

SLAVICA RISTIĆ¹, DANIJELKA RADOVANOVIĆ²,
SUZANA POLIĆ³, SLOBODAN DRAGUTINOVIĆ²,
JOAKIM STRIBER³

Originalni naučni rad
UDC:620.197.5

Primena lasera u čišćenju korozije na starim tekstilnim predmetima sa metalnim vezama

Klasične metode čišćenja starih tekstilnih predmeta sa metalnim nitima često puta ne daje očekivane rezultate. Primena lasera u zaštiti i konzervaciji predmeta kulturne baštine poslednjih godina ima veliku ulogu. Najkomplikovanija je primena lasera u čišćenju eksponata koji imaju višekomponentni sastav, kao što su, kombinacije metal-tekstil. U radu se razmatra problem koji se pojavio u fondusu tekstila Etnografskog muzeja u Beogradu. Prikazani su rezultati ispitivanja efekata laserskog čišćenja na eksperimentalnim uzorcima etnografskog tekstila sa metalnim nitima. korišćenjem Nd:Yag lasera. Ispitivanje efekata čišćenja je vršeno optičkom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom i EDX analizom. Određeni su parametri za uspešno i bezbedno čišćenje korozivnih produkata na metalnim nitima, na izabranim eksponatima.

Ključne reči: Lasersko čišćenje, Nd:YAG laser, korozija, metalne niti, tekstil.

1. UVOD

Etnografski muzeji, u svojim depoima, čuvaju veliki broj tekstilnih predmeta, koji su deo svetskog, kulturnog nasleđa. Prema dostupnim podacima, krajem 2000. godine, u depoima Etnografskog muzeja u Beogradu je čuvano preko 30 000 tekstilnih predmeta, od kojih 3527 tekstilnih predmeta sa metalnim nitima. Od izuzetne vrednosti (A kategorija) je bio 221 eksponat [1,2]. Čuvanje ovih eksponata mora u potpunosti da zadovoljava principe preventivne zaštite, pre svega, da nema značajne varijacije vlažnosti i temperature, da ne budu izloženi delovanju štetnih hemikalija i sunčevih zraka, jer se to štetno odražava na tekstil, posebno na one tekstilne predmete koji su vezeni ili protkani metalnim nitima. Ako nisu obezbeđeni optimalni uslovi čuvanja, vremenom dolazi do određenih promena na tekstilu, a na metalnim nitima javljaju se korozija i oštećenja delova tkanine oko vezanog ornamenta.

Korozija predstavlja oštećenje materijala koje može da se javlja pod spoljnim mehaničkim, hemijskim i biološkim uticajem. Korozivni procesi koji se odigravaju na granici faza, predstavljaju hemijske reakcije, anodne i katodne reakcije i adsorpcione procese, a za posledicu imaju opštu i lokalnu oksidaciju materijala [3,4].

Etnografski muzej u Beogradu, ulaže napore da, u okviru prostornih i materijalnih mogućnosti, obezbedi neophodne uslove preventivne zaštite.

Adrese autora: ¹Institut Goša, Milana Rakića 35, Beograd, ²Etnografski muzej u Beogradu, Studentski trg 13, Beograd, ³Centralni institut za konzervaciju u Beogradu, Terazije 26, Beograd

Primljeno za publikovanje: 16. 04. 2014.

Prihvaćeno za publikovanje: 13. 06. 2014.

I pored toga, početkom devedesetih godina prošlog veka primećene su promene na nekoliko predmeta koji imaju vez metalnom niti. Nit je potamnela i postala krta, a na nekima je počela i da se osipa na dodir. Vremenom, ova pojava je bila vidljiva na sve većem broju predmeta. U nekoliko navrata konzervatori tekstila i kustosi, rukovaoci tekstilnih zbirki, ukazivali su, na ovaj ozbiljan problem. U toku poslednjih petnaesetak godina preduzimate su mere za rešavanje ove pojave.

Prethodna istraživanja su pokazala da fosfin, koji se koristio kao fumigant, može da reaguje sa metalima, posebno sa bakrom, cinkom, srebrom i zlatom, pri čemu visoka temperatura, relativna vlažnost vazduha, kao i eventualno prisustvo amonijaka ubrzavaju reakciju. Pri tome dolazi do stvaranja različitih korozivnih produkata [5].

