

Slavica Ristić^{1*}, Suzana Polić¹, Bojana Radojković²,
Suzana Linić³, Vesna Bikić⁴, Bore Jegdić², Miloš Pavlović⁵

¹Centralni institut za konzervaciju, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, IHTM, Beograd, Srbija

³Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar, Mašinski fakultet
u Beogradu, Srbija, ⁴Arheološki institut, Beograd, Srbija,

⁵Zavod za zavarivanje, a.d., Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:903.05:621.396.962

doi:10.5937/ZasMat1803410R



Zastita Materijala 59 (3)
410 - 421 (2018)

Istraživanje mogućnosti primene lasera u čišćenju arheoloških metalnih predmeta

IZVOD

U radu su prikazani rezultati laserskog čišćenja korozivnih i drugih naslaga na metalnom arheološkom predmetu koji je nađen u Dunavu. Korišćen je Nd:YAG laser, energije do 750mJ i talasne dužine $\lambda=1064\text{nm}$ i 532nm. Efikasnost čišćenja je ispitivana u funkciji energije lasera, talasne dužine, broja impulsa, odnosno vremena eksponiranja i vlažnosti površine uzorka. Rezultati skidanja nepoželjnih slojeva sa površine uzorka, kao i morfoloških promena na osnovnom materijalu, ispitivani su optičkom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (OM i SEM), a ispitivanje mikrohemijskih promena izvršeno je pomoću energijske disperzione spektrometrijske analize (EDX) i rendgensko fluorescentnom spektroskopijom (XRF). Pokazano je da za čišćenje ovog uzorka veću efikasnost ima $\lambda=532\text{nm}$ i da je uticaj vlažnosti površine na efikasnost laserskog čišćenja veoma mali. Istraživanja obavljena na arheološkom uzorku iz Dunava, pokazuju da je primena lasera u čišćenju nepoželjnih slojeva veoma efikasna, bezbedna i ekološki prihvatljiva.

Ključne reči: lasersko čišćenje, korozija, arheološki metal, SEM, OM, EDX, XRF.

1. UVOD

Tokom arheoloških istraživanja dolazi do pronalazanja raznovrsnih predmeta od metala, pretežno od gvožđa, ali ima dosta i predmeta od mesinga, bakra, srebra, cinka i bronz. Imajući u vidu da je prirodno svojstvo metala da oksidira u kontaktu sa vazduhom i drugim reaktivnim sredinama, u zemlji i vodi, proces oštećenja metalnog predmeta započinje praktično nakon njegovog odbacivanja iz aktivne upotrebe, a nastavlja se u postdepozicionim uslovima. Iz tog razloga arheološki metalni predmeti iskopani iz zemlje, ili izvađeni iz morske ili slatke vode, imaju oksidacioni sloj. Klasična konzervatorsko-restauratorska obrada predmeta obuhvata različite mehaničko-hemijske metode čišćenja, konsolidacije i zaštite. Konzervatori koriste i različite tehnike za uklanjanje površinske korozije u cilju otkrivanja površine i osnovne forme predmeta, a potom vrše zaštitu metalnih predmeta uklanjanjem stimulatora korozije i smeštanjem u uslove niske relativne vlažnosti [1-4].

*Autor za korespondenciju: Slavica Ristić,

E-mail: s1avce@yahoo.com

Rad primljen: 18. 02. 2018.

Rad prihvaćen: 23. 03. 2018.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

Primena lasera u čišćenju korozivnih naslaga na metalnim predmetima sve je prisutnija u konzervatorskim ateljeima. Lasersko čišćenje predmeta izrađenih od različitih metala ili njihovih legura, zahteva poznavanje osobina osnovnog materijala i nepoželjnih površinskih naslaga, kao i poznavanje prirode i karakteristika laserskog zračenja [5].

Površine arheoloških predmeta od metala, nisu idealno ravne, imaju složenu formu i određeni stepen hrapavosti koji utiče na optičke osobine, pa je iz tog razloga veoma kompleksan proces čišćenja ovakvih predmeta. Prisustvo žlebova i udubljenja, na primer, može dovesti do povećanja apsorpcije laserskog zračenja, a prljavština i nehomogenosti u materijalu, menjaju apsorpcione sposobnosti metalnih površina. Optičke osobine oksida razlikuju se od osobina metala ili legura koje se nalaze ispod oksidnog sloja [5], te je bitno poznavati sastav slojeva koji se odstranjuju, kako bi se izabrala odgovarajuća talasna dužina laserskog zračenja.

Nd: YAG laseri se najčešće koriste za čišćenje metalnih površina [6,7]. Mogu se koristiti CO₂, Er:Glass i drugi [8].

Brojna aktuelna istraživanja u svetu, koja se odnose na primenu lasera u čišćenju metalnih predmeta, sprovode se s ciljem da se odrede optimalni parametri za efikasno i bezbedno čišćenje metalnih predmeta istorijske i umetničke ba-

štine. Svaki predmet je specifičan i zahteva poseban pristup u laserskom čišćenju [9-12].

U ovom radu, predstavljeni su rezultati čišćenja metalnog predmeta izvađenog iz Dunava, sa vidljivim korozivnim naslagama. Korišćen je Nd:YAG laser. Opisani su postupak i rezultati ispitivanja efikasnosti laserskog čišćenja.

2. LASER- METAL INTERAKCIJA

Eksperimentalna, teorijska i numerička istraživanja interakcije laserskog zračenja sa materijalom počela su neposredno nakon pojave prvih lasera, a posebno su intenzivirana poslednjih dvadesetak godina. U osnovi interakcije laserskog zračenja sa materijalima je apsorpcija energije laserskog zračenja u materijalu. Kada se lasersko zračenje apsorbuje, dolazi do pojave različitih promena u materijalu. Interakcija laserskog zračenja sa čvrstim materijalima odvija se kroz nekoliko karakterističnih stadijuma:

- apsorpcija laserskog zračenja u površinskom sloju;
- prenos energije zračenja u dubini materijala, najčešće putem oscilacija kristalne rešetke;
- zagrevanje materijala i pojava termoelastičnih deformacija;
- promena faznog stanja materijala, topljenje i isparavanje;
- izbacivanje čestica materijala u različitim faznim stanjima i njihovo širenje iznad površine;
- stvaranje plazmenog oblaka, optičkim probom oblaka čestica koje su prešle u gasovitu fazu;
- transformisanje prostorno-vremenske strukture laserskog snopa pri prostiranju kroz plazmu;
- plastične deformacije materijala, zbog pojave udarnih talasa i širenja plazmenog oblaka;
- hlađenje i otvrdnjavanje materijala nakon prestanka delovanja laserskog zračenja, praćeno strukturno - faznim i hemijskim promenama.

U zavisnosti od stepena apsorpcije i postignute temperature ozračenog sloja, dolazi do aktiviranja različitih fizičko-hemijskih mehanizama, koji mogu dovesti do različitih fenomena u materijalu: uklanjanja površinskog sloja, strukturne promene (amorfizacije i rekristalizacije u zoni delovanja), promene hemijskog sastava mete usled različite brzine topljenja i isparavanja komponenata u sastavu materijala, promene topografije na površini izazvane erozijom i redepozicijom isparenog ili abliranog materijala. Zagrevanje može biti nehomogeno, što dovodi do neravnomernog širenja i pucanja materijala, čak i do raskidanja molekularskih veza, čime se menja hemijski sastav, a kao što je već naglašeno, može doći do isparavanja materijala i formiranja plazme.

