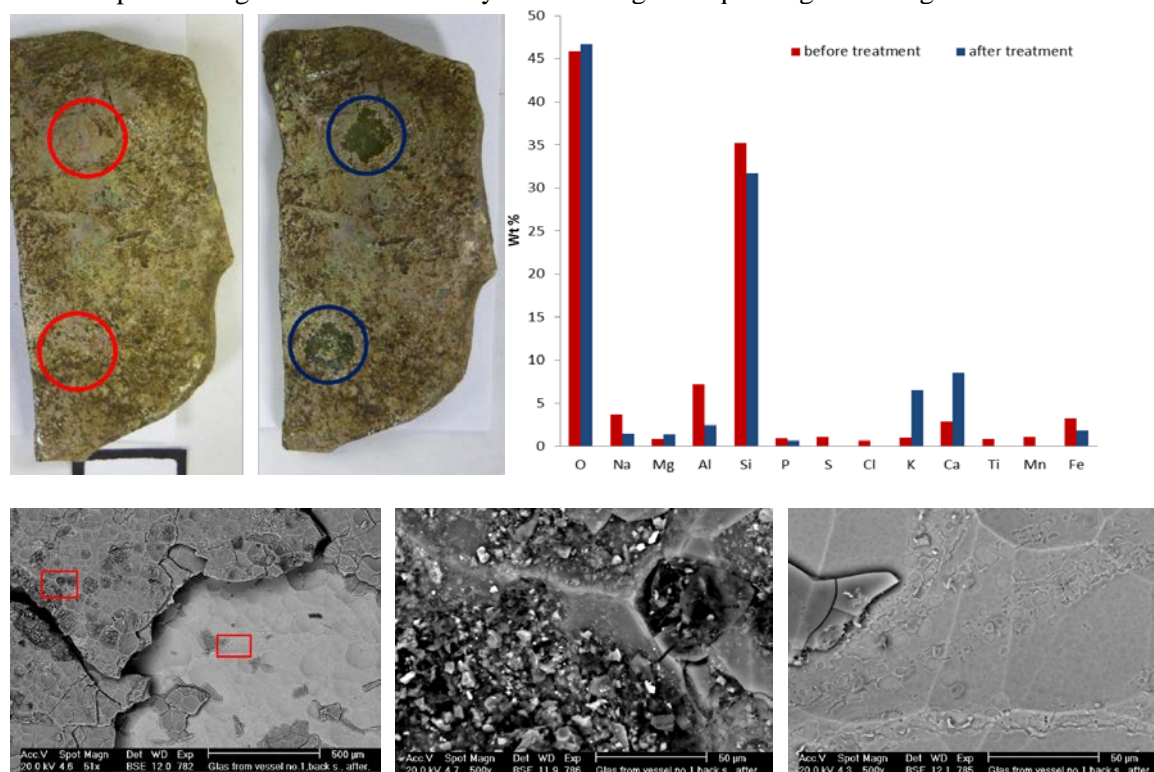
The elementary analysis of surface layers showed a significant difference of corrosive elements abundance depending on the treatment conditions as it is shown in figure 6. The comparison of the pulsed and the continuous regime of plasma treatment is also included. It can be seen that the amount of oxygen and chlorine decreases with increasing applied power in the continual regime. The same dependence of oxygen concentration can be seen in the pulsed regime. The concentration of chlorine is more or less independent on the duty cycle parameter. This means that oxygen compounds removal is more dependent on the applied mean power or sample temperature. Chlorides removal is dependent on the absolute value of the applied power during the active part of the duty cycle. Thus, it can be concluded that chlorides removal is mainly due to the reaction of hydrogen ions with surface compounds, but oxygen compounds are decomposed by hydrogen ions as well as by neutral hydrogen atoms.



**Figure 6.** Material analyzes of HCl vapor corroded iron samples after plasma treatment at different powers in continuous mode (left) and at 400W in pulsed regime (right).

### 3.2 Treatment of non-metallic samples by plasma generated in liquids

An example of the glass vessel treated by the discharge in liquid is given in figure 7.

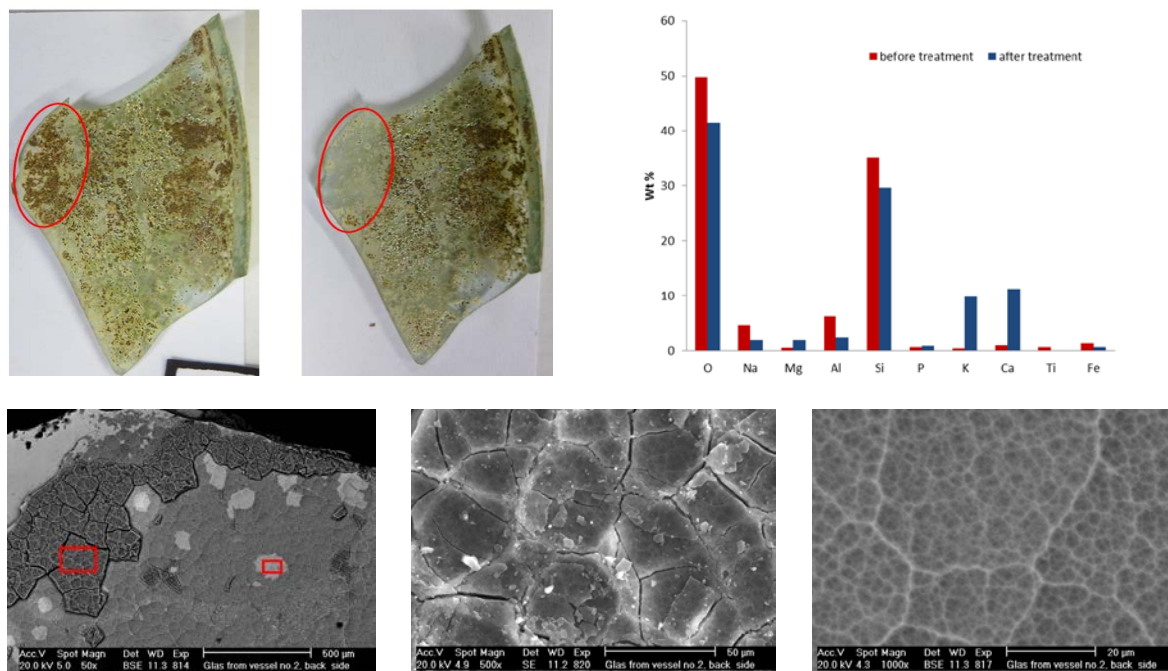


**Figure 7.** Plasma treatment of glass vessel: top left – vessel before and after treatment at marked areas; top right – comparison of elementary composition of the surface layers; bottom left – boundary between non treated and treated areas; bottom middle – high resolution SEM of non-treated area; bottom right – high resolution SEM of plasma treated area.

The treated areas are marked by circles. Surface structure changes are visible even by the naked eye and they were fully confirmed by SEM/EDX analysis. The plasma treated surface is smooth without any remarkable corrosion structures (see SEM image on the bottom right). Corrosion layers consist mainly of various oxides [18]. The EDX analysis showed that some elements coming from corrosion layers (like sulphur or chlorine) were fully removed. Surface concentrations of sodium and

aluminum were slightly decreased due to the plasma treatment. On the other hand, concentrations of potassium and calcium increased because these elements originate from the bulk glass. This is in the agreement with the processing technology used in the given locality where mainly these elements were added as a potash and lime during the glass manufacturing.

The second example is the application of the multielectrode device on another ancient glass vessel (see figure 8). Obtained results are similar as in the precedent case. Also in this second example, the successful restoration of the original surface was reached and corrosion layers were successfully removed.



**Figure 8.** Plasma treatment of another medieval glass vessel. Legend is the same as for figure 7.

Finally, figure 9 shows result of the application on a glass bead. The restoration of the original blue color is well remarkable. Detailed SEM-EDX analyzes showed more or less the same results as in both precedent cases.



**Figure 9.** Medieval glass bead before (left) and after plasma treatment (right).

#### 4. Conclusion

Two different plasma systems have been used for the corrosion removal. The low-temperature low-pressure hydrogen based plasmas were used to study the influence of processes and discharge conditions on corrosion removal from metallic artificially prepared samples. The capacitive coupled RF discharge in the continuous or pulsed regime was used at operating pressure of 100–200 Pa. To be able to verify the transfer of this laboratory study to practice in the conservation of ancient archaeological objects, the model corroded samples with and without sandy incrustation were prepared. The plasma treatment process was monitored by optical emission spectroscopy of OH radical that is produced during the decomposition of oxides contained in corrosion layers. Plasma

treatment conditions were optimized for the selected most frequent materials of original metallic archaeological objects (iron, bronze, copper, and brass). The special focus was kept for the samples temperature because it was necessary to avoid any metallographic changes in material structure. Results show that object maximal temperature is higher if the object has more planar shape and increases if incrustation layers are presented. Incrustation also leads to the shielding effect, and thus the plasma treatment must be applied in more steps where the mechanical removal of incrustation must be employed between particular plasma treatments. Application of the pulsed plasma regime increases the removal energy efficiency and decreases the maximal sample temperature, but there are some limits dependent on the treated material, especially in case of bronze where temperature over 150 °C is undesirable. The removal of oxides is mainly caused by reactions with neutral species while chlorides are decomposed mainly by interactions with hydrogen charged particles.

The low pressure hydrogen plasma is not applicable for objects with the very broken structure or for non-metallic objects due to non-uniform heat stress. Due to this fact, the plasma generated directly in liquid phase was applied on selected original ancient glass objects. The successful corrosion removal was obtained without any damage of the treated objects. The detailed research in this new direction will be a subject of further studies.