Postoji brojna literatura koja opisuje klasične metode i probleme koji prate njihovu primenu u čišćenju i zaštiti metalnih niti na tekstilnim predmetima [6,7].

Primena lasera u čišćenju predmeta kulturne baštine poslednjih godina postala je nezaobilazna metoda u konzervaciji eksponata različitog materijala. Postoji veliki broj publikovanih radova iz ove oblasti koji prezentuju primenu lasera u čišćenju kamena [8], mermera [9], stakla [10,11], keramike [12,13], zidnog slikarstva [14,15], slike na platnu i drvetu [16], metanah eksponata [17-21], tekstilu [22, 23], drugih organskih i bioloških uzoraka [16] itd.

Najkomplikovanija je primena lasera u čišćenju eksponata koji imaju višekomponentni sastav, kao što su, na primer, kombinacija metal i tekstil [24-27]. Iako postoje određeni rezultati koji su publikovani, ova oblast je nedovoljno istražena, jer svaki predmet je problem koji traži studiozno i sveobuhvatno istraživanje pre nego što se pristupi čišćenju.

U ovom radu je prikazan deo rezultata istraživanja sprovedenih s ciljem da se odrede optimalni parametri u procesu čišćenja korozivnih produkata na ženskoj košulji inv. br. 2488 – Donja Brnjica, Priština. Rezultati dobijeni primenom Nd:Yag lasera su ispitivani pomoću optičkog mikroskopa, elektronskog mikroskopa SEM, sa EDX analizom.

2. OPIS UZORAKA

Metalna nit, kojom je izrađen vez na tekstilnim predmetima je, u osnovi, bakar ili cink, posrebran ili pozlaćen. Debljina prevlake plemenitim metalom je mikronska. Pojedine vrste metalnih niti su obavijene oko svilene ili pamučne niti bele ili žute boje, koja je, vrlo često, nepostojana. Podloga na vezanim predmetima domaće radinosti je pamučna, lanena, kudeljna, vunena ili kombinovana - melezno platno.

Košulja je od pamučnog platna, vezena pamučnim koncem, bakarnom, posrebnom niti po rukavima i na «provozu» - zadnjem, središnjem delu ruba košulje. Aplicirane su i posrebrene bakarne šljokice koje su pričvršćivane staklenim perlicama, pamučnim koncem. Potkićena je i staklenim perlicama, nizanim pamučnim koncem (slika 1). Kosulju je otkupio, na terenskim istraživanjima kustos Etnografskog muzeja Miroslav Draškiđ od Dušana Bojkovića, sina Marije Bojković koji su starosedeooci u selu Donja Brnjica, Kosovo i Metohija i SR Srbija [1].



Slika 1 - Prikaz stanja košulje inv. br. 2488, snimljena 1964.god.



Slika 2 - Prikaz stanja košulje inv. br. 2488, snimljena 14.10.2008. god.

Delovi predmeta na kojima je vez metalnom niti, ušiveni su između komada tila. Čišćenje metalne niti na košulji, je obavljano po klasičnim metodama i preporuci iskusnih konzervatora. U toku pocesa čišćenja delovi veza su počeli da se odvajaju od tkanine.

Očigledno je da proces nije zaustavljen. Pri svakom pomeranju predmeta, delovi veza otpadaju. Kompleksan problem degradirane metalne niti na eksponatu inv. br. 2488 nije bilo moguće rešiti klasičnim metodama koji se koriste u postupku konzervacije [2].

3. EKSPERIMENT

Ekspertiment je realizovan pomoću komercijalnog Nd:Yag lasera, Thunder Art Laser, proizvod firme Quanta System. Laser može da radi sa tri talasne dužine, 1064nm, 532nm i 355nm. Radi u Q-Switch modu. Trajanje impulsa je <8ns. Frekvencija je 20Hz, a prečnik snopa 10mm. Energija laserskog snopa može da se menja i to: za 1064nm maksimalna energija je 1000mJ, za 532nm 550mJ i za najmanju talasnu dužinu 200mJ. Ima pokretnu, zglobnu ruku, kroz koje se laserski snop vodi pomoću sedam ogledala i može da priđe uzorku pod različitim uglovima i na različito rastojanje.