U analizi mehanizama interakcije laserskog zračenja sa materijalom i efekata koji su rezultat interakcije, ne sme se zanemariti uticaj sredine

(ambijentalni uslovi) u kojoj se ova interakcija odvija. Mnogi autori su ispitivali uticaj sredine na rezultate delovanja laserom u vakuumu, u slobodnoj standardnoj atmosferi vazduha i atmosferi razređenih inertnih gasova [11,12].

Interakcija elektromagnetnog zračenja sa slobodnim elektronima metala je toliko jaka, da je dubina prodiranja zračenja do vrednosti nekoliko talasnih dužina. Visoka apsorpcija zračenja podrazumeva i slabu reflektivnost. Koeficijent refleksije većine metala u ultraljubičastom i vidljivom delu spektra je u opsegu od 0,25 do 0,95. U infracrvenom delu spektra, vrednosti koeficijenta refleksije se kreću od 0,9 do 0,99. Kada učestanost upadnog fotona postane veća od plazmene učestanosti elektrona u metalu, indeks prelamanja postaje realan i koeficijent refleksije opada. To se za većinu metala događa u ultraljubičastom delu spektra. Određeni metali kao što su zlato i bakar, pokazuju selektivnu apsorpciju (u odnosu na pobuđivanje elektrona u "d" orbiti) i stoga, selektivnu refleksiju.

Lasersko ozračivanje kod metala dovodi do ekscitacije elektrona po dubini prodiranja talasa u materijal (50-100 nm). Ekscitovani elektroni se međusobno sudaraju, imaju veliku brzinu kretanja i visoku temperaturu. Pored toga, pobuđeni elektroni teže da se termalizuju u periodu od nekoliko pikosekundi. U isto vreme, elektron-rešetka interakcije nisu značajne. Elektron-fonon sudari se odigravaju u vremenskom opsegu 10-20 fs, ali su ovi sudari neefikasni zbog neusklađenosti brzina elektrona i fonona.

Oksidacija površine menja njene optičke karakteristike i apsorptivnost. Oksidacija može biti prirodna i laserski izazvana oksidacija. Metali koji se nalaze na vazduhu uvek su prekriveni oksidnim slojem u debljini od 10-50 nm. Usled porasta temperature prilikom delovanja laserskog snopa oksidni sloj raste brže. Apsorpcija onda u velikoj meri raste i ima oscilujući karakter. Promena apsorptivnosti površine sa debljinom oksidnog sloja biće negativna ili pozitivna zavisno od interakcija upadnog i reflektovanog snopa na granici između metala i oksida.

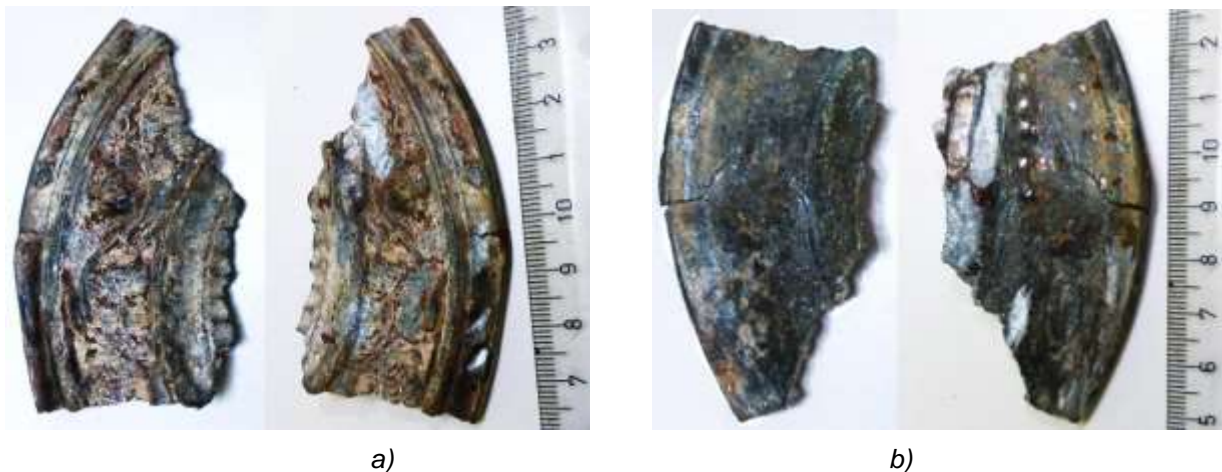
Metali koji se često sreću u kulturnoj baštini su bakar, srebro, gvožđe, cink i njihove legure [13,14]. Ovi metali, bilo da su u zemlji ili vodi, izloženi su intenzivnoj koroziji [15,16].

3. ARHEOLOŠKI PREDMET IZ DUNAVA

Oblast Podunavlja bogata je kulturno-istorijskim nasleđem koje datira od ranih perioda praistorije, praktično sve do naših dana. Kada je reč o Srbiji, duž obe obale Dunava nižu se arheološka nalazišta koja svedoče o izuzetnoj važnosti Dunava kao glavnog tranzitnog pravca Evrope. Brojne naseobine koje su vremenom nastajale i nestajale na

obalama Dunava, ostavile su materijalne tragove nepokretnog i pokretnog nasleđa. Najveći korpus nalaza dobijen je u toku zaštitnih arheoloških istraživanja neposredno pre izgradnje hidroelektrana Đerdap I i Đerdap II i formiranja akumulacionog jezera šezdesetih i sedamdesetih godina prošlog veka. Istraživanja u arealu Podunavlja još uvek traju, ali su manjeg intenziteta nego u toj ranoj fazi. Osim u toku arheoloških istraživanja, određena količina nalaza od tada se sporadično pronalazi i izvan arheološkog konteksta, u vodama Dunava, pre svega prilikom građevinskih i drugih radova.

Uzorak koji je predmet istraživanja predstavljenog u ovom radu, deo je tanjira, veličine 7x3 cm, koji je pronađen osamdesetih godina prošlog veka, prilikom vađenja peska iz Dunava, u okolini Beograda, a za potrebe građevinskih radova. Površina predmeta je pokrivena debelim slojem korozionih produkata (bela rđa ispod koje se naziru tamne i crvenkaste oksidirane površine), nema naslaga gline i peska. Izgled uzorka, pre i posle delimičnog čišćenja laserom, prikazan je na slikama 1a i 1b.



Slika 1. Uzorak pre (levo) i nakon (desno) čišćenja laserom, a- lice, b- naličje

Figure 1. The sample before (left) and after (right) laser cleaning: a- front side b-rear side

Analiza tipološko-dekorativnih odlika predmeta pokazuje da tanjir ima dekorativno rešen obod sa reljefno izvedenom lozicom i telo ukrašeno plitkim kanelurama, dok je zadnja strana ravna. Usled deformacije predmeta, nije moguće pouzdano utvrditi njegov prvobitni oblik, ali je po svoj prilici reč o plićoj posudi zaobljenih zidova sa radijalno raspoređenim plitkim kanelurama. Težina sačuvanog komada govori u prilog mišljenju o značajnoj količini olova u njenom sastavu. S obzirom na to da je predmet pronađen izvan njegovog prvobitnog arheološkog konteksta, a u nedostatku direktnih analogija, na datovanje i umetničko-zanatsku pozadinu upućuju upravo formalne, tehnološke i dekorativne odlike. Ukupan izgled tanjira, pre svega širok vodoravan obod ukrašen lozicom sa lišćem bršljana i grozdovima, ukazuje na zapadnoevropski zanatsko-umetnički krug i proizvodnju koja se odvijala od 16. do 18. veka [17]. Reč je o trepnim tanjirima, uobičajeno rađenim od bakra ili mesinga, sa olovno-kalajnim premazom; serije ovakvih tanjira rađene su u nekoliko različitih veličina, o čemu svedoče i likovni izvori, ulja na platnu i minijature [17].