### Acknowledgements

Authors wishing to acknowledge the Ministry of Culture of the Czech Republic, project No. DF11P01OVV004.

### References

- [1] Guichen G 1999 *Museum Internat.* **51** 4–6
- [2] Gilberg M 1987 *J. Americ. Inst. Conserv.* **26** 105–120
- [3] Dillman P, Beranger G, Piccardo P and Matthiesen H 2007 *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts – Investigation, Conservation and Prediction of Long Term Behaviour* (Woodhead Publishing, Cambridge)
- [4] Moore M 2001 *J. Conserv. Museum Stud.* **7** 1–19
- [5] Hamilton D L 1999 *Methods of Conserving Underwater Archaeological Material Culture* (Conservation Files: ANTH 605, Conservation of Cultural Resources I. Nautical Archaeology Program, Texas A&M University, World Wide Web, <http://nautarch.tamu.edu/class/ANTH605>)
- [6] Benešová J 2011 *Conservation and Restoration of Metals: Protection of Cultural Heritage Objects made of Metals and Alloys* (Brno: Technical Museum Brno, Methodic Center of Conservation, 648 p.) – in Czech
- [7] Schmidt-Ott K 2008 *Application of Plasma Reduction on Iron and Silver Artefacts*, In *Ligas Metálicas: Investigação e Conservação*, ed. Ferreira da Silva A C and Homem P M (Faculty of Arts of the University of Porto)
- [8] Daniels V 1981 *Studies Conservat.* **26** 45–49
- [9] Veprek S, Patscheider J and Elmer J 1985 *Plasma Chem. Plasma Proces.* **5** 201–209
- [10] Veprek S, Eckmann Ch and Elmer J Th 1988 *Plasma Chem. Plasma Proces.* **8** 445–466
- [11] Schmidt-Ott K and Boissonnas V 2002 *Studies Conservat.* **47** 81–87
- [12] Klíma M, Zajíčková L and Janča J 1997 *J. Swiss Archeol. Art History* **54** 31–33
- [13] Řádková L, Sázavská V and Krčma F 2012 *Proc. European Corrosion Congress 2012, Istanbul*, 1265–1270
- [14] Rimmer M, Watkinson D and Wang Q 2012 *Studies Conservat.* **57** 29–41
- [15] Rašková Z, Krčma F, Klíma M and Kousal J 2002 *Czech. J. Phys.* **52** D927–D932
- [16] Řádková L, Fojtíková P, Kozáková Z, Krčma F, Sázavská V and Kujawa A 2014 *Rom. Rep. Phys.* – accepted
- [17] Fojtíková P, Řádková L and Krčma F 2014 *Cental. Europ. J. Chem.* – accepted
- [18] Melcher M and Schreiner M 2004 *Anal. Bioanal. Chem.* **379** 628–639



## PULSED RF LOW PRESSURE HYDROGEN PLASMA FOR PLASMACHEMICAL CORROSION REMOVAL

V. SAZAVSKA, F. KRCMA, N. ZEMANEK, L. RADKOVA, P. FOJTIKOVA,  
R. PRIKRYL, M. ZMRZLY, D. JANOVA

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry, Faculty of Mechanical Engineering  
Brno University of Technology*

<sup>2</sup>*Purkynova 464/118, 612 00 Brno, Czech republic  
E-mail: xcsazavska@fch.vutbr.cz*

**Abstract.** An effective and fast way of restoration and preservation of archeological artifacts is described. The process is based on using RF low-pressure hydrogen plasma in which the artifacts are treated for several tens of minutes. It proves that both hydrogen atom reduction and thermal decomposition are important. Temperature depends on used regime (continual or pulsed). Our results show that pulsed regime can be effectively applied in the corrosion removal process. The value of integral intensity of OH radicals measured by OES monitors the reduction process in plasma.

### 1. INTRODUCTION

Plasmachemical reduction of corroded samples was discovered as a by-product of research of plasmachemical deposition. Plasmachemical treatment of archaeological artifacts is a relatively new technique developed by Veprek mainly for iron objects during the 1980s (Veprek et al. 1985, 1987). The method is based on a partial reduction of the incrustation and corrosion layers by RF low pressure hydrogen plasma. It induces changes of structure and constitution of corrosive layers of metal objects. The reduced layer of objects becomes brittle and can be removed easily by conservators and thus decreases mechanical stress to the objects (Kotzamanidi et al. 2002).

Corrosion of samples buried in soil or in seawater is a complex electrochemical process which chlorides penetrate from the environment through the corrosion layers toward the metallic surface (Neff et al. 2005, Réguer et al. 2007, Wang et al. 2008). Because of the low oxygen content in the soil and because of the formation of various protecting layers which inhibit corrosion, the object often survives two thousand years buried in the soil with relatively little corrosion. However, after excavation, when it is exposed to air of humidity, a fast postcorrosion is initiated which usually leads to a complete corrosion damage (Veprek et al. 1985, 1987).

## 2. THE SAMPLE

Each of archaeological objects is original and has its “corrosion history. Universal way of corroded object treatment is difficult or even impossible to propose. This problem was solved by means of model samples (identical material and corrosion) which were compared with results in dependence on treatment conditions.

We used the most often materials of archaeological artefacts: iron and bronze (Cu-Sn). We prepared three sets of metal samples in different corrosive environments. The model corroded metal samples were prepared on iron and bronze with defined roughness (samples were grinded by abrasive paper P 280, it means 280 solids per square inch) using HCl vapor (for one week) and HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acids (by dipping for 3 seconds and one week storage in desiccators). The main corrosive agents acting in corrosion process were chlorides, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>. Corrosive layers were analyzed by EDX-SEM (Energy Dispersive X-ray analysis - Scanning Electron Microscope) that determined surface elementary constitution.

The experiment was done in Quartz reactor (i.d. 10 cm, length of 90 cm) with outer copper electrodes. The capacitive coupled RF power supply (frequency of 13.56 MHz) gave the total power up to 600 W in continuous or pulsed regime. We used only pulses with duty cycle of 50% and 25%. Flowing plasma was created in pure hydrogen at pressure of 100 Pa. The applied discharge power was 100–500 W depending on the duty cycle. Temperature of samples was measured by means of thermocouple installed inside the sample.

The optical emission spectroscopy of OH radical was used for the process monitoring. Atomic hydrogen reacts with oxygen from corrosion layers and forms OH radical. This OH radical emits in UV area of spectrum (305–325 nm). Its integral intensity was used for the quantitative analysis of oxygen removal from the corrosion layer. Plasma treatment was stopped when the value of relative intensity of OH radicals reached one tenth of its maximum (Cihlár 2005). Simultaneously the rotational temperature was calculated. The plasma treatment duration was 40–120 minutes depending on the duty cycle and corrosion layer kind.

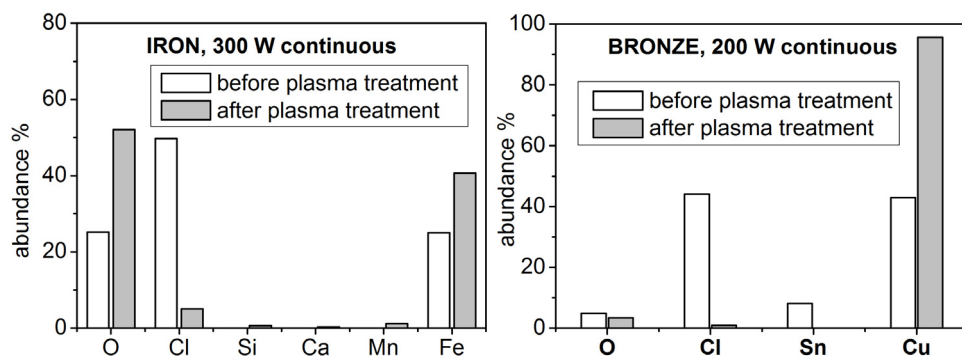
## 3. PRELIMINARY RESULTS

Very good corrosion removal was observed at samples treated in continual regime plasma but significant heating of samples was observed, too. Treatment in pulsed regimes required higher powers applied during the pulse but the average energy was lower and thus the sample temperature was not such elevated. Rotational temperature was in both regimes around (600±100) K.

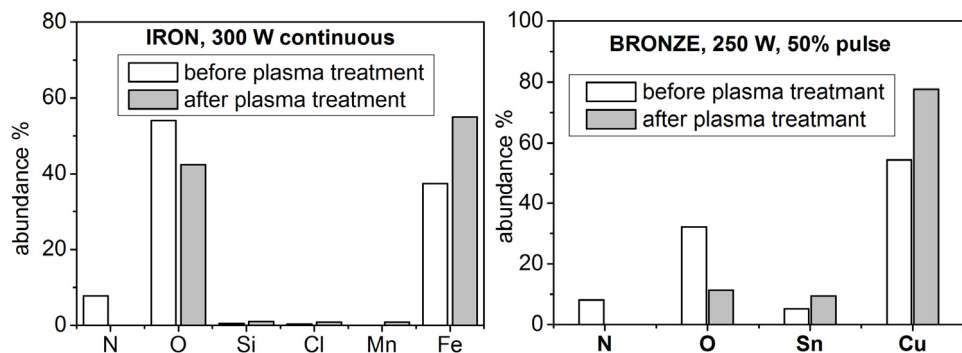
High temperature can induce metallographic changes of metal bulk material and therefore damage of samples. For example temperature of metallographic changes of iron artifact is over 520 K that was proved by D. Perlik from Central-bohemian museum (Perlík 2001). Measured temperature of samples was around 430 K in continuous regime and around 370 K in pulsed regime. Temperature was not such high in the pulsed regime as in the continual regime because the sample

was exposed to plasma with lower mean power in the pulsed regime than in the continual regime.