Delovanje lasera na uzorak je vršeno u normalnim atmosferskim uslovima. Eksperimentalni parametri su dati u tabeli 1.

Morfologija površine uzorka je snimana optičkim mikroskopom USB optičkim mikroskopom, i skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM), JEOL JSM-6610LB. SEM je povezan sa energetski disperzionim X spektrometrom (EDX), INSA350,

za preliminarnu analizu hemijskog sastava uzorka. Pre snimanja uzorak je naparen sa 20 nm debelim slojem zlata, s ciljem da se poveća električna provodljivost, odnosno da se dobije kvalitetnija slika strukture površine uzorka

Tabela 1 - Eksperimentalni parametri

Zona	Fluena [mJ/cm ²]	Talasna dužina [nm]	Vreme delovanja [s] i broj impulsa
1	100	532	5 (100)
2	200	532	5 (100)
3	250	532	5 (100)
4	200	1064	5 (100)
5	200	1064	15 (300)

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Sprovedena istraživanja (Vinča) su pokazala da je gas fosfin, koji se koristio kao fumigant, najverovatnije ubrzao proces korozije na košulji. Fosfin se adsorbuje na površinama metala. Adsorbovani slojevi fosfina mogu pod određenim uslovima da reaguju sa metalima gradeći fosfide, koji dalje u reakciji sa kiseonikom iz vazduha prelaze u metal i okside fosfora. Oksidi fosfora reaguju sa vlagom iz vazduha dajući fosforu kiselinu, koja zajedno sa ostalim kiselinama eventualno prisutnim u atmosferi, može da stvori nerastvorne ili slabo rastvorne soli sa metalima. Poseban problem predstavlja mogućnost formiranja spoja zlato (ili srebro)/elektrolit-fosforna kiselina/bakar (ili cink), gde se bakar ili cink troše kao elektropozitivniji u anodnom procesu korozije, pa dolazi do osipanja i mrvljenja niti.

Primena lasera u čišćenju korozionih naslaga na metalnim nitima je kompleksan fenomen sa nelinearnim pojavama i induciranom laserskom plazmom, za čije objašnjenje je neophodno poznavati karakteristike laserske svetlosti i materijala. Zasniva se na nekoliko procesa: absorpcija velike laserske energije u veoma kratkom vremenu (nekoliko ns), topljenje materijala u zavisnosti od primenjene energije, u sloju zagrevanja, ablacija ili isparenje istog. U zavisnosti od fluence i količine absorbovane energije, može da se stvori i mehanički, ekspanzioni talas sastavljen od isparenog materijala i ambijetalnog gasa, koji otkida i delove površinskih slojeva i izbacuje ih iz ozračene zone.

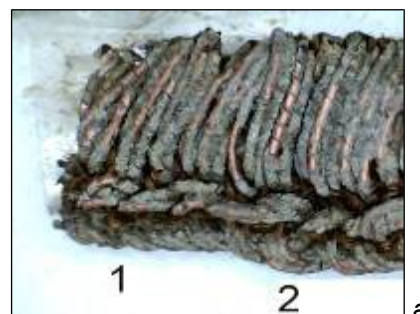
U ovom radu su analizirani rezultati delovanja Nd:Yag laserskog snopa sa dve talasne dužine, 1064nm i 532nm, na delove košulje sa metalnim vezom. Na slici 3 je prikazana fotografija uzorka sa rasporedom zona koje su izložene delovanju laserske svetlosti sa različitim fluencom, talasnom dužinom i brojem impulsa.



Slika 3 - Deo veza na košulji odvojen od tkanine sa zonama laserskog čišćenja

4.1 Optička mikroskopija

Rezultati delovanja laserskog snopa na uzorku veza košulje su snimani optičkim digitalnim USB mikroskopom sa uvećanjem 20 i 200x. Za ozračivanje zona 1,2 i 3 korišćena je talasna dužina 532nm, a fluena se povećavala od 100 do 250 mJ/cm². Broj impulse je isti za sve tri zone. Očigledno je da se povećava efikasnost čišćenja sa povećanjem fluence (slike 4b, 4c i slika 5b).