4. EKSPERIMENT

Komercijalni Nd:YAG laser, Thunder Art Laser, proizvod firme Quanta System, korišćen je za uklanjanje nepoželjnih slojeva na uzorcima različitog sastava. Karakteristike ovog lasera su: $\lambda=1054, 532$ i 355 nm; dužina impulsa < 8 ns; Energija impulsa se može menjati do vrednosti koja zavisi od talasne dužine laserskog snopa: do 750 mJ za $\lambda=1054$ nm, do 550 mJ za $\lambda=532$ nm i do 200 mJ za $\lambda=355$ nm. Repeticija može da se menja od 1 - 20 Hz, prečnik laserskog snopa je 10 mm. Laser radi u Q-switch režimu sa Gausovom raspodelom energije. Ovaj laser ima pokretnu ručicu kroz koju se, pomoću sedam ogledala, laserski snop usmerava na površinu uzorka. Ovim je omogućeno usmeravanje snopa ka površini uzorka pod različitim uglovima i sa različite udaljenosti. Korišćene su tri talasne dužine, sa promenama energije od 100 do 750 mJ. Eksperimenti su vršeni u uslovima standardne atmosfere, a parametri tokom laserskog čišćenja prikazani su u tabeli 1.

Korišćene su dve talasne dužine Nd:YAG lasera, energije u opsegu 300 - 750mJ, a vreme delovanja od 1 do 60 s. Repeticija laserskog impulsa je

bila 20 Hz. Deo površine uzorka je nakvašen pre ozračavanja. Prečnik snopa je bio 5 mm.

Zone od b1 - b13, na naličju uzorka, čišćene su bez kvašenja, sa snopom prečnika 5 mm, koji se pomera ravnomerno, sa konstantnom brzinom od oko 2 mm/s, dok su zone b14-b17 prethodno ovlažene vodenim sprejom.

Tabela 1. Parametri laserskog čišćenja arheološkog uzorka

Table 1. Laser cleaning parameters of the archaeological sample

Redni broj	λ , nm	E, mJ	t, s	vlažnost
lice				
1	532	375	60	prebrisavanje - suvo
2	1064	750	60	prebrisavanje - suvo
3	1064	450	60	prebrisavanje - suvo
4	1064	300	60	prebrisavanje - suvo
5	1064	750	60	suvo - statičko
6	1064	450	60	suvo - statičko
7	532	375	60	suvo - statičko
naličje				
1	532	375	1	suvo - statičko
2	532	375	10	suvo - statičko
3	532	300	10	suvo - statičko
4	532	300	30	suvo - statičko
5	1064	750	1	suvo - statičko
6	1064	750	10	suvo - statičko
7	1064	600	10	suvo - statičko
8	1064	450	10	suvo - statičko
9	1064	300	10	suvo - statičko
10	1064	600	60	prebrisavanje - suvo
11	1064	750	60	prebrisavanje - suvo
12	1064	450	60	prebrisavanje - suvo
13	532	375	60	prebrisavanje - suvo
14	532	300	60	prebrisavanje -vlažno
15	1064	450	60	prebrisavanje -vlažno
16	1064	750	60	prebrisavanje -vlažno
17	1064	750	60	prebrisavanje -vlažno

5. ANALIZA REZULTATA

Vizuelni pregled uzoraka, koji je mestimično čišćen Nd:YAG laserom, pokazuje da je deo korozivnih naslaga odstranjen (sl. 2). Ozračene zone su promenile boju od tamnosivog do bleštavo belog. Detaljan pregled je izvršen USB optičkim mikroskopom, a fotografije zona sa uvećanjem 40x su prikazane na slikama 3 (a1-a7) i 4 (b1-b17). Mikro i nano promene, morfološke i hemijske, analizirane su SEM mikroskopijom (JEOL JSM-6610LV) i EDS

analizom, mikroskop je opremljen savremenim energetsko-disperzionim spektrometrom (EDS), kao i detektorom za katodo-luminiscenciju (CL). Dodatna ispitivanja hemijskog sastava su urađene rendgensko fluorescentnom spektroskopijom, (XRF). Korišćen je spektrometar XL 3t 900 He, Thermo Fisher Scientific, Inc. sa standardnim analitičkim opsegom.



Slika 2. Uzorak sa obeleženim zonama čišćenja

Figure 2. A sample with marked cleaning zones

5.1. Ispitivanja primenom optičke mikroskopije

Analiza mikro morfoloških modifikacija na površini uzorka je izvršena USB optičkim mikroskopom. Pokazalo se, da su primenjene fluence laserskog snopa u zonama a1 - a7 dovoljne da u velikoj meri uklone površinski, odnosno korozivni sloj, omogućavajući da se pojavi metal koji je osnovni materijal predmeta.

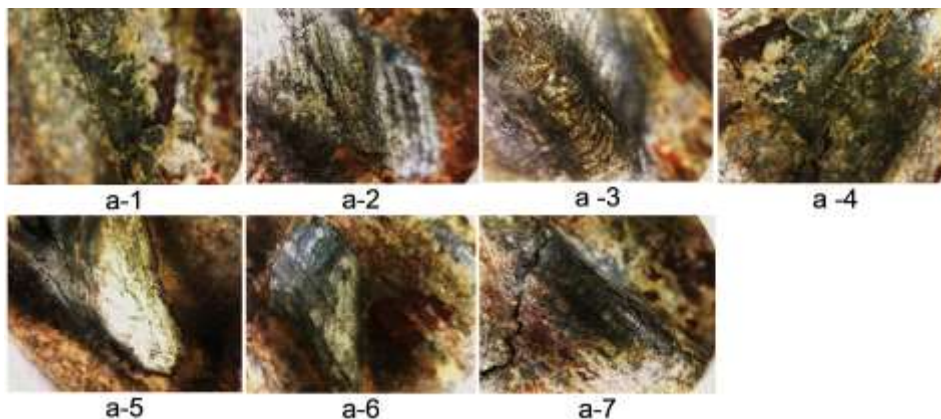
Zone a1 i a7, koje su čišćene talasnom dužinom 532 nm su potamnele, dok su zone čišćene talasnom dužinom 1064 nm mestimično tamne i svetle. Zona a5 je kompletno očišćena, a u centralnom delu ima metalni sjaj bledo plavičaste boje.

Snimci dobijeni optičkim mikroskopom pokazuju da postoje razlike u stepenu čišćenja naličja uzorka u odnosu na lice. Na naličju nema zona koje su tamnije u odnosu na korozivni sloj, dok čišćene površine (statičko eksponiranje) pokazuju da su očišćene u nekoliko koncentričnih zona koje su raspoređene saglasno sa Gausovom raspodelom energije laserskog snopa (zone b1 do b9 na naličju). Izvesne sličnosti između lica i naličja se javljaju kada se uzorak čisti uz pomeranje snopa na površini koja nije ovlažena. U takvim zonama (zona a2 na licu i b11 na naličju) vide se tamne regije koje su raspoređene na jednakom rastojanju po pravcu pomeranja snopa. Povećanjem energije, odnosno fluence, povećava se i procenat odstra-

njenih naslaga. Registrovane su i kolorimetrijske promene na površinama koje su očišćene laserom, boja se menja od tamno smeđe do svetlo plave.