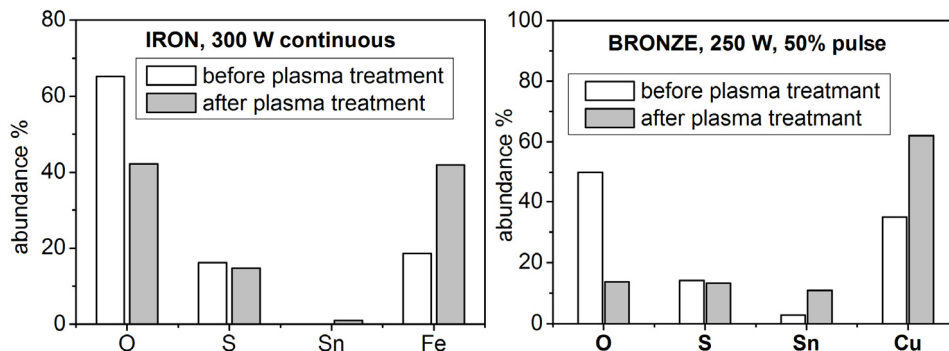
Analysis by EDX-SEM showed a substantial removal of chlorides (Fig. 1). Fig. 1-left shows increase of oxygen quantity. This fact was evoked because the sample was secondary oxidized on air between plasma treatment and analyzis. In the case of sample which was corroded in HNO<sub>3</sub> (Fig. 2) decrease of oxygen and nitrogen amount was followed by degrease of nitric molecule quantity. The worst experimental results were obtained for corrosive layers created by submersion into H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fig. 3) probably because they had very homogeneous structure (Sazavska et al. 2010). The sulphate molecules were also very heavy in comparison to chlorides and nitrides, which indicated an important role of sputtering in the corrosion removal.



**Figure 1:** EDX-SEM analysis on surface of sample which was corroded in HCl (left - iron, right - bronze).



**Figure 2:** EDX-SEM analysis on surface of sample which was corroded in HNO<sub>3</sub> (left - iron, right - bronze).



**Figure 3:** EDX-SEM analysis on surface of sample which was corroded in  $H_2SO_4$  (left - iron, right - bronze).

Problem of this method is a removal of patinas of bronze. Patina has historical and aesthetic valuation for historians and conservators. Next problem is expensiveness of this method and sphere of archeology suffers from the lack of money. This fact blocks distribution of this method to museums.

The most significant advantages of this method as compared to conventional ones are the efficient removal of chlorides and significant reduction of treatment time (Veprek *et al.* 1985, 1987, de Graaf *et al.* 1995). Finer surface details and memory of instruments (used for object production) can be preserved.

### Acknowledgements

This work has been supported by the Czech Science Foundation, project No. 104/09/H080.

### References

- Cihlář, M.: 2005, Diploma thesis, Brno.
- de Graaf, M. J. *et al.*: 1995, *Surface and Coatings Technology*, 351-354.
- Kotzamanidi, I. *et al.*: 2002, *Anti-Corr. Methods and Materials*, **49**, 256-263.
- Neff, D. *et al.*: 2005, *Corrosion Science*, **47**, 515-535.
- Perlík, D.: 2001, Brno.
- Réguer, S. *et al.*: 2007, *Corrosion Science*, **49**, 2726-2744.
- Sazavska, V. *et al.*: 2010, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **207**, 10.1088/1742-6596/207/1/012011.
- Veprek, S., Elmer, J., Eckmann, Ch., Jurcik-Rajman, M.: 1987, *J. Electrochem. Soc.*, 134.
- Veprek, S., Patscheider, J., Elmer, J.: 1985, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **5**, 201.
- Wang, Z. *et al.*: 2008, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16** (2), 299-305.

# Diagnostic of plasmachemical treatment of archaeological artifacts

ZUZANA RAŠKOVÁ, FRANTIŠEK KRČMA

*Faculty of Chemistry, Brno University of Technology,  
Purkyňova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, raskova@fch.vutbr.cz*

MILOŠ KLÍMA, JAROSLAV KOUSAL

*Department of Physical Electronics, Faculty of Science, Masaryk University,  
Kotlářská 2, 611 37, Brno, Czech Republic, klima@physics.muni.cz*

Received 3 June 2002

Plasmachemical treatment of archaeological artifacts is a relatively new technique. Up to now, it has been used more or less intuitively in practice, but for a widespread application an exact characterization of the process is necessary. The process is based on using low-pressure hydrogen plasma in which the artifacts (in this case silver coins and some pieces of iron) are treated for several hours, usually in more steps. The problem is how long period of the plasmatic treatment is optimal and how to characterize its efficiency. From the kinetic point of view, the oxide and chloride molecules reduction is the main process. Significant, but not very intense radiation of the  $\cdot\text{OH}$  radical was observed in the optical emission spectra. Due to the fact that in pure hydrogen plasma the  $\cdot\text{OH}$  emission spectra is not overlapped by any radiation, we use its integral intensity in the range of 300 - 330 nm as an indicator of the oxides reduction effectiveness. The  $\cdot\text{OH}$  radiation shows specific dependence on time. Initially a fast increase, later a slower non-exponential decrease. The duration of the  $\cdot\text{OH}$  integral intensity decrease to the value of 10% of its maximum can be taken as the end of the reduction. It was found out that during the first two hours the reduction is completed. Besides, during the plasmachemical treatment of artifacts in ammonia-water vapour the intensities of the spectral lines of atomic hydrogen ( $\text{H}^\alpha$  and  $\text{H}^\beta$ ) were measured as a function of plasmachemical treatment time. But in this case the end of reduction processes was difficult to estimate. The measuring device used for our experiments could be used in practice for plasmachemical treatment monitoring.

*PACS:* 52.70.Kz

*Key words:* optical spectroscopy, archaeology, plasmachemical reduction, ancient metal conservation

## 1 Introduction

Plasmachemical treatment of archaeological artifacts is a relatively new technique developed during the 1980s [1, 2]. Although this technique was used for conservation of artifacts whose components are mainly metals, the plasmachemical process as such was used more or less intuitively [4]. The process is based on using low-pressure hydrogen plasma in which the artifacts are treated for several hours, usually in more steps [4, 5, 6]. The problem is how long period of the plasmatic treatment is optimal and how to characterize its efficiency. The ancient artifacts always contain some corrosion layers on their surface. The studies focused on the

composition of the layers show that various oxide and chloride complexes, usually containing crystalline water too, are the dominant compounds of the layer [6, 7]. Bulk corrosion contains especially chlorides and sulphides while surface corrosion is caused by oxygen and water.

## 2 Experimental setup

The principle of plasmachemical treatment is based on the removal of the oxide and chloride molecules from the corroded surface in low-temperature, low-pressure hydrogen plasma. The scheme of our experimental device is given in Fig. 1. The experiment usually takes place at the total gas pressure of 100–110 Pa and at the hydrogen flow rate of 100 Sccm. The capacitively coupled RF power supply gives the total power of 400–450 W. Details concerning the experimental device as well as the operating conditions can be found in [7].

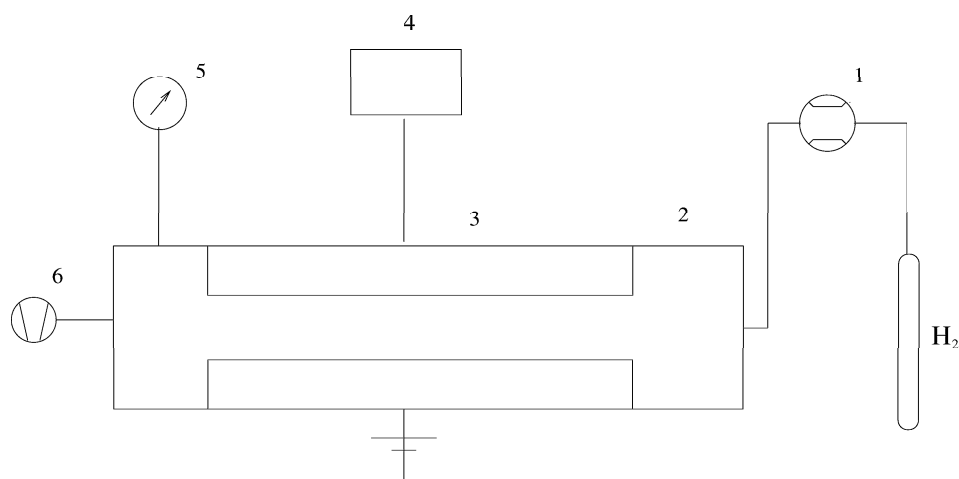


Fig. 1. Experimental setup: 1 - mass flow controller; 2 - Pyrex glass reactor (length 88 cm, inner diameter 10 cm); 3 - outer cylindrical copper electrodes (length 50 cm); 4 - RF power supply; 5 - baratron gauge; 6 - rotary oil pump.

## 3 Principle of process monitoring

The optical spectrum emitted from the discharge in the part behind the treated artifact was measured by a spectrometer Jobin Yvon HR 640 coupled with a multi-channel UV CCD detector. To minimize the disturbing effects we used a relatively long integration time of 10 s. An example of the experimental spectrum emitted from the hydrogen discharge is given in Fig. 2.