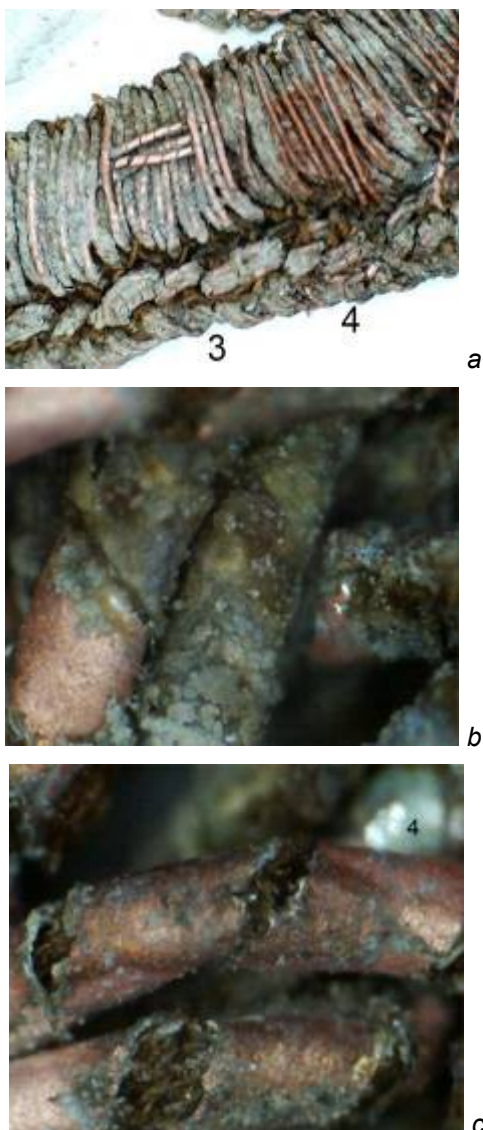


Slika 4 - Zona 1 i 2, a- uvećanje 20x, b (zona 1) i c(zona 2)-uvećanje 200x

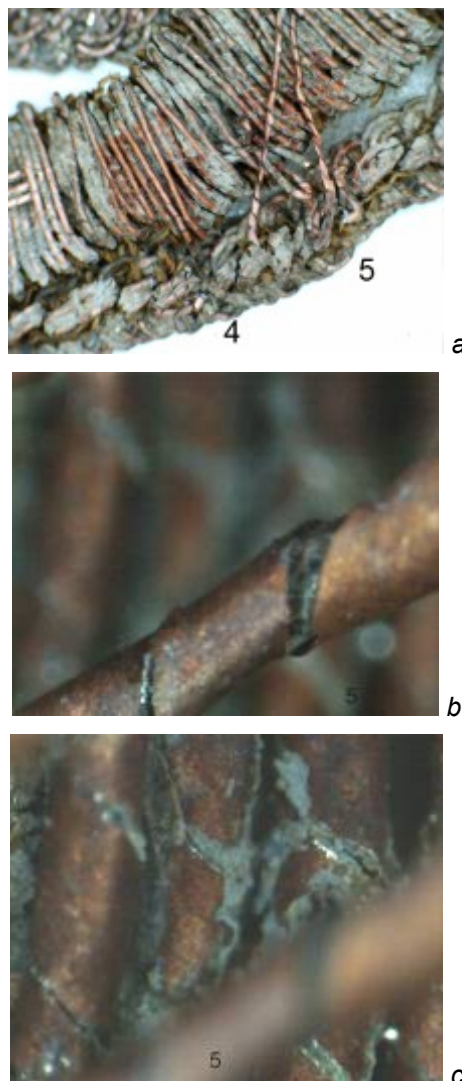
Laserski snop sa talasnom dužinom 1064nm, bio je pod pravim uglom usmeren na zone 4 i 5. Fluena za obe zone je bila ista, a povećan je broj impulse za zonu 5, što je rezultiralo efikasnijim odstranjivanjem korozivnih naslaga na metalnim nitima.

Upoređenjem zona 2 i 4 pokazuje da je efikasnije čišćenje sa talasnom dužinom u bliskom infracrvenom području u odnosu na čišćenje sa talasnom dužinom u vidljivom delu spektra (523 nm).

Slike 6b i 6c su snimljene u dve različite ravni metalnog veza košulje. Očigledno je da unutrašnji slojevi nisu dovoljno očišćeni i da treba sa ovom energijom povećavati broj impulsa i menjati upadni ugao snopa.