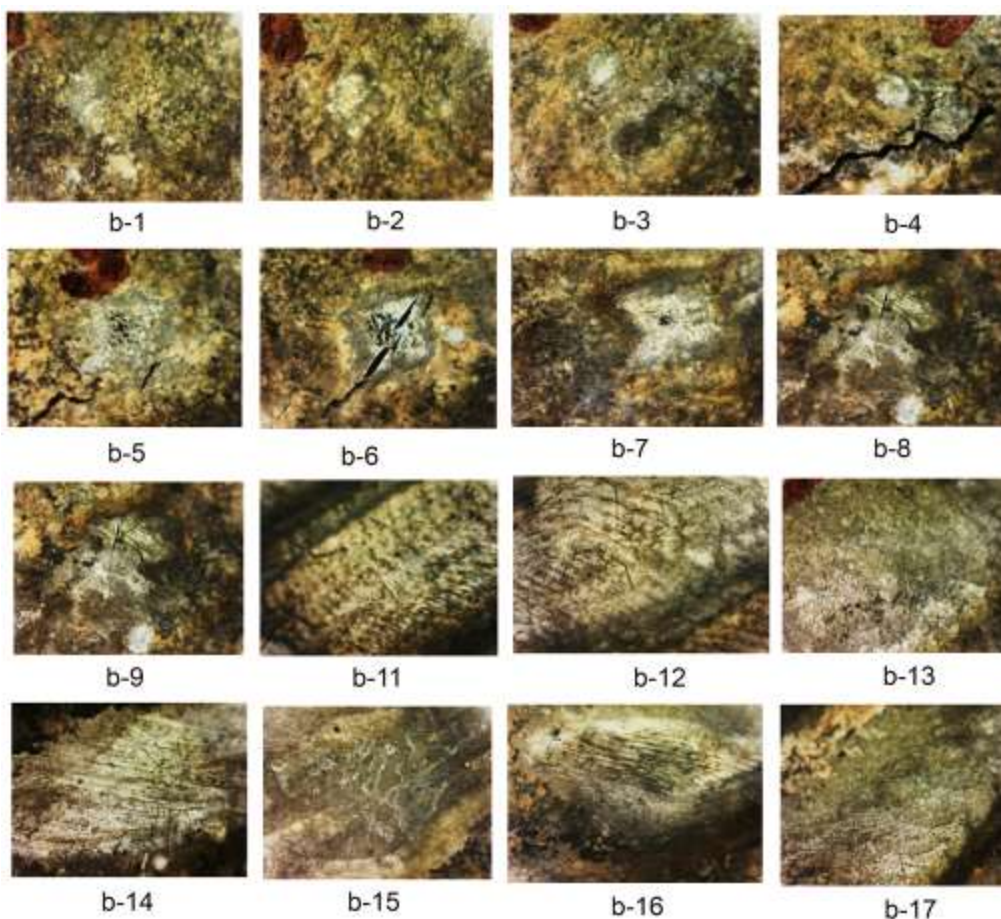
Zone b3 i b9, na naličju predmeta, čišćene su istom energijom, ali različitom talasnom dužinom.

Zone b6 do b9 su čišćene sa istom talasnom dužinom, dok je energija smanjivana od 750 do 300 mJ. Svaka zona je eksponirana u trajanju od po 60 s, odnosno sa 1200 impulsa. U zoni 6 se vide tragovi topljenja metala.



Slika 3. OM snimci zona a1-a7 na licu uzorka

Figure 3. OM images of zones a1-a7 on the front side of the sample



Slika 4. OM snimci zona 1-17 sa naličja uzorka

Figure 4. OM images of zones 1-17 on the rear side of the sample

5.2. SEM i EDS analiza

Optička mikroskopska ispitivanja su pokazala da su postignuti različiti stepeni čišćenja površi-

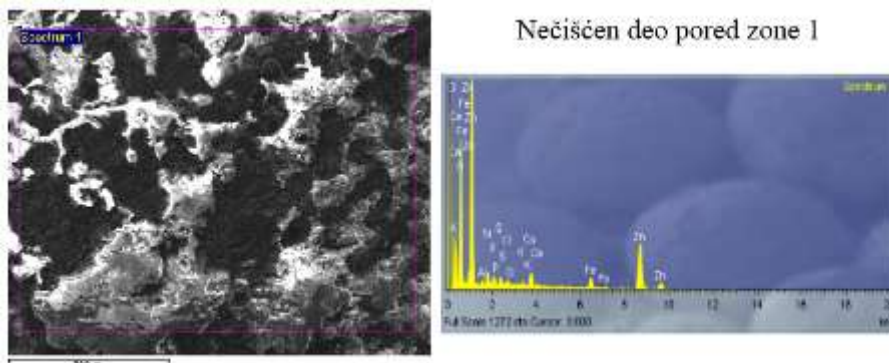
nskih slojeva na arheološkom predmetu. SEM snimak i spektar snimljeni na delu koji nije očišćen, prikazani su na slici 5. Srednje vrednosti spektra sa

površine 700 x 600 µm su date u tabeli 2. Spektar P, S, Cl, Ca, Fe, Zn, koji su sedimentirani tokom nečišćenog dela sadrži sledeće elemente: Al, Si, perioda od više stotina godina, u vodi ili na kopnu.

Tabela 2. EDX analiza, blizu zone 1 na zadnjoj strani uzorka (nečišćeni deo) (maseni%)

Table 2. EDX analysis, near zone 1 on the sample back side (uncleaned part) (All results in weight%)

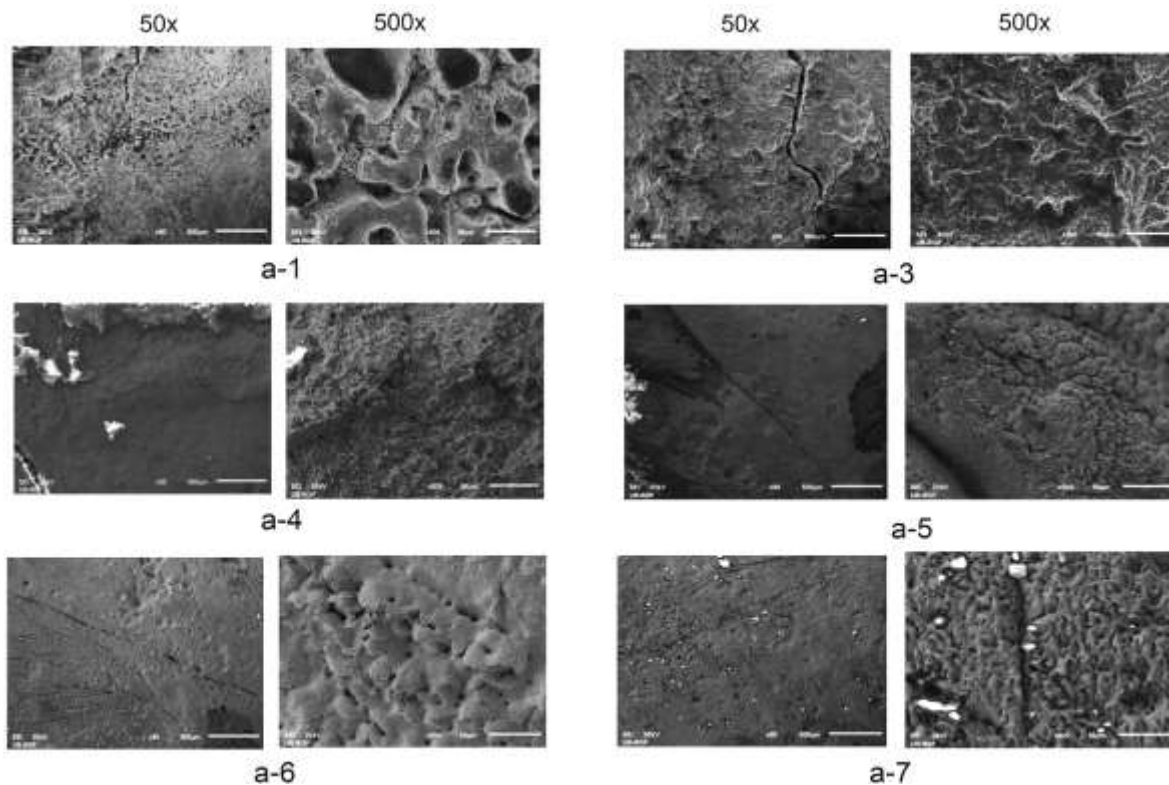
Spektar	O	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Total
Spektar 1	40.11	0.88	1.84	1.62	0.98	0.70	0.46	2.32	3.85	47.25	100.00