In the hydrogen discharge, electron collisions with various particles are the most important ones as demonstrated in [3], for example:

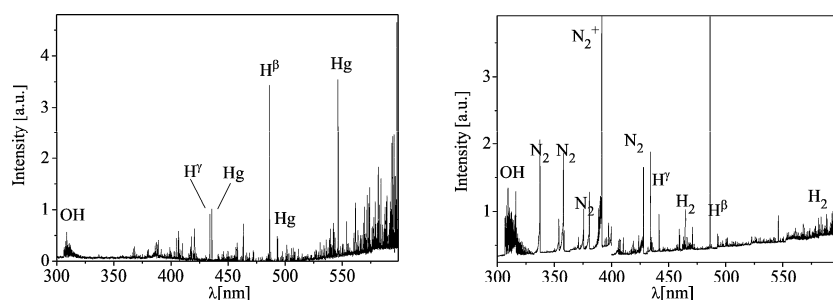
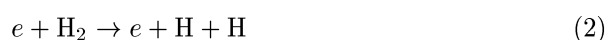
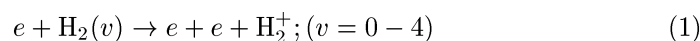
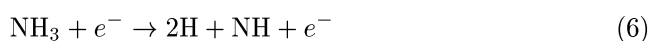
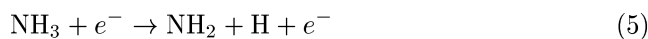
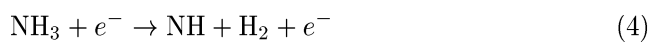


Fig. 2. An experimental spectrum obtained during the plasma treatment of an ancient iron hook in hydrogen plasma and of a silver coin in the ammonia–water vapour 10 minutes after the beginning of the treatment.

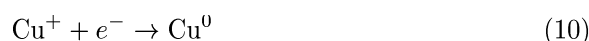
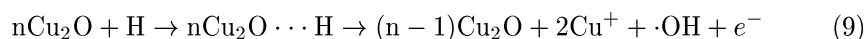
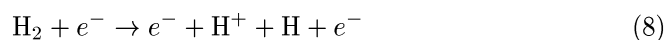


In other set of experiments the solution of ammonia was used as a cheap supply of hydrogen. For ammonia–water vapour treatment the experimental device is identical with the device mentioned above. In the ammonia–water discharge, the supposed reactions are as follows:



### 3.1 Spectral lines

In the spectrum emitted from the hydrogen discharge, various spectral lines of atomic hydrogen as well as molecular spectra of ·OH radical can be observed. The ·OH radical is created in an active discharge spectra by reactions of atomic hydrogen with oxygen in the corrosion layers at the artifact surface. Reduction of oxides (in the case of coin made of copper) probably follows this schema:



Due to this fact, the  $\cdot\text{OH}$  radical spectrum in Fig. 3 can be used as an indicator of the oxide reduction in plasma. Our numerous experimental data show the most intense radiation of the  $\Delta\nu = 0$  sequence of  $\cdot\text{OH}$  ( $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi^-$ ) spectral system. This system is well known, because the rotational structure of this system is used in many cases for the determination of neutral gas temperature. The overlap of the  $\cdot\text{OH}$  spectrum with the nitrogen second positive bands is not observed in our case. Thus the integral spectral intensity over the whole  $\Delta\nu = 0$  sequence range can be used for monitoring of the oxides reduction.

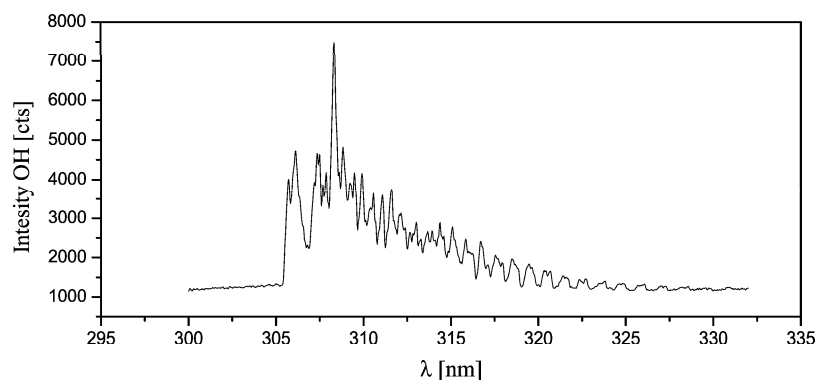


Fig. 3. An experimental unresolved spectrum of  $\cdot\text{OH}$  radicals obtained during the plasma treatment of the artifact.

Apart from this measurement, the intensity of spectral lines  $H^\alpha$  and  $H^\beta$  was measured as a function of treatment time during the treatment of artifacts in ammonia-water vapour discharges. In the spectrum besides spectral lines of  $H^\alpha$  and  $H^\beta$ , low intensive spectral band of  $\text{OH}^-$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\cdot\text{NH}$  and  $\cdot\text{NO}$  also appeared.

#### 4 Results

The integral intensity of  $\cdot\text{OH}$  in the spectral range of 305–330 nm as a function of the treatment duration is given in Fig. 4 showing plasmachemical treatment of an ancient iron hook. Among the plasmachemical processes, the artifact was treated by classical conservation methods, both mechanical and chemical. The intensity dependencies in all four stages show initial strong enhancement of  $\cdot\text{OH}$  intensity (during the first 10–15 minutes) resulting from the increase in the artifact temperature [6]. Later on, a slower decrease in the intensity can be observed. During the first stage the main reduction was completed in the first two hours, then the oxides reduction was much slower and it has an approximately constant rate. After the layers reduced in the first stage are reduced further on, the plasmachemical reduction increases and then slowly decreases. Finally, the plasmachemical reduction



ends after approximately 3 hours of the fourth stage.

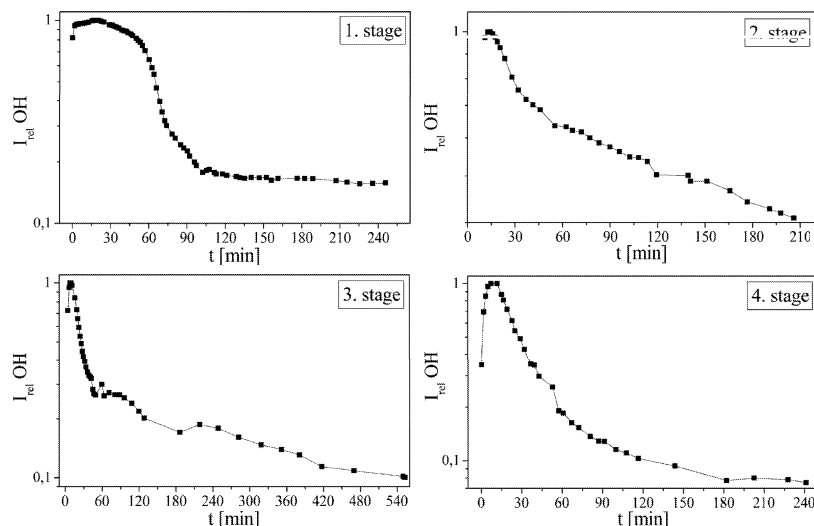


Fig. 4. The integral intensity of  $\cdot\text{OH}$  in the spectral range of 305 – 330 nm as a function of the iron hook treatment. All graphs are normalized to their maximal values.

Of course, the time dependencies of the plasmachemical treatment necessary for each stage strongly depend on the treated artifact and on the mechanical and chemical operations taking place among the individual stages. It could be concluded from the example given above that there is some optimal treatment duration for each stage of the plasmachemical treatment.

The results of our spectroscopic observations show that the optimal moment for interruption of the plasmatic stage comes when more or less constant  $\cdot\text{OH}$  intensity is reached and the duration of the  $\cdot\text{OH}$  intensity decrease to the value of 10 % of its maximum during the particular stage.

In the case of the second experiment, due to the presence of hydrogen and nitrogen compounds and due to their reactions (nitridation) and sorption of hydrogen on the surface of the artifact, the monitoring of the treatment processes was not too effective. By means of this method it is difficult to determine the end of reduction processes as it can be seen in Fig. 5.

### Conclusions and prospects

Our experimental spectroscopic observations of the plasmachemical treatment of archaeological artifacts clearly demonstrate that the measurement of integral  $\cdot\text{OH}$  radical spectral intensity in the range of 305 - 330 nm can be used as an indicator for the plasmatic treatment processes. The time dependence of the  $\cdot\text{OH}$  intensity

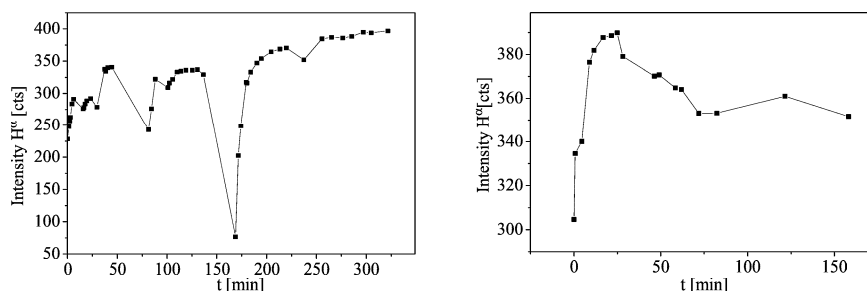


Fig. 5. The intensity of  $H^{\alpha}$  (at 656,279 nm) as a function of the copper and silver coins treatment time in ammonia vapour.

can provide important information about the number of plasmatic stages needed for successful removal of oxides as well as information about the optimal duration of each stage. On this basis the simplified monitoring device can be proposed for wide use in practice. This device uses the appropriate interference filter passing the light in the range mentioned above. Due to the fact that the plasma reactor is made of Pyrex glass and the maximum  $\cdot OH$  intensity is 307 nm, the optimal filter has a maximum transitivity of about 306 nm and band width of about 20 nm. The photodiode with UV increased sensitivity can be used as a detector. The strong RF disturbing radiation for the discharge must be eliminated by sufficient electrical shielding including the input orifice of the detecting device. We have constructed this device for common use in practice.

We gratefully acknowledge the support from the Czech Ministry of Education, Research Layout No. J07/98: 1431000019.

### References

- [1] S. Veprek, J. Patscheider, J. Elmer: *Plasma Chem. Plasma Process.* **5** (1985) 201
- [2] S. Veprek, J. Elmer, Ch. Eckmann, M. Jurcik-Rajman: *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 2398
- [3] M. Lieberman, A. Lichtenberg: *Principles of plasma discharges and materials processing*, John Wiley & Sons, New York 1994
- [4] M. Klíma: *Archeologické Rozhledy* **50** (1998) 255 - in Czech
- [5] M. Klíma, L. Zajíčková, J. Janča et al.: *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte* **54** (1997) 2398
- [6] M. Klíma, L. Zajíčková, J. Janča: *Zeitschrift für Schweizerische Archäologie und Kunstgeschichte* **54** (1997) 29
- [7] M. Klíma: *Plasmachemical Regeneration of Degraded Ancient Artifacts*, PhD Thesis, Masaryk University Brno, 2000

ŘÁDKOVÁ, L.; KRČMA, F.; FOJTÍKOVÁ, P.; PŘIKRYL, R.; JANOVÁ, D.

Removing of Brass Corrosion Layer by Hydrogen/ Argon Plasma.

In Studentská odborná konference

Chemie je život

Sborník příspěvků.

Brno: FCH VUT, 2014.s. 402-407.

ISBN: 978-80-214-5078- 3.

# Removing of brass corrosion layer by hydrogen/argon plasma

*Lucie Řádková*

*František Krčma, Petra Fojtíková, Radek Přikryl, Drahomíra Janová*

*Brno University of Technology, Faculty of Chemistry, Institute of Physical and Applied Chemistry  
Purkyňova 115. 612 00 Brno, Czech Republic  
xcradkova@fch.vutbr.cz*

## 1 Introduction

Removal of corrosion layers from archaeological finds is a very important part of the archaeologists and conservators work. There are various ways how to remove the corrosion layers, for example washing in acidic or other solutions, mechanical abrasion, by electrolysis, and so on...<sup>1</sup>. However, these methods can damage the excavated objects and thus there is large space for development of new more object friendly technics.

In 1981 V. Daniels tried to clean tarnish silver by glow discharge in hydrogen gas<sup>2</sup>. At the mid 1980's, S. Veprek successfully used plasma for corrosion removal from iron artifacts<sup>3,4,5</sup>.

Chlorine atoms are the main agent for the secondary corrosion that can take place for long time after object excavation. It is removed traditionally by long wet process using deionized water or some chemical solutions. This process can be significantly accelerated using low pressure low temperature plasma. Plasma treated objects have to contain a minimal amount of chlorides.

In this work, different ratios of working gases (hydrogen and argon) were compared. Rotary oil pump is applicable for maintaining the vacuum in the system. But pumping of pure hydrogen is very difficult for the rotary oil pump, so it is advisable to use a mixture of hydrogen and argon. In this case there is minimal problem with gases pumping.

## 2 Experimental

### 2.1 Sample preparation

Brass samples with model corrosion layers were used for this work. Corrosion layers were prepared in wet ammonia atmosphere. Samples were put into desiccator there was a Petri dish with ammonia solution at bottom. The corrosion process took one month.

Samples were dried in vacuum for 12 hours (temperature 60 °C) after corrosion process and kept in special bags containing oxygen and humidity absorbers.

## 2.2 Experimental setup

The plasma chemical treatment was carried out in Quartz cylindrical reactor. This reactor is 90 cm long and 9.5 cm in the diameter. Radio-frequency electric field (13.56 MHz) was applied by two external copper electrodes placed at the surface of cylindrical reactor. Capacitive coupled RF discharge was generated in various mixtures of hydrogen and argon.

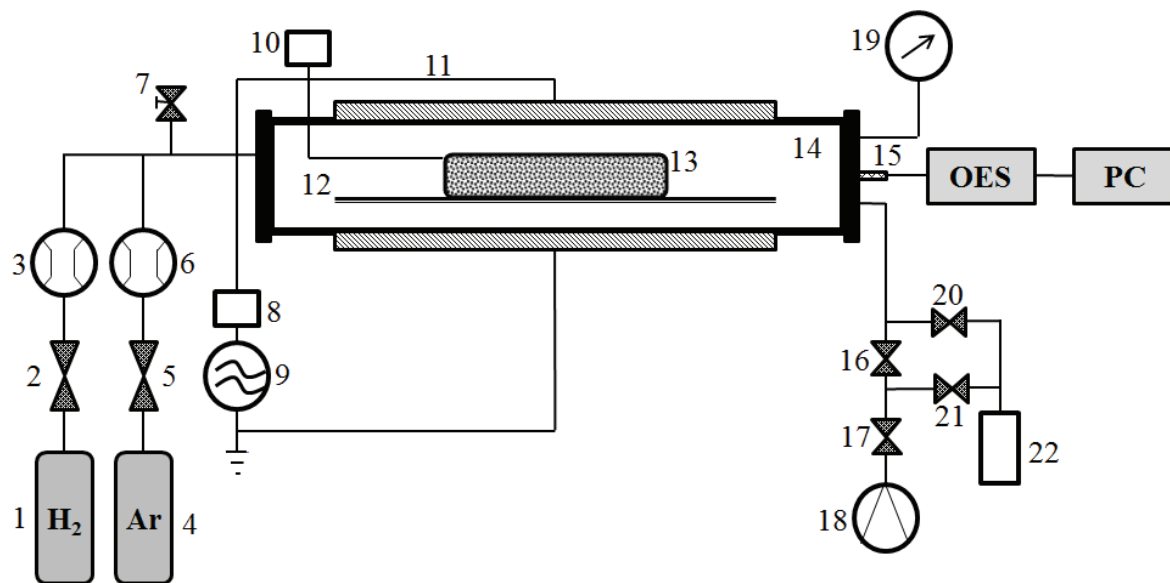


Figure 1: Schematic drawing of the experimental set-up: 1, 4-hydrogen/argon source; 2, 5-valves; 3, 6-mass flow controllers; 7-air valve; 8-adaptive member; 9-RF power supply and matching network; 10- thermocouple; 11-outer copper electrodes; 12-sample glass grid holder; 13-sample; 14-Quartz discharge reactor; 15-optical fiber; 16, 17, 20, 21-valves; 18-rotary oil pump; 19-capacitance pressure gauge; 22-liquid nitrogen trap with aluminum chips

The reactive atomic hydrogen is formed in the plasma discharge. This atomic hydrogen reacts with the corrosive layer containing oxygen. The reaction between atomic hydrogen and corrosive layer with oxygen leads to create an unstable OH radical. OH radicals emit light in the region of 305–320 nm. This radiation is detected by the optical emission spectroscopy. Integral intensity of OH radicals and rotational temperature of plasma are calculated from data obtained from optical emission spectroscopy. Excluding oxygen, corrosion layer also contains chlorides. These chlorides react mainly with hydrogen ions, and generate vapors of hydrochloric acid, which are captured by aluminum chips in liquid nitrogen trap. The sample temperature is measured by a K-type thermocouple installed inside the sample volume.

Corroded samples were treated by low pressure low temperature hydrogen plasma at different ratios of working gas (hydrogen/argon flow rate of 10–40 sccm). The pressure was kept at 150 Pa, the power was 200 W in continual mode. Treatment duration was from 75 minutes up to 220 minutes. Details about gas mixture composition and treatment times are given in Table 1.

Table 1: Experimental conditions

Flow rate (sccm)		Treatment time (min)	Maximal temperature (°C)
hydrogen	argon		
10	40	220	234
20	30	100	235
30	20	90	175
40	10	75	209
25	25	90	214

### 3 Results and discussion

Two main parameters were observed during plasma chemical treatment; temperature and relative intensity of OH radicals. SEM-EDS analysis was performed after plasma chemical treatment. In graphs and tables, 10H 40Ar (20 % hydrogen content of 50 sccm total flow) means flow rate of hydrogen 10 sccm and argon 40 sccm flow rate. There are samples before and after treatment at fig. 2 and 3. Corrosion layer was colored blue with white parts before treatment, and brown after treatment.