Slika 5. -Zone 3 i 4, a- uvećanje 20x, b(zona 3) i c (zona 4)-uvećanje 200x



Slika 6. Zone 4 i 5, a- uvećanje 20x, b i c- Zona 5, uvećanje 200x u dve ravni

4.2 SEM i EDS

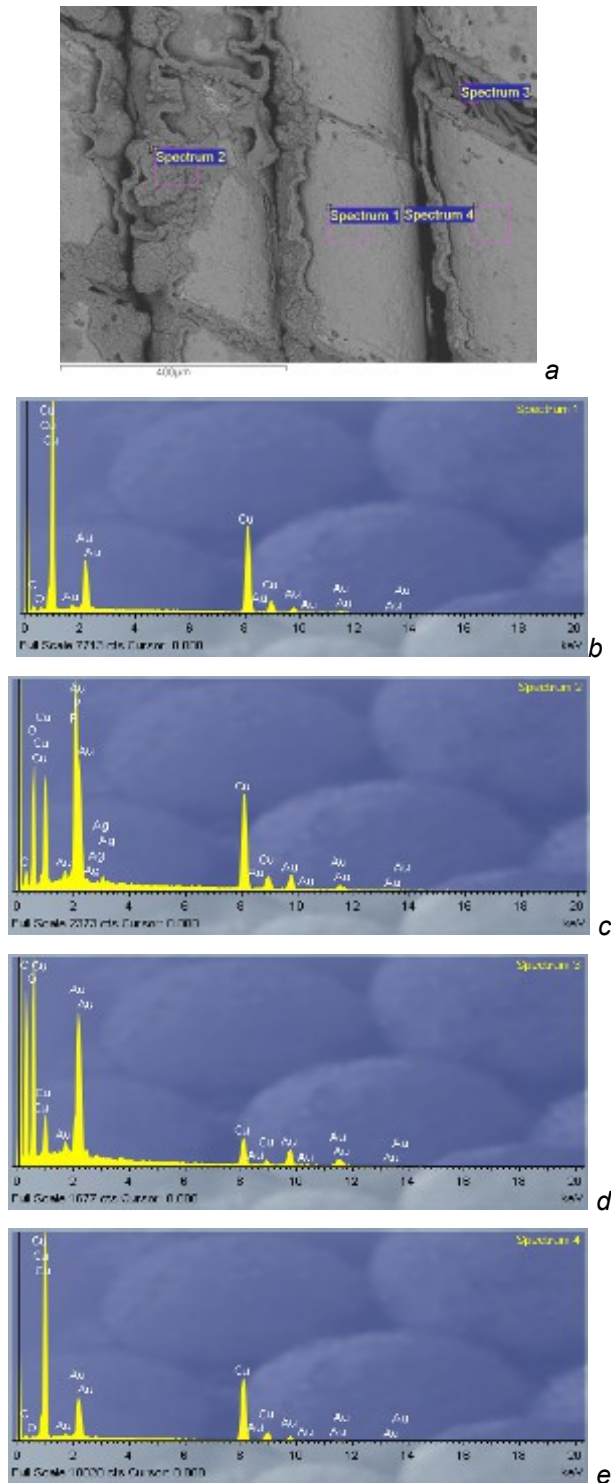
Analiza SEMom i EDX analiza pojedinih zona čišćenja su vršene s ciljem da se odredi sastav korozivnih produkata i potvrdi sastav metalnih niti. Na slici 7a je SEM fotografija iz zone 5, a spektri snimljeni u toj zoni su dati na slikama 7b do 7e.

Tabela 2.- Analiza elemenata (normalizovanih) u težinskim %

Spectrum	In stats.	C	O	P	Cu	Ag
Spectrum 1	Yes	20.14	2.82		77.04	
Spectrum 2	Yes	21.14	36.39	10.10	31.15	1.22
Spectrum 3	Yes	45.16	48.84		6.00	
Spectrum 4	Yes	20.54	3.31		76.15	

EDX analiza pokazuje (Tabela 2) da srebro postoji samo u korozivnim produktima (spektar 2,

slika 7c.), što znači da je korozija toliko uznapredovala da je u potpunosti nestao srebrni sloj i ostala samo bakarna podloga niti. U korozionim produktima je dokazano i prisustvo fosfora, što potvrđuje rezultate prethodnih ispitivanja i zaključak da je gas fosfin, koji se koristio kao fumigant, najverovatnije ubrzao proces korozije na košulji.