Slika 5. EDX analiza nečišćenog dela površine arheološkog predmeta

Figure 5. EDX analysis of the uncleaned part of archaeological sample surface

SEM analiza je izvršena u više zona na licu uzorka, a snimci zona a2 - a7 su prikazani na slici 6. Najbolje su očišćene zone a4 i a5. Iako je u zoni a2 čišćenje vršeno sa istom talasnom dužinom i energijom kao u zoni a5, rezultati nisu isti, iz razloga što je u zoni a2 laserski snop prebrisavao zonu veće površine i smanjio vreme eksponiranja. Zona a4 je ozračena manjom energijom, u trajanju od 60 s, te su rezultati odstranjivanja korozivnih slojeva veoma dobri.



Slika 6. SEM snimci zona a2 - a7 na licu uzorka

Figure 6. SEM images of the zones a2 - a7 on the front side of sample

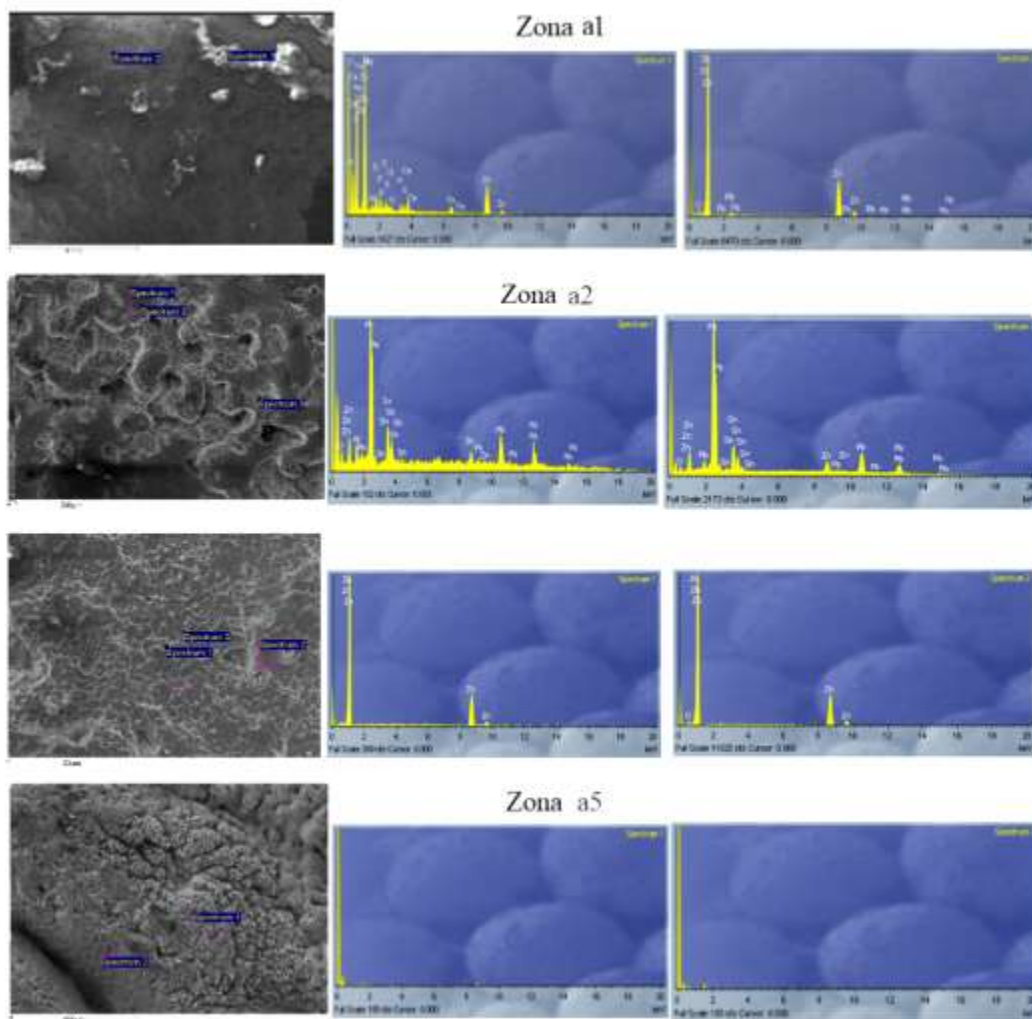
Slika 7 prikazuje SEM snimke zona a1, a2 i a5, sa obeleženim tačkama u kojima je vršena mikro-hemijska analiza, kao i EDS spektre u tim tačkama. Brojne vrednosti elemenata u masenim procentima

za zone a1 i a2 su prikazani u tabeli 3. SEM analiza laserom čišćenih zona na naličju uzorka je prikazana na slici 8.

Tabela 3. EDX analiza zona na licu uzorka

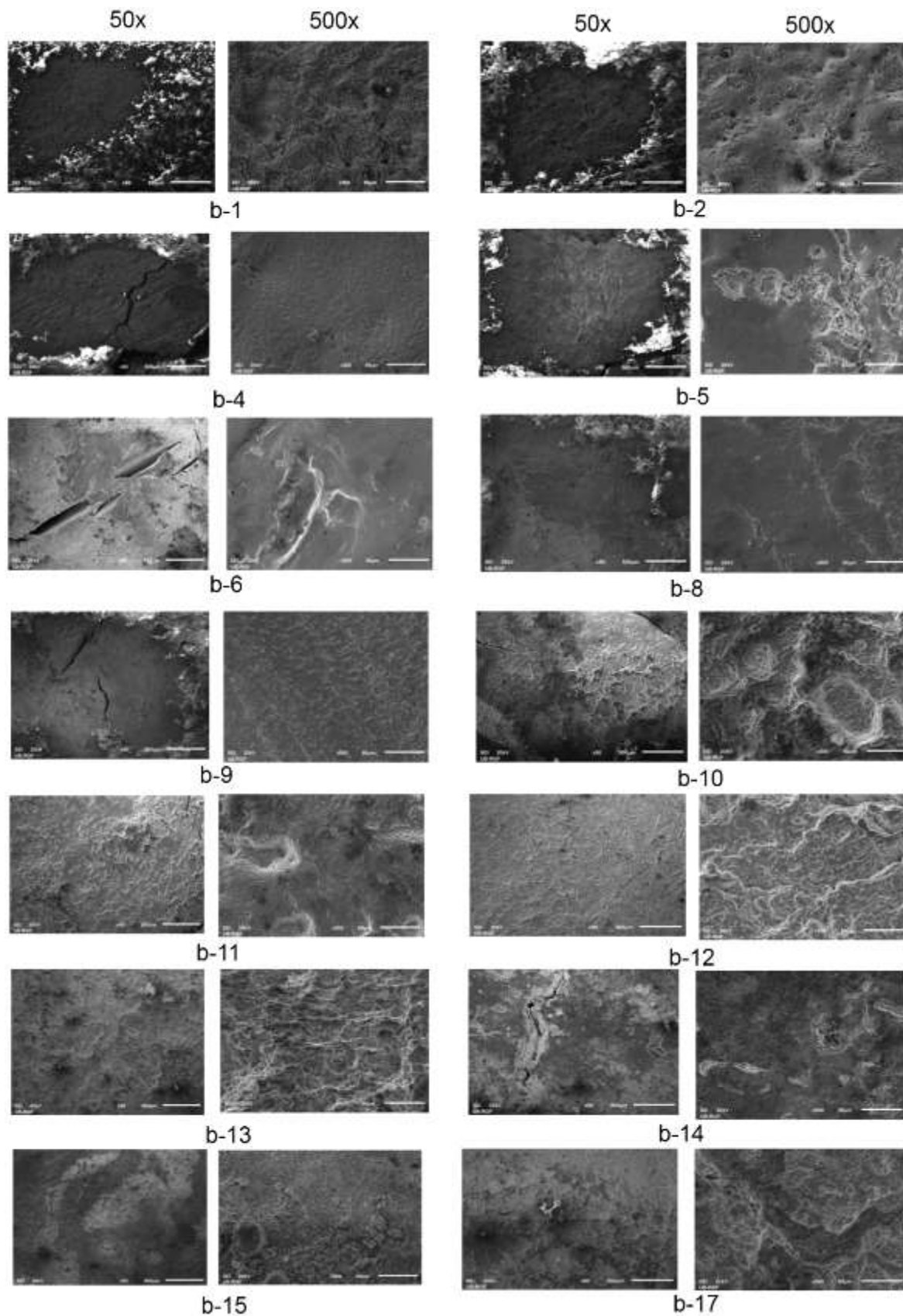
Table 3. EDX analysis of the zones on the sample front side

