

## Lasersko čišćenje nepoželjne patine nakita

SLAVICA S. RISTIĆ, Društvo za etičnost i vrednovanje u kulturi i nauci, Beograd

SUZANA R. POLIĆ, Narodni Muzej Srbije, Beograd

BOJANA M. RADOJKOVIĆ, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

Stručni rad

UDC: 904:351.853

7.025.4:621.375.826

DOI: 10.5937/tehnika2203287R

*Ženska ogrlica, filigran sa nepoželjnom patinom, čišćena je Nd:YAG laserom. Tokom eksperimenta varirani su parametri lasera: talasna dužina, fluenca i broj impulsa, odnosno vreme ozračavanja. Ispitivan je uticaj navedenih faktora na efikasnost laserskog čišćenja patine. Sastav materijala ogrlice je određen XRF metodom. Morfološke promene na površini ogrlice su ispitivane optičkom mikroskopijom. Rezultati ispitivanja su pokazali da je najefikasnije čišćenje postignuto kada je primenjena talasna dužina lasera od 1064 nm. Utvrđeno je da za navedeni predmet i pri primeni optimalne talasne dužine, veći uticaj na efikasnost laserskog čišćenja ima izbor fluence, a manji uticaj broj laserskih impulsa.*

**Ključne reči:** Nd:YAG laser, lasersko čišćenje, kulturna baština, bakar, nakit

### 1. UVOD

Nakit izrađen od metala čini značajni deo muzejskih i privatnih kolekcija, bilo da je reč o arheološkim artefaktima ili o artefaktima primenjene umetnosti. Ovi predmeti najčešće su izrađivani od gvožđa, mesinga, bakra, srebra, zlata, cinka, bronzne i drugih legura, uz kombinovanje sa dragim i poludragim kamenjem. U muzejskim vitrinama, u okviru stalnih postavki ili u depoima, ovi predmeti su izloženi različitim atmosferskim i drugim kontaktnim uticajima (skladištenje, pakovanje itd.) koji mogu sadržati različite štetne agense. Za metalne predmete korozija je glavni fenomen degradacije uzrokovan reakcijom metala sa vlagom, sa gasovima kao što su SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, jedinjenja redukovano sumpora (H<sub>2</sub>S, OCS) i isparljiva organska jedinjenja.

Konzervatorsko-restauratorska obrada metalnih artefakata klasičnim metodama obuhvata, pripremu analitičke dokumentacije, kao i primenu različitih mehaničko-hemijskih metoda čišćenja i konsolidacije s ciljem da se zaštite od daljeg propadanja.

Poslednjih godina se uvode nove, savremene metode u zaštiti kulturnog i istorijskog nasleđa. Lasersko

zračenje se sve češće koristi u konzervatorskim ateljima za čišćenje metalnih predmeta. Lasersko čišćenje metalnih predmeta ili predmeta izrađenih od različitih legura, podrazumeva poznavanje mehanizama koji se događaju tokom delovanja laserskog zračenja, ali i poznavanje karakteristika materijala. Važno je detaljno poznavanje hemijskog sastava osnovnog materijala, topografiju i temperaturu površine, prisustvo oksidnih slojeva i nečistoća, kao i njihovog sastava.

U proteklih pola veka izvršen je veliki broj naučnih istraživanja u oblasti razvoja i primene novih metoda i novih tehnologija u zaštiti kulturne baštine. Osnovna prednost laserskog čišćenja površinskih slojeva je to što uklanja nečistoće sa površine beskontaktno, selektivno, veoma efikasno, ekonomično, i ekološki prihvatljivo. Postoji brojna literatura koja se bavi ovom problematikom [1-17].

Lasersko čišćenje površinskih slojeva je kompleksan postupak koji uključuje toplotne, mehaničke, optičke i hemijske efekte. Poznavanje karakteristika procesa interakcije laserske svetlosti sa materijalima je najvažniji i prvi korak u procesu efikasne primene lasera u različitim naučnim, industrijskim i medicinskim aplikacijama, kao i u zaštiti objekata kulturne baštine.

Dominantan efekat interakcija laserskog snopa sa materijalima je apsorpcija energije laserskog zračenja, što dovodi do različitih promena u materijalu. Najznačajnije faze u procesu delovanja laserskog snopa

---

Adresa autora: Slavica Ristić, Društvo za etičnost i vrednovanje u kulturi i nauci, Barajevo, Beogradska 55

e-mail: slavce@yahoo.com

Rad primljen: 17.09.2021.