Slika 7 - A-SEM, zona 5, b EDX spektar 1, c- EDX spektar 2

U mikroskopskim analizama koje su vršene na uzorcima različitog stepena devastacije, primećuje se prisustvo kristala soli na najoštećenijim delovima. Sivkasto-crna boja na nekim mestima može da potiče od fosfida koji nije dalje reagovao. Treba napomenuti i da je dekompozicija fosfida bakra daleko sporija od dekompozicije fosfida zlata i srebra. Procenat sadržaja pre svega kiseonika i fosfora, ali i drugih hemijskih elemenata u uzorcima, može donekle da upućuje na zaključak koje reakcije i u kojoj meri su se odigrale, što svakako pomaže u određivanju daljih ispitivanja i mera sanacije.

5. ZAKLJUČAK

Analiza rezultata primene Nd-Yag lasera u čišćenju korozionih produkata na metalnim nitima pokazala je da je ovo metoda izbora koja može da pomogne u rešavanju dugogodišnjeg problema pojave korozije na tekstilnim predmetima sa metalnim nitima.

Postignut je osnovni cilj, da se bez primene klasičnih metoda odstrane korozioni produkti i ostale naslage na nitima. Izabrane vrednosti fluence ne treba da budu veće od 250 mJ/cm². Dalja ispitivanja efikasnosti primena lasera u čišćenju korozionih produkata uključuje uticaj vlažnosti uzorka, talasne dužine, odnosno primena CO₂ lasera, kao dužine delovanja lasera.

Takođe se planiraju i istraživanja uticaja primene metoda laserskog čišćenja na proces starenja, na boje i pigmente na tekstilnim predmetima, pojavu procesa rekorozije i ostale promene koje mogu nastati primenom lasera u procesu konzervacije tekstilnih predmeta sa metalnim nitima.

6. LITERATURA

- [1] D.Radovanović, Degradacija metalne niti na tekstilnim predmetima u etnografskom muzeju u Beogradu, Etnografski muzej u Beogradu, 2008.
- [2] Z. Sokolović (2008) Metode preventivne zaštite tekstilnih predmeta u muzeju, Glasnik Etnografskog muzeja u Beogradu, 72, 159-164.
- [3] F. Sebenji, L. Hakl, Korozija metala, Tehnička knjiga, Beograd, 1980.
- [4] E. J. Bond, T. Dumas, S. Hobbs, (1984) Corrosion of metals by the fumigant phosphine, J. stored Prod. Res., 20 2, 57-63.
- [5] Lj. Petkovska, B. Radak, Rezultati hitnog istraživanja – analize stanja procesa i uzroka degradacije veza od metalnih niti na tekstilnim predmetima u Etnografskom muzeju u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, 2000.
- [6] Frade C. et al (2011) Cleaning classical Persian carpets with silk and precious metal thread: conservation and ethical considerations, Textiles, 21,1-10