Spektar	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Zn	Sn	Pb	Total
Zona 1														
Spektar 1	42.98	0.88	1.33	2.76	2.20	1.32	0.98	1.27	2.36	3.94	39.97			100.00
Spektar 2	3.67										93.91		2.42	100.00
Zona 1 (drugi segment)														
Spektar 1	10.35		2.37								9.66	23.53	54.09	100.00
Spektar 2	4.65										4.61	26.36	64.38	100.00
Spektar 3	4.82										11.17	19.68	64.34	
Zona 2														
Spektar 1												100.00		100.00
Spektar 2	3.49											96.51		100.00
Spektar 3	36.64	0.87	9.84	12.01				1.51		0.72		38.42		100.00



Slika 7. EDX analiza zona 1,2 i 5 na licu uzorka

Figure 7. EDX analysis of zones 1,2 and 5 on the sample front side



Slika 8. SEM analiza zona očišćenih laserom na naličju uzorka
Figure 8. SEM analysis of the laser cleaned zones on the sample rear

Zone b1 - b4 (sl. 8) su čišćene bez kvašenja površine i sa $\lambda = 532$ nm. Zona b1 je očišćena samo u centralnom delu, a u perifernom delu postoji zaostali korozivni sloj u kojem se javljaju svi elementi koji su prisutni u neočišćenom delu. Spektralna analiza pokazuje da su u ovom delu prisutni Zn, Sn i Pb, što upućuje na zaključak da je površina bila premazana olovnom premazom sa dodatkom kalaja. Poznato je da je legura sa 85–90 % kalaja i primesama bakra, antimona i olova, korišćena za pravljenje stonog posuđa od Bronzanog doba, sve do 20. veka. Prema [18,19] prisustvo olova povećava brzinu korozije cinka, koja je izazvana prisustvom vlage.

Najbolji rezultati čišćenja su postignuti u zoni b4 (slika 8), gde je energija lasera bila 300 mJ, a vreme zadržavanja 30 s. U ovoj zoni nema znakova topljenja osnovnog materijala.

U zoni b5 se vidi lokalno topljenje materijala. U zonama očišćenim sa $\lambda = 1064$ nm javljaju se morfološke promene u centru zone, omekšavanje materijala i mestimično topljenje, najverovatnije se javlja i isparavanje.

Ne postoji velika razlika između rezultata dobijenih čišćenjem korozivnih slojeva u slučajevima kada su površine suve ili vlažne.

Hemijski sastav materijala uzorka i sastav površinskih, korozivnih slojeva je određen EDX i XRF analizom. EDX spektri su snimani na licu i na naličju uzorka u zonama koje su delimično ili potpuno očišćene od korozivnih produkata. XRF analiza je napravljena na površini uzorka, koja je mehanički očišćena do punog metalnog sjaja. Centralni delovi zona b1, b4, b5, b11 i b17 (slika 9) su dobro očišćeni (tab. 4), dok spektar snimljen u zoni b15 (tab. 4) pokazuje da ima ostataka površinskih slojeva. Na naličju je registrovan i

Tabela 5. EDX analiza zone b15

Table 5. EDX analysis of the zone b15

Spektar	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Fe	Zn	Sn	Ba	Pb	Total
Zona b15													
Spektar 1	21.14								12.27	26.29		40.29	100.00
Spektar 2	27.82								25.25	22.25		24.68	100.00
Spektar 3	53.58	0.45	0.36	16.23	19.87		6.62	0.93	0.96		1.00		100.00
Spektar 4	29.99					3.53	1.67		34.31	17.08		13.42	100.00

U opisu tipološko-dekorativnih odlika arheološkog predmeta, ukazano je na činjenicu da ima elemenata koji ga povezuju sa zapadnoevropskom zanatsko-umetničkom proizvodnjom, koja se odvijala od 16. do 18. veka. Tanjiri iz te epohe su bili uobičajeno rađeni od bakra ili mesinga, sa olovno-kalajnim premazom [17]. EDX analiza je pokazala da je osnovni materijal cink, koji se pojavljuje nakon laserskog čišćenja korozivnog sloja i premaza. Da bi se ispitao i pouzdano utvrdio sastav osnovnog metala izvršena je i XRF analiza na

kiseonik, koji svedoči o postojanju oksidacionih procesa pre i za vreme čišćenja laserom.

Tabela 4. EDX analiza izabranih zona na naličju uzorka

Table 4. EDX analysis of selected zones on the sample rear side

Spektar	O	Zn	Total
b 1			
Spektar 1	3.77	96.23	100.00
Spektar 2	24.45	75.55	100.00
Spektar 3	1.89	98.11	100.00
b 4			
Spektar 1	4.86	95.14	100.00
b 5			
Spektar 1	5.73	94.27	100.00
b 11			
Spektar 1	7.74	92.26	100.00
b 17			
Spektar 1	5.17	94.83	100.00
Spektar 2	4.55	95.45	

U zoni b5 (slika 9) na naličju uzorka vide se tragovi topljenja. Ova zona je očišćena sa $\lambda=1064$ nm i maksimalnom energijom od 750 mJ. Niska temperatura topljenja cinka, 692,68 K, ima za posledicu da cink omekša, rastopi se, a po prestanku delovanja laserskog snopa, očvrstne.