Rad prihvaćen: 27.05.2022.

su: apsorpcija laserskog zračenja u površinskom sloju, prenos energije u dubinu materijala preko oscilacija kristalne rešetke, što dovodi do zagrevanja materijala i pojava termoelastičnih deformacija. U zavisnosti od količine apsorbovane energije i karakteristika materijala može doći do promene faznog stanja, topljenja i isparavanja, izbacivanja čestica materijala i njihovog širenja iznad površine, stvaranja plazmenog oblaka, transformisanja strukture laserskog snopa (prostorno-vremenska raspodela) pri prostiranju kroz plazmu. Širenje oblaka plazme je uzrok za pojavu udarnih talasa, koji mogu da dovedu do plastične deformacije materijala. Kada prestane delovanje laserskog zračenja, dolazi do hlađenja i očvršćavanja materijala, što može biti praćeno hemijskim i strukturno-faznim promenama.

Apsorpcija zračenja direktno zavisi od reflektivnosti metala. Bakar selektivno reflekuje i apsorbuje. Srebro, u odnosu na ostale metale, ima najveću električnu i toplotnu provodljivost. Srebro ima i najveći koeficijent refleksije u vidljivom i infracrvenom delu spektra. Dubina prodiranja zračenja u metalima može da bude i do 100 nm, što direktno zavisi od jačine interakcija elektromagnetnog zračenja sa slobodnim elektronima metala.

Izbor talasne dužine laserskog zračenja je, pored fluence, jedan od najbitnijih elemenata koji direktno utiču na efikasnost i bezbednost laserskog čišćenja. Optimalan izbor je talasna dužina koja se maksimalno apsorbuje u sloju koji se čisti, a minimalno u osnovnom materijalu. U dostupnoj literaturi veoma se razlikuju podaci vezani za efikasnost laserskog čišćenja nepoželjnih slojeva na bakarnim artefaktima, za prag ablacije patine i za prag oštećenja bakarne površine. U radu autora Mottner i saradnici [8] pokazano je da korodirani bakarni uzorak pokazuje najmanju vrednost apsorpcije za  $\lambda=500\text{--}600$  nm. Značajne vrednosti apsorpcije su registrovane za  $\lambda<500$  nm i  $\lambda=800\text{--}1000$  nm. Parametri  $\lambda=1064$  nm i  $\lambda=532$  nm, fluenca od  $1.00\text{ J/cm}^2$  i 20 pulseva, predstavljaju prag oštećenja za nekorodirani bakar.

Garbacz i koautori u radu [9] su pokazali da, ako se deluje na korozioni sloj na bakarnom uzorku laserskim snopom fluence  $1,28\text{ J/cm}^2$  i 6 impulsa ( $t_{\text{imp}}=6,2$  ns), neće se promeniti morfologija površine bakra. Ako se poveća broj impulsa dolazi do zatamnjenja i do povećanja hrapavosti površine bakra.

Siatou i saradnici [10] su utvrdili, da je za Nd:YAG laser prag oštećenja za bakar  $0,4\text{ J/cm}^2$  za  $\lambda=1064$  nm i  $0,2\text{ J/cm}^2$  za  $\lambda=355$  nm. Prag ablacije za različite korozione slojeve se razlikuje u zavisnosti od sastava. Na primer, prag ablacije za zeleni korozioni sloj je  $0,3\text{--}0,4\text{ J/cm}^2$  za  $\lambda=1064$  nm i  $0,2\text{ J/cm}^2$  za  $\lambda=355$  nm pri čemu je skidanje korozionih produkata

nepotpuno. Zhanget i koautori u radu [11] iznose podatak da fluenca od  $1,85\text{ J/cm}^2$  dovodi do topljenja bakra, što uzrokuje promene na površini, a Polić sa saradnicima u [12] pokazuje da fluence iznad  $2,8\text{ J/cm}^2$  tope bakar koji se nalazi ispod crne boje.

Iako primena lasera u čišćenju nepoželjne patine nakita postoji od pre nekoliko decenija, za optimizaciju procesa neophodna su dalja ispitivanja procesa i efekata laserskog čišćenja. Upotreba lasera u ovoj oblasti zahteva detaljno definisanje odgovarajućih parametara lasera koji se koriste, kako bi se obezbedilo selektivno, kontrolisano, efikasno, precizno i bezbedno čišćenje predmeta kulturnog nasleđa. U tu svrhu se koriste različite savremene metode koji u realnom vremenu prate proces i izazvane promene.

Raznolikost podataka koji se mogu naći u literaturi rezultat je specifičnosti nepoželjnih slojeva koji se odstranjuju, kao i osnovnog materijala objekata koji se čiste laserom

## 2. EKSPERIMENT

Predmet laserskog čišćenja bila je ženska ogrlica, filigran sa patinom, nepoznate starosti, iz privatne kolekcije.

Prilježna ispitivanja za čišćenje nakita, sprovedena na bakarnim pločicama sa korozionim slojem i sa crnom farbom, s ciljem utvrđivanja okvirnog opsega parametara lasera za bezbedno čišćenje bakra, realizovana od grupe autora, su pokazala, da fluenca mora biti manja od  $2\text{ J/cm}^2$ , kako se ne bi ošteti metal ispod korozionog sloja. Ristić i koautori rezultate su prikazali u radu [13].

### 2.1. Opis ogrlice

Privezak ogrlice, koji je laserski tretiran, dug je 100 mm, a širok 40 mm. Prekriven je tankim slojem tamne patine, koja ne može da se skine mehaničkim putem i ispita XRD metodom.

Sastav materijala ženske ogrlice je određen XRF metodom. Merenja su izvršena na uređaju NITON XL3t-900He, Thermo Fishbers Scientific-USA, metodom UP-LAB-08-XRF. Dokazano je da je izrađena od bakra sa primesama srebra.



a



b



c

Slika 1 – a) Ženska ogrlica-filigran, b) prednja strana, c) zadnja strana

Korozioni produkti koji su formirani na površini ogrlice daju sivo crnu prevlaku, patinu koja u sebi sadrži: AgCl bele boje, Ag<sub>2</sub>S i CuSO<sub>4</sub> crne boje, CuS crne do sive boje, Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> zelene boje, CuO crne boje, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, CuCl zelene boje, i Cu<sub>2</sub>O crvenkaste boje.

### 2.2. Eksperimentalni uslovi laserskog čišćenja

Patina ogrlice je čišćena Nd:YAG laserom, Thunder Art, Quanta sistem. Karakteristike korišćenog lasera su: talasna dužina 1064, 532 i 355 nm, dužina trajanja optičkog impulsa 8 ns, energija do E<sub>max</sub> = 500 mJ. Frekvencija impulse je od 1 do 20 Hz, sa snopom širine 10 mm, od kojih 70 % odgovara Gausovoj distribuciji energije. Ogrlica je bila postavljena ispred laserske glave tako da je laserski zrak koji je usmeren na površinu, padao pod uglom od 90 stepeni. Objektiv za fokusiranje snopa ima f=150 mm, a ogrlica je bila na rastojanju od 7,5 cm ispred fokusa.

Laserski snop na površini ogrlice je kružnog oblika sa poluprečnikom od 3 mm. Eksperiment je izveden u atmosferskim uslovima.

U tabeli 1 su prikazani eksperimentalni parametri za zone na kojima su uočene promene, odnosno zone gde je delimično ili potpuno odstranjena patina. Za manje fluence od navedenih u tabeli 1, na svim talasnim dužinama, nije bilo vidljivih promena. Zone označene brojevima od 1 do 15 su statički čišćene, a zone 16 do 20 su čišćene sa pomeranjem laserskog snopa.

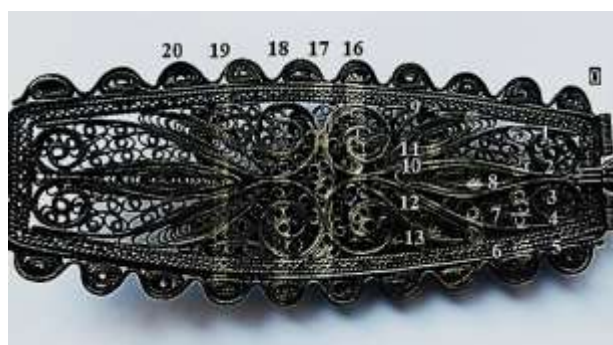
Na slici 2 prikazana je fotografija ogrlice sa obeležanim zonama tretiranim laserom sa različitim talasnim dužinama i fluencama.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživanja efikasnosti korišćenja lasera u skidanju korozivnih i drugih neželjenih slojeva na površini različitih metala su pokazala da je ova tehnika precizna, efikasna, bezbedna za tretiranje predmeta kulturne baštine i ekološki prihvatljiva.