Figure 2: Sample before treatment



Figure 3: One of samples after treatment (20H 30Ar)

### 3.1 Sample temperature and relative intensity of OH radicals

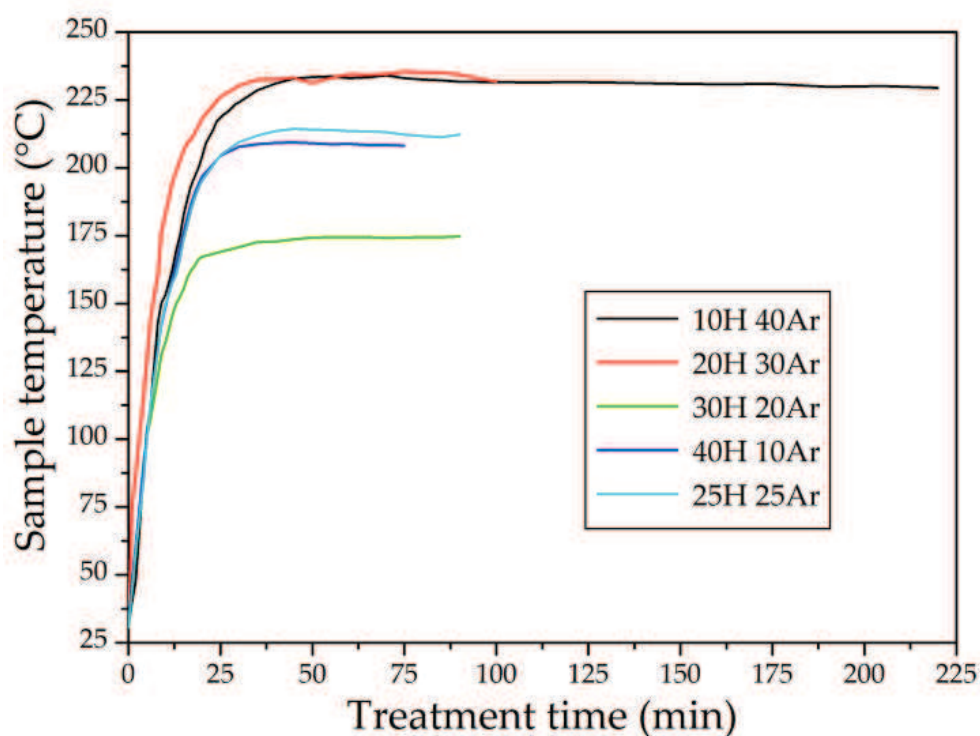


Figure 4: Sample temperature during the plasma chemical treatment

Samples temperature increased during about the first 25 minutes. Temperature was constant after this time. The maximal temperature was observed during treatment of samples 10H 40Ar and 20H 30Ar. The lowest temperature had 30H 20Ar sample. This sample was no significantly heated in contrary to the others samples; its maximal temperature reached about 175 °C.

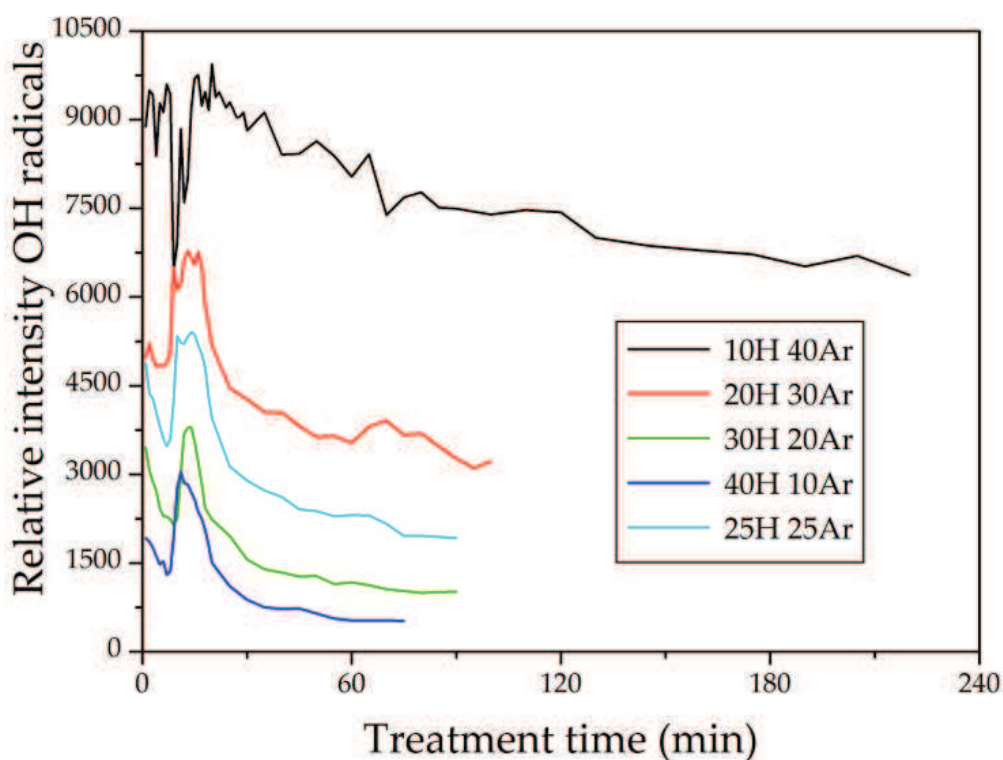


Figure 5: Relative intensity of OH radicals during the plasma chemical treatment

Relative intensity of OH radicals that directly reflects corrosion removal was calculated from data obtained during measurement. Relative intensity initially increased, after that reached maximum value, eventually decreased, and at the end relative intensity stayed constant. 10H 40Ar sample had unusual process of relative intensity of the OH radicals. There was no significant maximum at the beginning, but relative intensity of the OH radical almost invariably decreased throughout treatment and therefore this measurement lasted 220 minutes.

On the other hand, in case of 40 sccm hydrogen flow rate and 10 sccm argon flow rate, the treatment lasted only 75 minutes. Pressure was growing during measurement due to high content of hydrogen, and therefore it was difficult to keep the discharge at constant applied power.

### 3.2 SEM-EDS

Samples after plasma chemical treatment were analyzed by SEM-EDS. Every sample was analyzed integrally over 2 areas of  $3.45 \times 4.45 \mu\text{m}^2$  in two regions. The first region was only treated (unadjusted - U), the second one was treated and later cleaned by wood pulp (adjusted - A). The results are summarized in table 2 (weight percentages of elements) and table 3 (atomic percentages of elements).

A low content of oxygen and chlorides at “corrosion” layers after plasma chemical treatment is important. Corrosion layer before treatment of brass contained average 20.9 wt%/49.7 at% of oxygen and 1.6 wt%/1.7 at% of chloride. Sample 30H 20Ar contents the lowest amount of chloride (see table 2 or 3). In the case of oxygen, significant decrease of this element was not observed. But decrease of chloride is more important value than decrease of oxygen because of high amount of chloride can cause a secondary corrosion.

Table 2: EDS analysis – weight percentages of elements

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

Table 3: EDS analysis – atomic percentages of elements

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



## 4 Conclusions

Model corrosion layers of brass samples were prepared in ammonia vapor. After that, these samples were treated in low pressure low temperature plasma with different ratios of hydrogen and argon as working gases. The aim of this study was to find the best ratio of hydrogen/argon for treatment of archeological artifacts. The ratio 30 sccm hydrogen and 20 sccm argon flows is the best, because the temperature of sample during treatment was the lowest. In this case the amount of chlorides was completely removed from corrosion layer. Elemental composition was analyzed by SEM-EDS. The amount of oxygen was not too decreased, but the amount of chlorides was lower than before treatment.

## 5 References

1. BENEŠOVÁ, Jaroslava. Conservation and restoration of metals: Preservation of culture heritage objects made of metals and their alloys. Ed. 1. Brno: Technical museum in Brno. The Methodical Centre for Conservation. c2011. 648 p. ISBN 978-808-6413-709. – in Czech
2. DANIELS, Vincent. Plasma reduction of silver tarnish on Daguerreotypes. *Studies in Conservation*. 1981. n. 26. p. 45-49.
3. PATSCHEIDER, J. and S. VEPŘEK. Application of low-pressure hydrogen plasma to the conservation of ancient iron artifacts. *Studies in Conservation*. 1986. n. 31. p. 29-37.
4. VEPŘEK, S., J. PATSCHEIDER and J. ELMER. Restoration and Conservation of Ancient Artifacts: A New Area of Applications of Plasma Chemistry. *Studies in Conservation*. 1986. n. 31. p. 201-209.
5. VEPŘEK, S., Ch. ECKMANN and J.Th. ELMER. Recent Progress in the Restoration of Archeological Metallic Artifacts by Means of Low-Pressure Plasma Treatment. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 1988. n. 4. p. 445-466.

## Acknowledgements

This work has been supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic, project No. DF11P01OVV004.

SÁZAVSKÁ, V.; MAZÁNKOVÁ, V.; KRČMA, F.; PROCHÁZKA, M.

Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron.

In *Proceedings of EUROCORR 2013*.

Estoril. 2013. p. 1 - 5.

# Plasmachemical Treatment on Corrosion Layer of Iron

Vera Sazavska, Michal Prochazka, Vera Mazankova, Frantisek Krcma,  
*Faculty of Chemistry/Brno University of Technology, Brno/Czech Republic*

## Summary

Plasmachemical process for conservation of metallic objects is a new way of effective and fast treatment of corroded objects. Removal of the corrosion products on the metal objects (model samples or excavated archeological objects) by reactive hydrogen atoms in low pressure radio-frequency (RF) hydrogen discharge plasma at low temperature. The reduced layer on objects becomes brittle and can be removed easily by the conservators. The presented contribution describes new experiments with model iron samples and results of analyses by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) / Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX).

## 1 Introduction

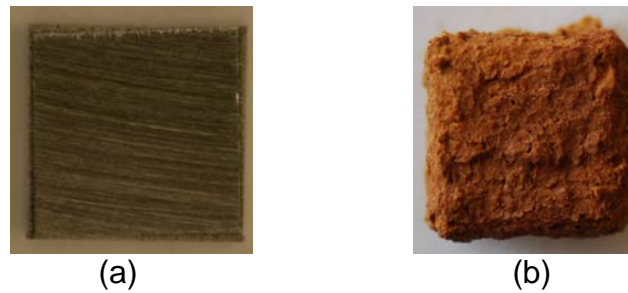
For the last twenty years the application of hydrogen plasma in the conservation and restoration of metallic objects has been investigated in order to determine its potential and limits for culture heritage objects treatment. The method is still under development, and model samples under various experimental conditions are tested. This process is still under development for conservation of archeological artefacts made of various materials, and it is used in several technical musea [1].