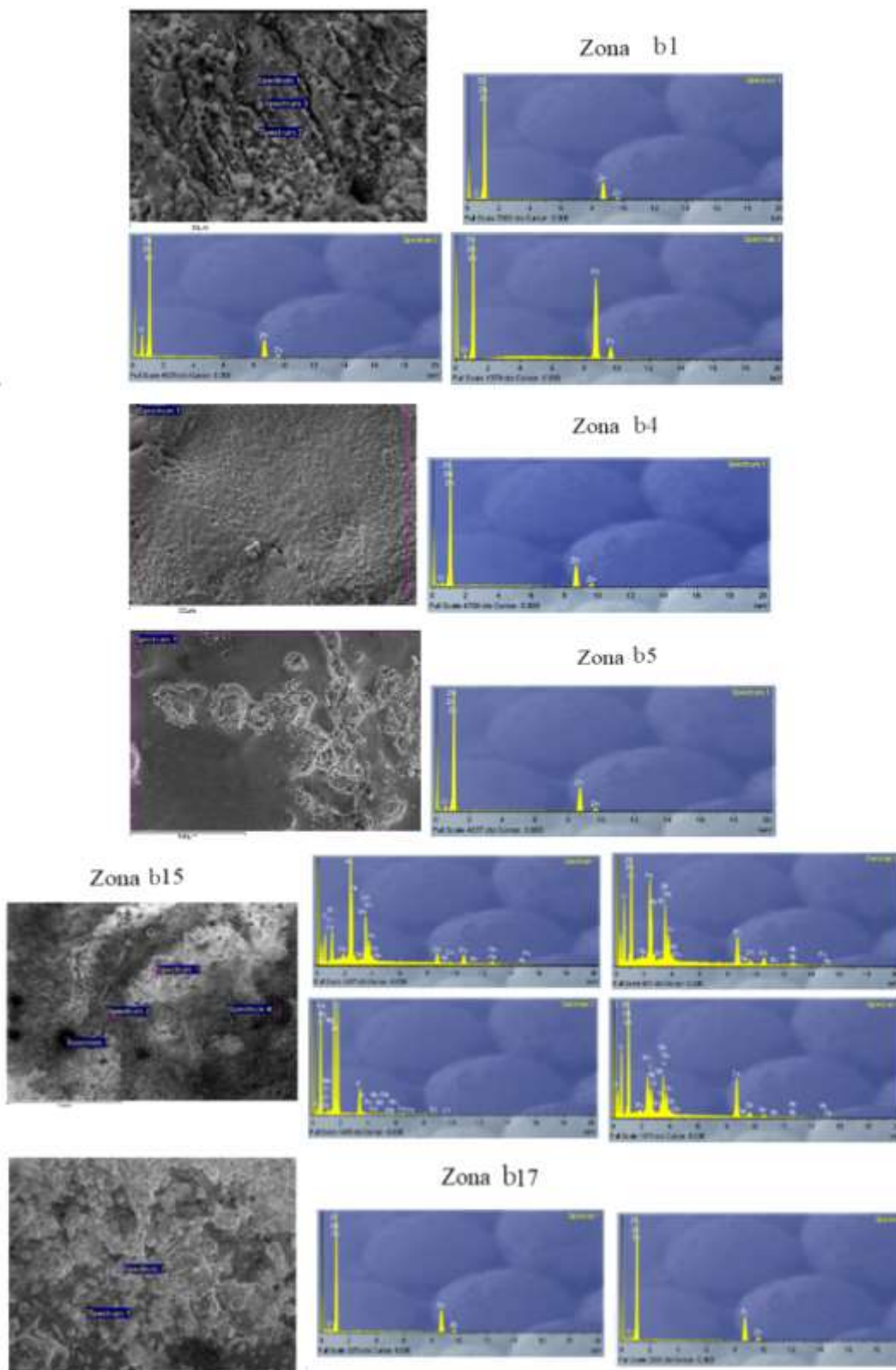
Hemijska analiza zone b15 (tabela 5) pokazuje da čišćenje nije ravnomerno po površini ozračene zone, da je odstranjen delimično korozivni sloj i da se nije pojavio beličasti sjajni metal. Ovaj podatak ukazuje da je na naličju uzorka takođe bio nanet zaštitni, odnosno dekorativan premaz, koji sadrži kalaj i olovo. Prisustvo ovih elemenata je doprinelo da korozivni sloj uzorka ima sivkastu boju [1].

površini detaljno, mehanički očišćena do visokog sjaja. Rezultati XRF analize hemijskog sastava su dati u tabeli 6. Bakar nije registrovan ni u tragovima, što ukazuje na činjenicu da ispitivani predmet nije izrađen od bakra ili mesinga, kako se očekivalo.

Metalni cink je bleštavo beli ili plavičast, krta metal. Cink podleže aktivnoj koroziji u kiseloj sredini, od jako kisele do neutralne sredine [18,19]. Cink takođe podleže koroziji i formira rastvorljive korozivne proizvode u jako alkalnim sredinama.

Cink je otporan na koroziju u blago alkalnim rastvorima usled formiranja pasivnog filma. Pri izlaganju cinka atmosferskim uslovima, na njegovoj površini

se formira pasivni film. Cink se široko koristi kao anoda kod katodne zaštite gvožđa. Cink se ne koristi u kiselim i jako alkalnim sredinama [1].



Slika 9. EDX analiza zona na naličju uzorka
Figure 9. EDX analysis of rear side sample zones

Tabela 6. XRF analiza mehanički očišćene površine predmeta

Table 6. XRF analysis of mechanical cleaned object surface

Redni broj merenja	Zn	Pb	Sn	Fe	Cr	V
1	97,599	1,374	-	0,078	0,154	0,155
2	96,767	1,551	-	0,08	0,122	0,153
3	92,863	3,112	0,534	0,115	0,134	0,124
4	89,061	6,671	1,451	0,105	0,185	0,147
5	97,265	1,499	-	-	0,146	0,151

Klasične metode čišćenja cinka su hemijske. Istraživanje, čiji rezultati su prikazani u ovom radu, potvrđuje da lasersko čišćenje korozivnih i drugih naslaga na površini predmeta od cinka, pokazuje dobre rezultate.

6. ZAKLJUČAK

U svetu postoje brojna istraživanja koja ispituju efikasnost primene laserskog čišćenja korozivnih proizvoda i nataloženih slojeva na površini arheoloških uzoraka. Svaki uzorak razlikuje se po sastavu, sredini gde je vekovima bio izložen različitim uticajima i stepenu oštećenja. Primena lasera u procesu konzervacije arheoloških uzoraka je značajan postupak koji treba da bude prilagođen svakom uzorku posebno. Iz tog razloga, svako istraživanje u ovoj oblasti predstavlja značajan doprinos u povećanju efikasnosti, bezbednosti i standardizaciji metode. Rezultati primene Nd:YAG lasera u odstranjivanju nepoželjnih slojeva, pokazali su da je efikasnije zračenje sa talasnom dužinom $\lambda = 532$ nm u odnosu na $\lambda = 1064$ nm.

Na osnovu tipološko-dekorativnih odlika arheološkog predmeta pretpostavljeno je da predmet datira s početka novog veka i da je moguća veza sa zapadnoevropskom zanatsko-umetničkom proizvodnjom. Sastav osnovnog metala ispitivanog predmeta nije u saglasnosti sa uobičajenim materijalima koji su se koristili u to doba za izradu tanjira. EDX analizom je određen sastav materijala koji se pojavljuje ispod korozivnih slojeva. Cink je zastupljen sa više od 90% u materijalu. Da bi se sa sigurnošću odredio sastav osnovnog materijala, dodatno je izvršena XRF analiza na mehanički dobro očišćenoj površini. Rezultati su potvrdili da je osnovni metal cink. Dokazano je da je površina uzorka bila premazana sa zaštitivim slojem koji sadrži Pb i Sn. Natrijum je registrovan u veoma malom procentu na delu koji nije laserski očišćen (tabela 5, spektar 3, 0,45%), što navodi na zaključak da je uzorak bio u slatkim vodama.