Tabela 1. Eksperimentalni parametri laserskog čišćenja

Zona	Fluena J/cm <sup>2</sup>	λ, nm	T, s	Brzina prolaska snopa
1	1.50	1064	10	
2	1.50	1064	20	
3	1.50	1064	30	
4	1.50	1064	50	
5	1.50	1064	60	
6	0.80	1064	10	
7	0.80	1064	30	
8	0.80	1064	60	
9	0.78	532	10	
10	0.78	532	20	
11	0.78	532	30	
12	0.78	532	50	
13	0.78	532	60	
14	0.50	355	30	
15	0.50	355	60	
16	1.40	1064		4.3 cm/s
17	1.24	1064		4.2 cm/s
18	0.95	1064		4.5 cm/s
19	0.78	532		4.5cm/s
20	0.60	355		4.2 cm/s



Slika 2 - Izgled zadnje strane ogrlice sa zonama čišćenim laserom

Optičkom mikroskopijom su ispitivane morfološke promene u zonama tretiranim laserom. Skenirajuća elektronska mikroskopija nije korišćena zbog nemogućnosti da ogrlica bude u celini stavljena u mernu komoru mikroskopa.

Rezultati čišćenja pojedinih zona koje su tretirane laserskim snopom sa konstantnom fluencom, λ= 1064



nm, ali sa različitim brojevima impulsa, prikazani su na slici 3. U prvoj koloni uvećanje je bilo 47 puta, a u drugoj 133 puta.

Analiza je pokazala da nema pojave topljenja osnovnog materijala, za primenjene fluence i da su se na tim mestima promenili sjaj i boja površine.



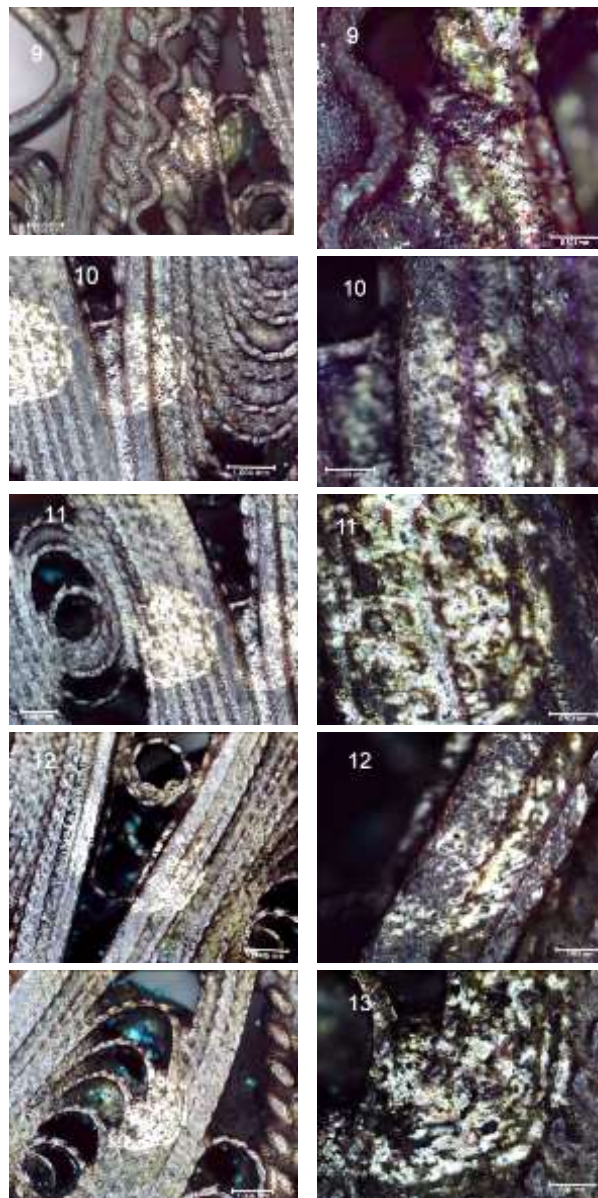
Slika 3 - Ispitivanje uticaja broja impulsa na efikasnost laserskog čišćenja,  $\lambda=1064$  nm,  $F=1,50$  J/cm<sup>2</sup>

Tamnjenje koje se pojavilo je rezultat dodatne oksidacije bakra i srebra u uslovima povišene temperature i atmosfere vazduha.