The method is based on a partial reduction of the incrustation and corrosion layers by hydrogen discharge plasma. The hydrogen molecule is dissociated to very reactive species like radicals, ions, and excited hydrogen in plasma discharge. These species react with compounds from corrosion layers. Corrosion products (like oxides, chlorides, etc.) can be reduced to the pure metal due to the reduction effect of hydrogen. The application of RF discharge plasma for removing of corrosion layers mainly from iron objects was developed by Prof. Veprek during the 1980s [2,3].

Plasmachemical treatment is much more shorter than the mechanical or chemical treatment that have been commonly used till this time. The main advantage of this method is the fact that it is possible to treat the artefact of big size, the hollow artefacts or artefacts with broken relief [4, 5].

## 2 Experimental part

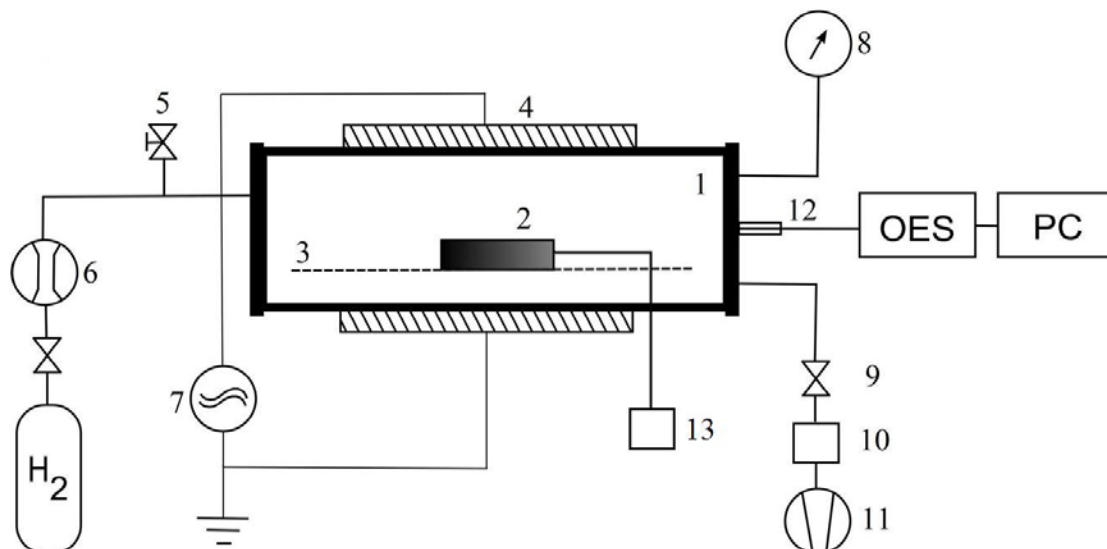
The samples of size (10x10x5) mm used in our experiments were made of low doped construction steel (98.9% Fe) that were corroded in vapor of concentrated hydrochlorid acid for five weeks (see in Figure 1) in dessicator. After this corrosion process, the samples were kept for 24 hours in vacuum dryer and then the plasmachemical treatment was applied.



**Figure 1:** The Samples: (a) before corrosion; (b) corroded sample.

The simplified schematic drawing of our experimental device is in Figure 2. The cylindrical quartz plasma reactor was with inner diameter of 95 mm and length of 900 mm. The outside copper electrodes were placed on the opposite sides (top and bottom) of the reactor wall. The capacitive coupled RF power supply with frequency of 13.56 MHz delivered the total power up to 600 W in a continuous or pulsed regime. We used pulses with a duty cycle of 75 %, 50 % and 25 %, and pulse frequency was 1000 Hz. 25% pulse means 0.25 ms discharge on and 0.75 ms off. The plasma was created in pure hydrogen with gas flow of 50 sccm at pressure of 200 Pa. The real temperature of sample during the plasma processing was measured by a thermocouple installed inside the model sample. Sample temperature did not exceed 200°C during all these experiments.

The optical emission spectroscopy (OES) of OH radical was used for the process monitoring by an Ocean Optics HR 4000 spectrometer with 2400 gr/mm grating. The OH radical spectra in the spectral region of 305–325 nm were used for the process monitoring because atomic hydrogen reacts with oxygen from corrosion layers and forms OH radicals in excited states [6]. Thus OH spectrum reflects the efficiency of the corrosion removal process [8]. The plasma treatment was stopped when a value of relative intensity of OH radicals reached one tenth of the maximum OH radical intensity [7].



**Figure 2:** Experimental set-up: 1 – Quartz discharge reactor (90 cm long, i.d. 95 mm); 2 – corroded sample; 3 – glass sample holder; 4 – outer copper electrodes; 5 – gas-inlet valve; 6 – mass flow controller; 7 – RF power supply and matching network; 8 – pressure gauge; 9, 10 – valves; 11 – rotary oil pump; 12 – optical fibre; 13 – thermocouple.

### 3 Results and discussion

The model samples were treated 90–120 minutes under different experimental conditions. The dependencies of OH radical integral intensity and sample temperature on treatment time were evaluated for all treatment samples. Results for discharge power of 400 W are shown in Fig. 3 and Fig. 4.

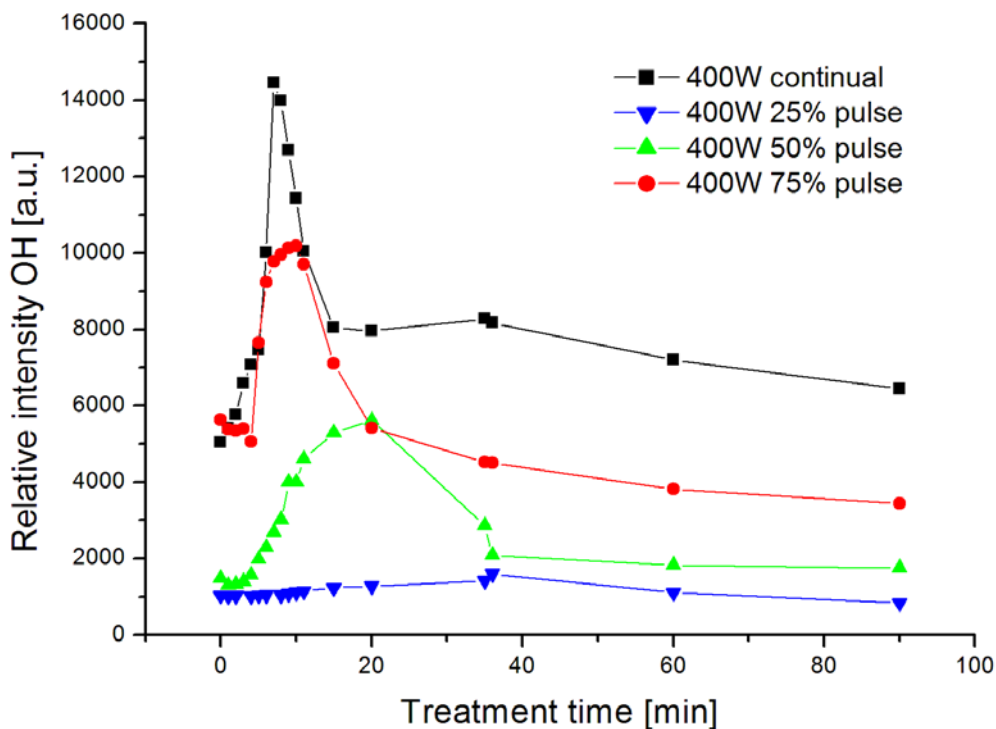


Figure 3: Dependencies of relative OH radical intensity on treatment time.