- [7] O. Abdel-Kareem (2011) Investigation and conservation of a Historical Woman's cloak Decorated with Fur Parts, *Journal of textile and Apparel, Technology and Management*, 7, 21-12
- [8] S. Polić-Radovanovic, *Primena lasera u obradi, zaštiti i dijagnosticiranju materijala predmeta kulturne baštine: doktorska disertacija*, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [9] P. Ortiz et al. (2013) Comparative study of pulsed laser cleaning applied to weathered marble surfaces, *Appl. Surf. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apusc.2013.06.081>
- [10] S. Polić-Radovanović, S. Ristić, J. Stasić, M. Trtica (2012) A study of Roman glass from Mala Barutana/Belgrade irradiated with pulsed CO₂, Nd:YAG and ruby laser – comparison, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 22, 3048-3056
- [11] B. Radojković, S. Ristić, S. Polić-Radovanović (2013) Study of Ruby Laser Beam Interaction With Glass, *FME Transactions* 41, 109-113;
- [12] T. Pradell et al (2008) Technology of Islamic luster, *J. of Cul. Heritage* 9, 123-128
- [13] S. Ristic et al, (2012) Some Experimental Results of Ruby Laser Beam Interaction with Neolithic Ceramics from Stubline, Serbia, *Lasers in engineering*, 23, 5-6, 403-412, <http://www.oldcitypublishing.com/LIE/LIEabstracts/LIE23.5-6abstracts/LIEv23n5-6p413-427Chen.html>
- [14] A. Andreotti et al, Multianalytical Study of Laser Pulse Duration Effects in the IR Laser Cleaning of Wall Paintings from the Monumental Cemetery of Pisa, *Laser Chemistry*, 2006, Article ID 39046, 11 pages, doi:10.1155/2006/39046
- [15] R Bordalo. et al, Laser Cleaning of Easel Paintings: An Overview, *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID 90279, 9 pages, doi:10.1155/2006/90279
- [16] N. Carmona, M. Oujja, H. Roemichc, M. Castillejo (2011) Laser cleaning of 19th century Congo rattan mats, *Applied Surface Science* 257, 9935–9940
- [17] R. Pini, S. Siano, R. Salimbeni, M. Pasquinucci, M. Miccio, Tests of laser cleaning on archeological metal artifacts, *J. Cult. Heritage* 1 (2000) S129–S137;
- [18] A. Rode et al. (2008) Ultrafast laser ablation for restoration of heritage objects, *Applied Surface Science* 254, 3137–3146;
- [19] V. Šijački-Žeravcic, M. Srećković, B. Vedlin, S. Ristić, Laser Interaction with Brass Material, *Proceedings of the Int. Conf. on Lasers 98.*, Ed. V.J. Corcoran and T.A. Corcoran SOQuE, STS Press, Mc Lean, 1999, pp. 993-1001
- [20] B. Katavić, S. Ristic, S. Polić-Radovanovic, Z. Nikolic, M. Puharic, M. Kutin (2010) Analiza praga oštećenja bakra i aluminijuma u interakciji sa Rubinskim laserom *Hemijska industrija*, 447-452, doi:10.2298/HEMIND100325042K
- [21] S. Ristic et al. (2010) Ruby laser beam interaction with ceramic and copper artifacts, *Journal of Russian Laser Research*, Volume 31, Number 4, 401-412
- [22] F. Ferrero, F. Testore (2002) Surface degradation of linen textiles induced by laser treatment: comparison with electron beam and heat source, *AUTEX Research Journal*, 2, 3, 109-114;
- [23] O. Abdel-Kareem, M. Harith (2008) Evaluating the use of laser radiation in cleaning of copper embroidery threads on archaeological Egyptian textiles, *Applied Surface Science*, 254, 5854-5860
- [24] C. Degriigny et al (2003) Laser cleaning of tarnished silver and copper threads in museum textiles, *J. of Cul. Heritage* 4, 152s–156s,
- [25] J. Lee, J. Yu J., Y. Koh (2003) Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads, *J. of Cul. Heritage* 4, 157–161.
- [26] I. Rezić, L. Ćurković, M. Ujević (2010) Simple methods for characterization of metals in historical textile threads, *Talanta* 82, 237–244;
- [27] R. Belli, A. Miotello, P. Mosaner, L. Toniutti (2005) Laser cleaning of ancient textiles, *Applied Surface Science* 247, 369–372

ABSTRACT

APPLICATION OF LASERS FOR CORROSION CLEANING OF ANCIENT TEXTILES WITH METALLIC THREADS

Classical methods of corrosion cleaning of ancient textiles with metallic threads often do not produce the expected results. The use of lasers in the protection and conservation of cultural heritage items in recent years has an important role. The most complicated is the use of lasers in cleaning items that have a multicomponent structure, such as, combination of metal and fabric. This paper discusses the problem that appeared in the holdings of textiles Ethnographic Museum in Belgrade. We presents the results of the effects of Nd:Yag laser cleaning of ethnographic textile experimental samples with metallic threads. Cleaning effects was investigated by an optical and scanning electronic microscopy (OM and SEM) and EDX analysis. Parameters for successful and safe cleaning of corrosion products on the metal threads were determined for some exponats.

Keywords: Laser cleaning, Nd:Yag laser, corrosion, metallic threads, textile

Scientific paper

Received for Publication: 16. 04. 2014.

Accepted for Publication: 13. 06. 2014.