Grigoreva u radu [16] ističe da neće doći do promena boje ako se lasersko čišćenje bakra i srebra vrši u atmosferi azota. Da je čišćenje korozije objekata kulturne baštine veoma specifično potvrđuju i rezultati prikazani od strane Grigoreva [16] i Francia [17]. Zone 6, 7 i 8 (slika 2) su tretirane talasnom dužinom  $\lambda=1064$

nm, fluencom  $F=0,80$  J/cm<sup>2</sup>, dok je vreme ozračavanja bilo 10, 30 i 60 s. Površina ovih zona je manja i delimično očišćena od patine. Očigledno je da najveći uticaj na efikasnost čišćenja ima fluenca laserskog snopa.

Postupak je ponovljen sa  $\lambda=532$  nm i  $F=0,8$  J/cm<sup>2</sup>. Fotografije zona čišćenih sa ovom talasnom dužinom prikazane su na slici 4.



Slika 4 - Zone čišćene sa  $\lambda=532$ nm i  $F=0,8$  J/cm<sup>2</sup>

Apsorptivnost laserskog zračenja kod metala, generalno je veća za manje talasne dužine, odnosno za oblast ispod 500 nm, pa je za očekivati da će čišćenje korozionih naslaga sa trećim harmonikom Nd:YAG lasera dati dobre rezultate.

Privezak ogrlice je čišćen sa  $\lambda=355$  nm i maksimalnom fluencom od 0,5 J/cm<sup>2</sup>, sa vremenom ozračavanja 30 i 60 s. Na osnovu fotografija

prikazanih na slici 5 može se zaključiti da nije došlo do značajnog skidanja patine, jer apsorptivnost korozionih produkata se razlikuje u odnosu na istu za osnovni metal.



Slika 5 - Zone čišćene,  $\lambda=355\text{nm}$ ,  $F=0,5\text{ J/cm}^2$

Rezultati analize su pokazali da brzina prelaska laserskog snopa po površini ogrlice za  $\lambda=1064\text{ nm}$  daje dobre rezultate čišćenja. Za druge dve talasne dužine treba smanjiti brzinu ili povećati fluencu laserskog snopa.

#### 4. ZAKLJUČAK

Zbog složene konfiguracije površine ogrlice veoma je teško izdvojiti uticaj laserskih parametara na efikasnost procesa od uticaja karakteristika površine ogrlice (hrapavost, ugao u odnosu na upadni snop, i debljina sloja patine). Ispitivanje je pokazalo da je za efikasnost skidanja patine najznačajniji izbor talasne dužine koju apsorbuje korozioni sloj. Za ogrlicu koja je predmet istraživanja pokazalo se da je najefikasnija  $\lambda=1064\text{ nm}$ . Manju efikasnost je pokazala  $\lambda=532\text{ nm}$ . Maksimalna fluencija za  $\lambda=355\text{ nm}$  je bila  $0,5\text{ J/cm}^2$ , te se ista ne može upoređivati, jer su za tu i manje fluence i druge dve talasne dužine bile neefikasne. Mikroskopska analiza je pokazala da su izabrane fluence ispod praga oštećenja osnovnog materijala.

U nastavku ispitivanja korisne informacije o efikasnosti i pouzdanosti laserskog čišćenja mogu se dobiti ako se koristi vlažan metod, jer pri tankim korozionim slojevima može da se poveća količina ablatiranog materijala i smanji prag ablacije.

Promena boje osnovnog materijala je efekat koji zahteva kolorimetrijska ispitivanja.

Lasersko čišćenje predmeta kulturnog i istorijskog nasleđa je široko primenjivana metoda u svetski poznatim konzervatorskim studijama, međutim, veliki izbor materijala koji se koristi za izradu kulturnih artefakata nije u potpunosti pokriven, što ostavlja značajan prostor za dalja istraživanja. Takođe, ova ispitivanja

često i dalje dovode do novih otkrića, dodatno proširujući potencijal lasera u čišćenju tih objekata.

#### 5. ZAHVALNICA

Istraživanje prezentovano u ovom radu obavljeno je zahvaljujući podršci MPNTR Republike Srbije (Ugovor br. 451-03-68/2022-14/200026).

#### LITERATURA

- [1] Fotakis C. et al, *Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications*, CRC Press, 335 pages, 2005.
- [2] Polić-Radovanović S, *Skulptura, restauracija i konzervacija, obrada laserom i metode spektralne analize - odabrani srpski, jugoslovenski i svetski izvori (1856 -2006)*, YUBIN, Beograd, 2006.
- [3] Tornari V. et al, Modern technology in artwork conservation: a laser-based approach for process control and evaluation, *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 34, pp. 309 – 325, 2000.
- [4] Bergström D, *The absorption of laser light by rough metal surfaces*, Doctoral thesis, Division of Manufacturing Systems Engineering, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden, ISSN:1402-1544, 2008.
- [5] Koh Y. S, *Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts*, Doctoral Thesis, Luleå, Sweden, December 114 pp. 139, 2005.
- [6] Ristić S. et al, *Savremene metode laserskog čišćenja predmeta kulturnog nasleđa*, IHTM i CIK, Beograd, ISBN 978-86-81405, 2018.
- [7] Radojković B, *Fizičko-mehaničke i mikrohemijske promene na površinama keramičkih i metalnih artefakata tretiranih laserom*, doktorska disertacija TMF, Univerzitet u Beogradu, 2017.
- [8] Mottner P. et al, Laser Cleaning of Metal Surface–Laboratory Investigations in Lasers in the Conservation of Artworks, *LACONA V Proceedings*, Osnabrück, Germany, Sept. 15–18, 2003.
- [9] Garbacz H. et al, Effect of laser treatment on the surface of copper alloys, *Applied Surface Science*, No. 257, 7369–7374, 2011.
- [10] Siatou A. et al., Comprehensive Study for the Laser Cleaning of Corrosion Layers due to Environmental Pollution for Metal Objects of Cultural Value: Preliminary Studies on Artificially Corroded Coupons, Hindawi Publishing Corporation, *Laser Chemistry*, Vol. 2006, n0. 7, Article ID 85324, 7 pages, doi:10.1155/2006/85324, 2007.

- [11] Zhanget J. et al., Effect Of Pulsing Parameters On Laser Ablative Cleaning Of Copper Oxides, Paper-#M602, ICALEO®, Congress Proceedings, 2005.
- [12] Polić S. et al., Optimizacija laserskog čišćenja metalnih artefakta, *Tehnika* No. 6, pp. 834-841 2017.
- [13] Ristić S. S. et al., Termografija u kontroli efikasnosti i bezbednosti laserskog čišćenja, *Tehnika* br.5, pp.623-629, 2019.
- [14] Wan Y. et al. The Relationship of Surface Roughness and Work Function of Pure Silver by Numerical Modeling, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 5204 - 5216 pp. 2012.
- [15] Atanassova V. et al., Selective laser cleaning of corroded metal objects, *AIP Conference Proceedings* 2075, 030016; <https://doi.org/10.1063/1.5091160>, 2019.
- [16] Grigoreva I. A. et al., Laser cleaning of copper in air and nitrogen atmospheres, 1070-9762/17/010001-04 *Journal of Optical Society of America*, Vol. 84, No. 1 / 2017.
- [17] Francia E. D. et al., *Laser cleaning of Cu-based artefacts: laser/corrosion products interaction*, ACTA IMEKO, ISSN: 2221-870X, Vol. 7, No. 3, 104 – 110, [www.imeko.org](http://www.imeko.org), 2018.

## SUMMARY

### LASER CLEANING OF UNWANTED JEWELRY PATINA

*Women's necklace-filigree with patina, of unknown age, owned by a private collection was cleaned with a Nd:YAG laser. Laser parameters were varied during the experiment; wavelength, fluence and number of pulses, ie irradiation time. The influence of the mentioned factors on the efficiency of laser cleaning of the patina was investigated. The ablation results were examined by optical microscopy. The test results showed that the most efficient cleaning is with  $\lambda = 1064$  nm. The choice of fluence has the greatest influence on the efficiency of laser cleaning, for the mentioned subject, and the influence of the number of laser pulses has a smaller influence.*

**Key Words:** laser cleaning, Nd:YAG laser, copper, cultural heritage, jewelry