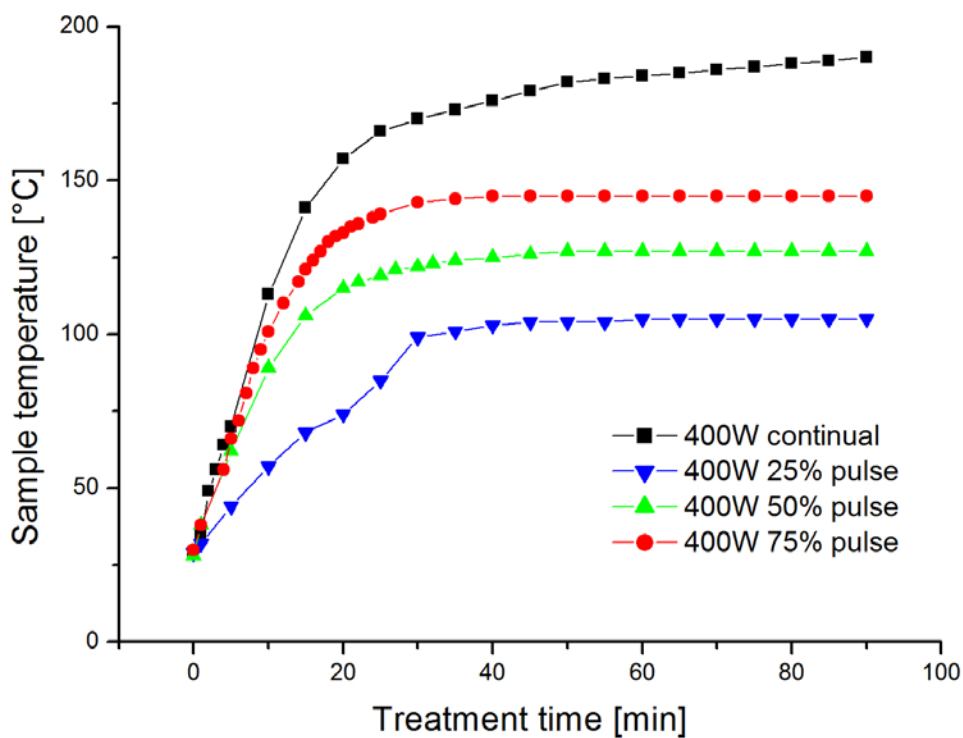
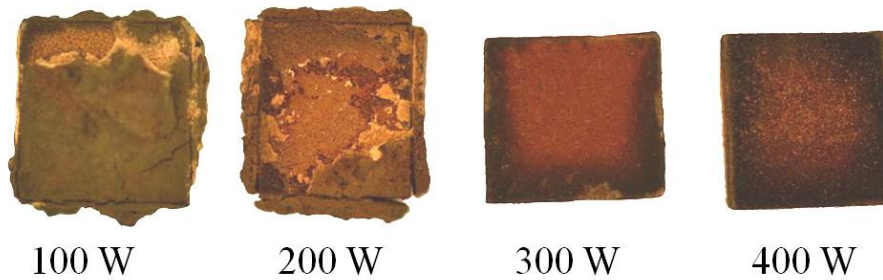
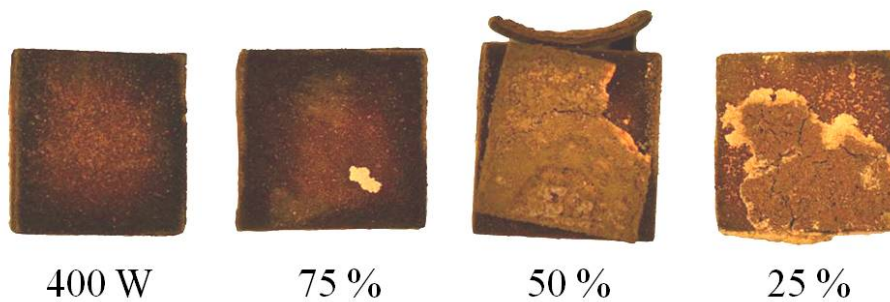


Figure 4: Dependencies of sample temperature on treatment time.

It is visible that maximal intensity of OH radicals and measured sample temperature depend on discharge regime. The maximal intensity of OH radicals ( $I_{rel}OH$ ) was reached at treatment time of 10 minutes for continual regime; in pulsed regime, the  $I_{rel}OH$  maximum shifts to the later treatment times with decreasing the effective power. This indicates slower reduction process of corroded layer. Also the value of  $I_{rel}OH$  decreases with decreasing effective power and it reflects smaller amount of removed corrosion products (respectively slower corrosion removal). It is clear that higher used power (see Figures 5 and 6) is the best for reduction process but it induces the higher sample temperature. Maximal measured sample temperature was 195°C (400 W in continual regime).



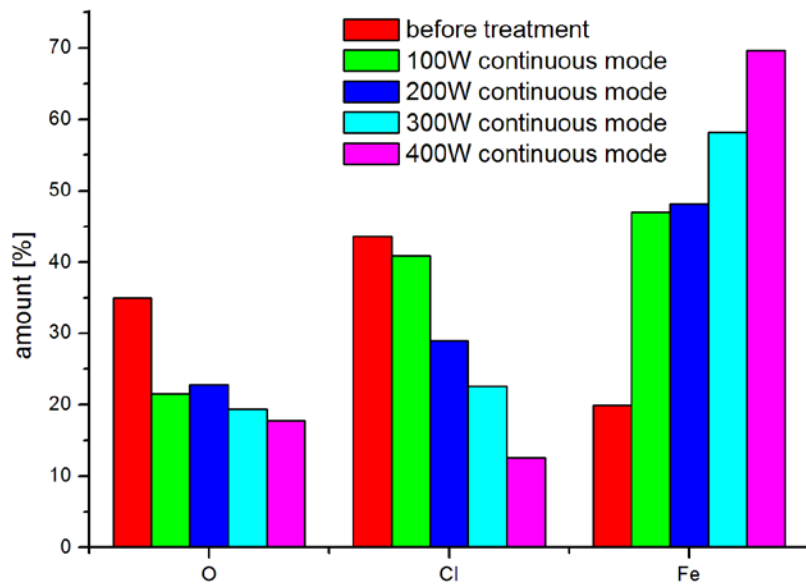
**Figure 5:** The images of samples treated in continual regime.



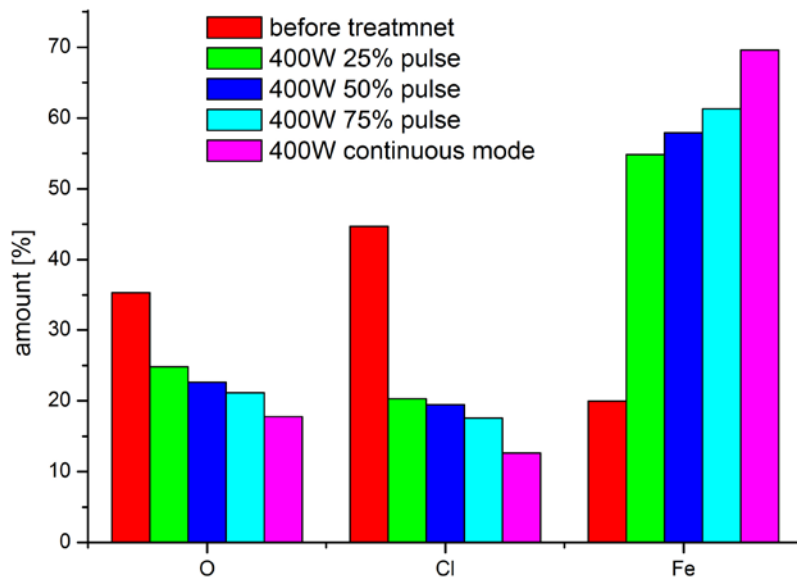
**Figure 6:** The images of samples treated at 400 W using different duty cycle.

The corroded samples XRD spectra show presence of rookhite ( $FeCl_2 \cdot 2H_2O$ ) and akaganeite ( $Fe^{3+} O(OH,Cl)$ ). The corrosion layers were analysed before the plasma treatment by electron microscopy with elementary X-ray spectroscopy (SEM-EDX). The same analysis was repeated after the plasma treatment.

The elementary analysis of surface layers showed a significant difference of corrosive elements abundance depending on treatment conditions as it is shown in Figures 7 and 8. There is also the comparison of the pulsed and the continual regime of plasma treatment. It can be seen that the amount of oxygen and chlorine decreases with increasing power in the continual regime. The same dependence can be seen in pulsed regime, the amount of oxygen and chlorine decreases with increasing pulse duration.



**Figure 7:** Comparison of sample surface composition – effect of applied power.



**Figure 8:** Comparison of sample surface composition – effect of duty cycle.

#### 4. Conclusion

The corruptions as well as their removal are a very complex problem. Plasma chemical treatment of prepared model corroded iron samples was performed by RF hydrogen low pressure plasma. Our experiment was realized at different plasma operation regimes. The duty cycle was varied from continuous to 25% pulse. The sample temperature and intensity of OH radicals were measured during the sample treatment. The metal objects warm up due to electromagnetic induction in plasma discharge. Therefore, temperature monitoring of the treated object is necessary. Strong heating of the sample can cause metallographic changes which could lead even to a damage of the metal archaeological artefact. On the contrary, the chemical process of reduction by hydrogen needs a starting temperature. Sample temperatures were from 55°C to 195 °C in different conditions.

The analyses XRD and SEM/EDX on corroded and treatment samples were performed. The analyses show that the decrease of main corrosion agents as chlorine and oxygen was achieved by hydrogen plasma treatment.

## 5 Acknowledgements

This research has been supported by the Ministry of Culture of the Czech Republic, project No. DF11P01OVV004.

## 6 References

- [1] K. Schmidt-Ott, *Proceedings Archaeological Iron Conservation Colloquium* (2010)
- [2] M.J. de Graaf, R.J. Severens, L.J. van IJendoorn, F. Munnik, H.J.M. Meijers, H. Kars, M.C.M. van de Sanden, D.C. Shram, *Surface and Coatings Technology*, 74-75 (1995) 351
- [3] S. Veprek, J. Patscheider, J. Elmer, *Plasma Chem. Plasma Process.* **5** (1985) 201
- [4] F. Dalard, Y. Gourbeyre, Ch. Degriigny: Research on Metal Conservation, *Studies in Conserv.* **47**, 117 (2002).
- [5] C. N. Chave, P. Leprince, F. Dussere, Plasma treatment of artefacts, *Surf. Engeneering* **17**, 236 (2000).
- [6] V. Sázavská, L. Řádková, F. Krčma, M. Zmrzlý, R. Příklad, M. Zahoran.: *Proceedings of 18<sup>th</sup> Symposium on Application of Plasma Processes*, 266-271 (2011)
- [7] Z. Raskova, F. Krcma, M. Klima, J. Kousal, *Czech. J. Phys.* **52** (2002) D927.
- [8] V.Sazavska, F. Krcma, T. Simsova, N. Zemanek, *Journal of Physics: Conference Series* **207**, Article No. 012011, 4 pages (2010), ISSN: 1742-6596