Rezultati dobijeni analitičkim metodama doveli su do precizne identifikacije materijala i time omogućili pouzdanije datiranje arheološkog predmeta. Cink je otkriven u Indiji ili Kini pre naše ere [19-21]. Tokom kasnog srednjeg veka i na početku novog veka cink je korišćen u legurama, pre svega mesinga, a kao samostalan metal počeo je da se koristi u Kini, za izradu predmeta, tek od 16. veka

[20]. U Evropu je donesen u 17. veku [21]. Imajući u vidu sve raspoložive podatke, kako arheološke tako i arheometrijske, tanjir izrađen od cinka sa olovno-kalajnim premazom ne bi se mogao datirati pre 18. veka.

Istraživanja obavljena na arheološkom predmetu iz Dunava, pokazuju da je primena lasera u čišćenju nepoželjnih slojeva veoma efikasna, bezbedna i ekološki prihvatljiva. Uz to, potvrđena je kompleksnost identifikacije arheološkog predmeta koja zahteva, ne samo poznavanje istorije arheološkog metala, već i primenu više naučnih, analitičkih metoda.

Zahvalnost

Autori zahvaljuju Ministarstvu za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, na podršci ovom istraživanju, koje je obavljeno kroz projekte TR 34028, IP 391-00-16/2017-16/38 i OI 177021.

7. LITERATURA

- [1] S.Polić-Radovanović, S.Ristić, B.Jegdić, Z.Nikolić (2010) Metodološki i tehnički aspekti primene novih tehnika u zaštiti kulturne baštine, knjiga, Institut Goša i Centralni institut za konzervaciju, Beograd.
- [2] G.Mottner, G.Wiedemann, W.Haber, A.Gervais (2003) Laser Cleaning of Metal Surface—Laboratory Investigations in Lasers in the Conservation of Artworks, LACONA V Proceedings, Osnabrück, Germany, Sept. 15–18, K. Dickmann, C. Fotakis and J. Asmus (Eds.), p.80-86.
- [3] B.Schmutzler, G.Eggert, C.F.Kuhn-Wawrzinek (2017) Copper(II) hydroxide on Artefacts: Corrosion, Conservation, Colourants, Studies in Conservation, 62(2), 61-67.
- [4] S.Siano, J.Agresti (2015) Archaeometallurgical Characterisation of Donatello's Florentine Copper Alloy Masterpieces Using Portable Laser-Induced Plasma Spectroscopy and Traditional Techniques", Studies in Conservation, 60(S1), S106-S119.
- [5] D.Bergström (2008) The Absorption of Laser Light by Rough Metal Surfaces, doctoral thesis, Luleå, Sweden.
- [6] A.Siatou, D.Charalambous, V.Argyropoulos, P. Pouli, (2006) 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, Article ID 85324.
- [7] C.Kearns, K.G.Fischer, M.Watkins, H. Glasmacher, A. Kheyrandish, W.M. Brown, Steen, P. Beahan

- (1998) Laser Removal of Oxides from a Copper Substrate Using Q-switched Nd:YAG Radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm, *Applied Surface Science*, 127–129, 773–780.
- [8] B.Radojković, S.Ristić, S.Polić, A.Krmpot, B.Salatić, J.Orlić, F.Vučetić (2016) XRF AND LIBS Measuring on Metal and Ceramic Laser-Cleaned Surfaces, *Proceed. of IMEKO International Conference on Metrology for Archaeology and Cultural Heritage*, Torino, Italija, 19-21. Okt., p.71-76.
- [9] S.Ristić, D.Radovanović, S.Polić, S.Dragutinović, J.Striber (2014) Primena lasera u čišćenju korozije na starim tekstilnim predmetima sa metalnim vezama, *Zaštita materijala*, 55(4), 401-407.
- [10] B.N.Chichkov, C.Momma, S.Nolte, F.von Alvensleben, A.Tunnermann (1996) Femtosecond, Picosecond and Nanosecond laser Ablation of Solids, *Applied Physics A*, 63, 109–115.
- [11] W.Steen (2003) *Laser Material Processing*, Springer-Verlag, London.
- [12] M.Brown, C.Arnold (2010) Chapter 4: Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification, in *Laser Precision Microfabrication Volume 135 of the series Springer Series in Materials Science*, Publisher Springer, Berlin Heidelberg, 91-120.
- [13] A.Dajnowski, T.Ross, A.B.Craig, B.Dajnowski (2015) New trends in art conservation, the use of lasers to clean as well as generate an augmented reality representation of an iconic public monument in bronze: The Alma Mater, *Studies in Conservation*, 60 (S1), S65-S72.
- [14] D.A.Scott (2014) Application of Colour Metallography in the Examination of Ancient Metals, *Studies in Conservation*, 59 (2), 113-122.
- [15] B.Jegdić, J.Popić, B.Bobić, M.Stevanović (2016) Hemijska korozija metala i legura, *Zaštita materijala*, 57(2), 205-211.
- [16] B.Majkić-Dursun, A. Petković, Đ. Boreli-Zdravković (2016) Potencijal korozivnosti aluvijalnih podzemnih voda u slivu Velike Morave, *Zaštita Materijala* 57 (3), 404 – 411.
- [17] U. Rafaelli (1998) La lavorazione tecnica ed artistica del rame fra la fine del Medioevo e l'inizio del XX secolo. Tracce di una storia, in: *Rame d'arte – Dalla preistoria al XX secolo nelle Alpi centro-orientali*, a cura di U. Rafaelli, Provincia autonoma, Servizio beni culturali Castello del Buonconsiglio, Monumenti e collezioni provinciali: Trento, 139-186, (Fig. 1, 10, 12).
- [18] C.X.Sun, Y.M.Chen, H.W.Xu, C.S.Huang, M.Zhang, J.Y.Wu, M.Chen, M.Xue (2017) Research on the corrosion inhibitors of zinc in hydrochloric acid, *IOP Conf. Ser.:Mater.Sci.Eng.* vol.213 012043 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/213/1/012043>
- [19] L.S.Selwyn (2006) Corrosion of Metal Artifacts in Buried Environments, *ASM Handbook*, vol. 13C, Corrosion: Environments and Industries, Ohio, p.306-322.
- [20] J.S.Kharakwal, L.K.Gurjar (2006) Zinc and Brass in Archaeological Perspective, *Ancient Asia* 1, 139-140.
- [21] P.T.Craddock (1987) The early history of zinc, *Endeavour*, 11(4), 183-191.

ABSTRACT

LASER CLEANING OF THE ARCHAEOLOGICAL METAL SAMPLE FROM THE DANUBE

The paper presents the results of laser cleaning of corrosive and other deposits on a metal archaeological artefact from the Danube. Nd: YAG laser, energy up to 750 mJ and wavelengths $\lambda = 1064$ nm and 532 nm is used. The cleaning efficiency was examined in the function of laser energy, wavelength, and number of pulses, i.e. the time of exposure and moist of the surface of the sample. The results of removal of unwanted layers from the surface of the artefact and morphological changes on the base material were examined by optical and scanning electronic microscopy (OM and SEM). Micro-chemical changes have been determined by energy dispersive X-ray analysis (EDX) and x-ray fluorescence spectrometry (XRF). It has been shown that $\lambda = 532$ nm has higher efficiency for cleaning this sample and that the surface moisture has very small influence on laser cleaning efficiency. Research carried out on the archaeological object from the Danube shows that the application of lasers in the cleaning of undesirable layers is very efficient, safe and environmentally friendly.

Keywords: laser cleaning, corrosion, archaeological metal, SEM, OM, EDX, XRF.

Scientific paper

Paper received: 18. 02. 2018.

Paper accepted: 23. 03. 2018.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal