POLITECNICO DI TORINO
Repository ISTITUZIONALE

Trattamenti in laser pulsato per la rimozione selettiva di prodotti di corrosione su manufatti metallici

Original
Trattamenti in laser pulsato per la rimozione selettiva di prodotti di corrosione su manufatti metallici / Angelini, EMMA PAOLA MARIA VIRGINIA; DI FRANCIA, Elisabetta; Grassini, Sabrina; Parvis, Marco. - In: LA METALLURGIA ITALIANA. - ISSN 0026-0843. - STAMPA. - 109:7-8(2017), pp. 75-78.

Availability:
This version is available at: 11583/2680441 since: 2018-02-26T11:13:55Z

Publisher:
Associazione Italiana di Metallurgia

Published
DOI:

Terms of use:

This article is made available under terms and conditions as specified in the corresponding bibliographic description in the repository

Publisher copyright

(Article begins on next page)

12 October 2024

Trattamenti in laser pulsato per la rimozione selettiva di prodotti di corrosione su manufatti metallici

Treatments in pulsed laser for the selective removal of corrosion products on metallic artefacts

E. Angelini, E. Di Francia, S. Grassini - Politenico di Torino, Dip. Scienza Applicata e Tecnologia, Torino
M. Parvis - Politecnico di Torino, Dip. Elettronica e Telecomunicazioni, Torino

I trattamenti di pulitura via laser sono da tempo impiegati nel settore della conservazione dei beni culturali. La conservazione dei manufatti metallici di origine archeologica richiede lo sviluppo di tecniche di pulitura non invasive, sempre più accurate e selettive, in grado di rimuovere i prodotti di corrosione senza alterare la superficie dell'oggetto. Una serie di campioni di rame sono stati patinati artificialmente sia per via elettrochimica sia per immersione in soluzioni contenenti solfati e cloruri. I campioni sono poi stati trattati con un laser in fibra, di lunghezza d'onda pari a 1064 nm, operante in pulsato (Yb Q-switched: YAG laser), accoppiato ad un sistema CAD-*like* (EzCAD 2.1 UNI) che consente la scansione della superficie in condizioni controllate.
I risultati preliminari hanno consentito di estrapolare, a parità di irradianza, i parametri di pulitura (frequenza di pulsazione, parametri di scansione della superficie,…) più idonei al fine di rimuovere in modo selettivo lo strato di ossi-cloruri.

Parole chiave: laser, bronzi, corrosione, patrimonio culturale

Laser cleaning treatments have been used in the field of cultural heritage from several years. The conservation of the archaeological metallic artefacts requires the development of non-invasive cleaning techniques, more and more accurate and selective, able to remove the corrosion products without altering the artefacts surface. A series of copper samples were coated with layers of corrosion products artificially grown electrochemically or by immersion in solutions containing sulphates and chlorides. The samples were then cleaned with a fiber laser (λ = 1064 nm), operating in a pulsed modality (Q-switched Yb: YAG laser), coupled to a CAD-*like* system (EzCAD 2.1 UNI), and allowing scanning the surface under controlled conditions. From the experimental findings it is possible to extrapolate, for constant irradiance, the most suitable parameters (pulse frequency, surface scanning conditions, etc.) in order to selectively remove the layer of oxy-chlorides.

Keywords: laser cleaning, bronzes, corrosion, cultural heritage

INTRODUZIONE

I manufatti metallici archeologici presentano differenti stratificazioni dei prodotti di corrosione in funzione dell'ambiente al quale sono stati esposti per lungo tempo. Pertanto la loro conservazione richiede lo sviluppo di tecniche di pulitura non invasive, sempre più accurate e selettive, in grado di rimuovere i prodotti di corrosione senza alterare la superficie dell'oggetto. In particolare, nel caso di manufatti in bronzo ed in leghe a base rame è importante sviluppare un trattamento di pulitura che consenta di rimuovere i prodotti di corrosione quali cloruri ed ossi-cloruri, che svolgono un'azione aggressiva nei confronti del substrato metallico, preservando la patina protettiva cresciuta spontaneamente sulla superficie del manufatto, spesso pregevole anche dal punto di vista estetico.
Il trattamento di pulitura via laser di manufatti del patrimonio culturale è stato utilizzato come tecnica di conservazione in varie occasioni [1,2]. L'evoluzione dei sistemi laser ha consentito di aumentare il controllo e la riproducibilità del processo e apre nuove possibilità per l'applicazione della pulitura laser nella conservazione. Tuttavia uno studio sistematico dell'interazione fra il fascio laser e i prodotti di corrosione, in

funzione della loro composizione chimica, microstruttura e morfologia, consentirebbe di estendere maggiormente il loro impiego sui manufatti metallici.
Sono stati pubblicati un gran numero di studi riguardanti l'applicazione del laser in conservazione e restauro [3]: per quanto riguarda i materiali metallici occorre tenere presente che quando l'energia di soglia richiesta per l'ablazione dei prodotti di corrosione è inferiore a quella richiesta per l'interazione con il substrato, il processo è autolimitante, pertanto è possibile eliminare lo strato di corrosione senza alterare il metallo base, cosa che potrebbe invece accadere in caso contrario, se le condizioni operative non vengono accuratamente selezionate. Un vantaggio indubbio dei sistemi di scansione laser è l'alta precisione che permette una pulizia uniforme indipendentemente dalla morfologia di corrosione.
Poiché i reperti archeologici e storici sono preziose testimonianze della nostra storia ed è nostra responsabilità preservarli per le generazioni future, questo studio volto all'ottimizzazione del trattamento di pulizia laser è stato effettuato su una serie di campioni di rame patinati artificialmente mediante un metodo chimico ed uno elettrochimico, con lo scopo finale di selezionare le condizioni sperimentali che consentano di rimuovere i composti pericolosi dalla patina, senza danneggiare la superficie metallica.

MATERIALI E METODI

I campioni di rame (dimensioni 45x15x5 mm) sono stati lucidati fino alla carta 4000, sonicati in etanolo in bagno ad ultrasuoni per 5 min. e asciugati. Sono state prodotte due tipologie di patine artificiali: una patina ottenuta con un processo elettrochimico (*PE*), ed una ricca in cloruri ottenuta con un metodo chimico (*PC*). PE è stata prodotta applicando un potenziale anodico di 0,084 V (*vs* Ag/AgCl) per 16 ore ai campioni immersi in soluzione 0,1 M di Na_2SO_4 a temperatura ambiente [4]. PC è stata ottenuta mediante immersione dei campioni in una soluzione 0,5 M di NaCl per 60 giorni sempre a temperatura ambiente.
I trattamenti di pulizia laser sono stati eseguiti utilizzando un Yb: YAG laser in fibra (modello EasyMark-20 da Jeanologia), operante nel vicino IR alla lunghezza d'onda di 1064 nm. Gli impulsi laser generati in un regime Q-switching, con durata dell'impulso da 4 a 200 ns, vengono trasferiti con specchi galvanici e focalizzati con una lente f-theta con distanza focale 160 mm. Il sistema laser è accoppiato tramite computer con EzCAD 2.1 UNI, un editor grafico vettoriale, dotato di software CAD-*like* che consente all'utente di eseguire trattamenti superficiali rapidi e precisi. Tale accoppiamento permette di eseguire ad alta velocità, trattamenti di scansione laser altamente ripetibili. L'editor grafico vettoriale consente di controllare non solo i parametri del laser, ad esempio la potenza, P, e la durata dell'impulso, t_p, ma anche i parametri geometrici, al fine di regolare gli impulsi evitando l'eccessiva irradiazione e il riscaldamento della superficie, che può generare alterazioni del materiale, per esempio la sua fusione, invece che produrre la semplice rimozione degli strati di prodotti di corrosione. La sovrapposizione lungo l'asse principale di movimento (X) è determinata dalle dimensioni dello spot, dalla velocità di scansione (v_{scan}) e dalla frequenza di ripetizione (f_{rep}), mentre la sovrapposizione lungo l'asse secondario (Y) è definita dalla dimensione dello spot e dall'interlining. Al fine di studiare l'interazione laser-patina, le prove di pulitura preliminari sono state eseguite variando i valori dei parametri del laser in termini di potenza (fluenza e irradianza), frequenza di ripetizione e durata dell'impulso. Va sottolineato che la durata di impulso è uno dei parametri più importanti da prendere in considerazione perché influenza l'irradianza in modo inversamente proporzionale e determina l'interazione del laser con la patina. Per confrontare l'effetto dei trattamenti laser eseguiti in diverse condizioni sperimentali, sono state considerate le potenze equivalenti erogate. Dopo alcuni test preliminari, le condizioni sperimentali che sono risultate più effficaci ed al contempo meno invasive sono:

I. Potenza: 0,23 W, Fluenza: 1,63 J/cm^2, Irradianza: 406,73 MW/cm^2; t_p: 4 ns; v_{scan}: 300 mm/s; Frequenza di ripetizione: 20 kHz;
II. Potenza: 0,21 W; Fluenza: 1,48 J/cm^2; Irradianza: 185,68 MW/cm^2; t_p: 8 ns, v_{scan}: 300 mm/s; Frequenza di ripetizione: 2 kHz.

I campioni sono stati caratterizzati prima e dopo i trattamenti laser, dal punto di vista microchimico, microstrutturale e morfologico mediante microdiffrazione di raggi X (μXRD, *Rigaku D/max-Rapid instrument*), microscopia elettronica a scansione (FESEM, Zeiss, Supra40) e microscopia confocale (Sensofar PLμ2300). Infine, una fotocamera digitale ad alta risoluzione (4000×3000 pixel, Panasonic Lumix G2) è stata impiegata per acquisire le immagini delle superfici.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La Fig. 1 mostra le immagini ottenute con la fotocamera digitale (a), con il microscopio elettronico FESEM (b) e con il microscopio confocale della superficie delle patine PE e PC, prima e dopo la pulitura laser effettuata nelle condizioni sperimentali del trattamento (I).

La fotocamera permette di evidenziare i diversi colori delle patine, marrone per la patina PE, costituita come detto in seguito essenzialmente da ossidi, verde per la patina PC costituita essenzialmente da cloruri. Dopo i trattamenti di pulizia laser la rugosità della superficie sembra aumentare.
La microdiffrazione, i cui spettri non sono riportati per brevità, consente di identificare la composizione delle patine artificiali: la patina PE risulta composta principalmente da cuprite (Cu_2O), con presenza di tenorite (CuO), mentre la patina PC è costituita principalmente da paratacamite ($Cu_2(OH)_3Cl$), con la presenza di cuprite (Cu_2O) e cloruro di rame ($CuCl_2$). Gli spettri µXRD ottenuti dopo il trattamento di pulizia laser (I) con durata dell'impulso di 4 ns, permettono di evidenziare un diverso comportamento delle due patine. Infatti, più breve è l'impulso e quindi più aggressivo è il trattamento laser con un elevato irraggiamento, minore è la penetrazione dell'effetto termico all'interno del metallo e, conseguentemente, più efficace è la rimozione della patina. Questo effetto è stato osservato in particolare nel caso della patina PE, come conferma l'aumento dell'intensità relativa dei picchi di diffrazione associati al rame metallico. Sulla patina PC, si osserva invece un attacco di entità inferiore; per osservare un leggero aumento delle intensità relative dei picchi XRD del rame metallico, indice di una parziale rimozione della patina, occorre effettuare il trattamento (II) con durata dell'impulso più elevata e pari a 8 ns. Lo stesso trattamento (II) sulla patina PE lascia ancora una rilevante quantità di ossidi, come evidenziabile dall'elevata intensità relativa dei picchi della cuprite (Cu_2O) e della tenorite (CuO). Si deve notare che la patina PE è meno omogenea della patina PC, come si può osservare in Fig. 1c, che riporta le immagini 3D della superficie dei campioni ottenute con il microscopio confocale. Di conseguenza, l'effetto termico del laser è maggiore sulle creste della patina, dove l'ablazione laser è più efficiente.

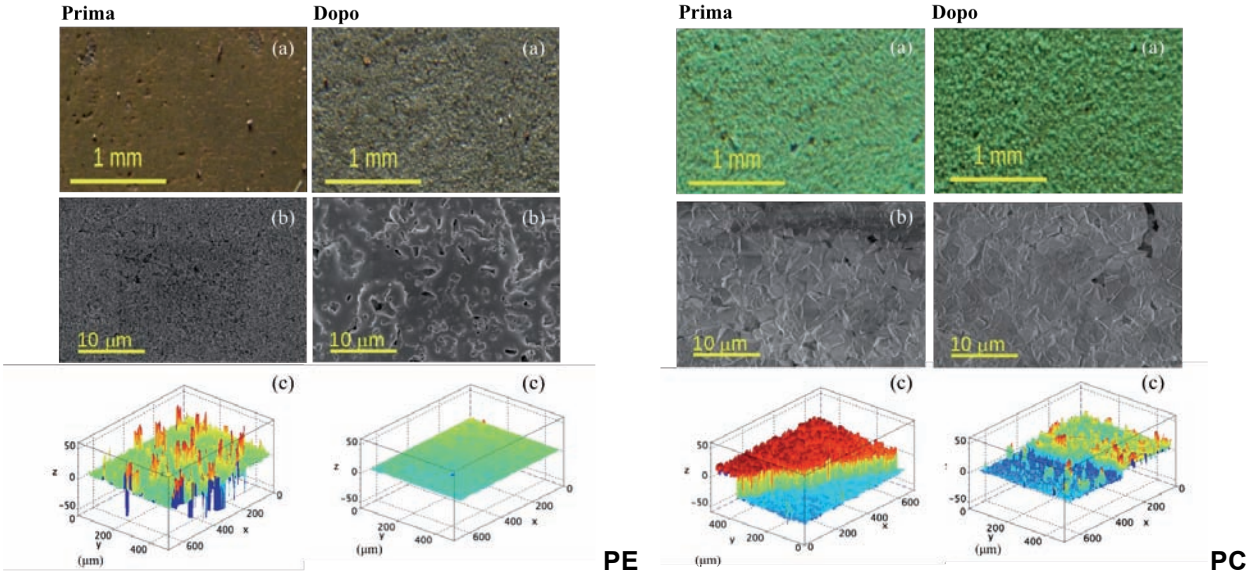

Fig. 1 - (a) Immagini della superficie delle *patine, rispettivamente PE a sinistra e PC a destra prima e dopo il trattamento di pulitura laser effettuato nelle condizioni sperimentali identificate nel trattamento I;* (b) immagini FESEM delle superfici; (c) immagini 3D delle superfici acquisite con il microscopio confocale. – *(a) Surface images of the patina PE (left) and PC (right) before and after the laser cleaning treatment (I); (b) FESEM images of the surfaces; (c) 3D surface images obtained by means of the confocal microscope.*

La rimozione della patina, osservabile visivamente, è confermata dalle immagini FESEM di Fig.1b. In particolare, l'analisi FESEM dimostra che la pulizia laser con trattamento (I) è in grado di rimuovere la patina solo con una leggera alterazione dello strato superficiale. Aumentando la durata dell'impulso ad 8 ns, si osserva un effetto laser diverso: la maggior durata dell'impulso porta ad un'incubazione termica più elevata, che rende il trattamento laser più aggressivo verso la superficie del materiale.
Ulteriori indagini sono in corso per chiarire il meccanismo di ablazione e il possibile effetto laser sulla fusione della patina PE costituita da ossidi, che potrebbe parzialmente ri-solidificare in superficie con una struttura diversa. Questa ipotesi è in accordo con i risultati XRD che evidenziano un aumento dell'intensità dei segnali

di rame metallico e anche con le osservazioni del microscopio confocale, che evidenziano un aumento della rugosità superficiale nel caso del campione pulito con una durata dell'impulso pari a 8 ns.
La patina PC di cloruri, rispetto alla PE, è più omogenea e presenta uno spessore maggiore, pari a circa 40 μm, come confermato dalle osservazioni con il microscopio confocale e al FESEM, Fig. 1b. Confrontando le immagini 3D raccolte prima e dopo il trattamento di pulizia laser, è possibile stimare una riduzione fino a 10 μm di spessore della patina dopo il trattamento (I) ed una riduzione fino a 5 μm per la patina PC dopo il trattamento (II). Anche in questo caso, il trattamento laser eseguito con la minore durata dell'impulso sembra essere più efficiente nella rimozione della patina e meno invasivo verso la superficie metallica, che è ancora ricoperta dalla patina di cloruri.
Su entrambe le patine artificiali, l'effetto di fusione superficiale può essere correlato all'uso del regime di ablazione termica impiegato per i trattamenti laser eseguiti a 4 e 8 ns. In entrambi i casi però tale effetto è limitato alla patina, mentre il substrato metallico non sembra essere particolarmente influenzato dal trattamento laser.
Il trattamento di pulitura laser con una durata dell'impulso 4 ns, è stato effettuato, per validarne l'applicabilità su un manufatto reale, su una moneta antica in bronzo, Fig. 2, ed ha consentito la rimozione dello strato di ossi-cloruro con minima alterazione del colore della superficie trattata, senza alcun danneggiamento della decorazione incisa sul manufatto.

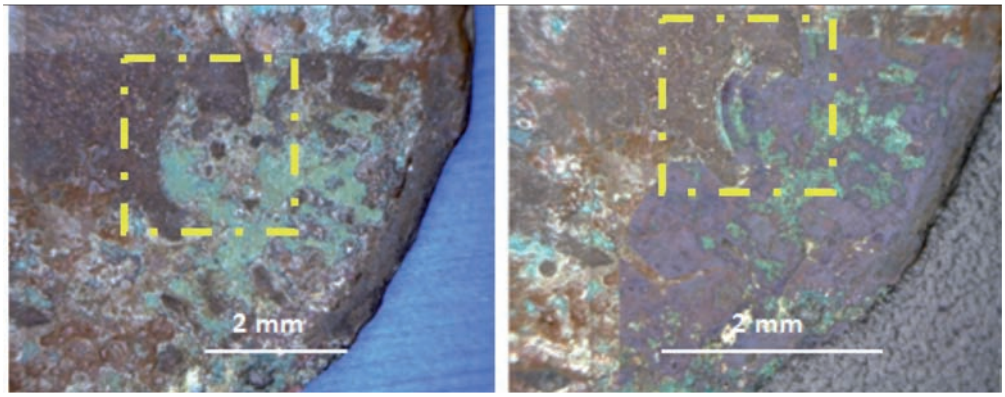

Fig. 2 – Moneta antica in bronzo prima e dopo il trattamento di pulitura laser. Il riquadro evidenzia la rimozione della patina nella zona decorata. – *Bronze ancient coin, before and after the laser cleaning treatment. The decorated area of the coin is evidenced in the yellow frame.*

CONCLUSIONI

I risultati sperimentali mostrano che, in funzione dei diversi parametri laser, è possibile rimuovere parzialmente la patina senza danneggiare il substrato. Inoltre, il laser accoppiato con un sistema CAD che consente di controllare la scansione della superficie del manufatto e si rivela uno strumento promettente per la messa a punto di trattamenti di pulitura accurati e riproducibili. Gli studi proseguono al fine di analizzare l'influenza dei parametri sperimentali, quali, gli effetti geometrici legati alla sovrapposizione delle aree trattate con il laser, la lunghezza d'onda e la durata dell'impulso, al fine di ottimizzare l'efficienza e la non-invasività del trattamento di pulitura su manufatti metallici di diversa composizione.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. FENIC, R. DABU, A. SRATMAN, C. BLANARU, C. UNGUREANU, C. LUCULESCU, Optics & Laser Technology, 36:2 (2004) 125.
[2] M. MATTEINI, C. LALLI, I. TOSINI, A. GIUSTI, S. SIANO, Journal of Cultural Heritage, Volume 4:1 (2003) 147.
[3] M. HRNIJC, L. ANGUREL, R. LAHOZ, S. GRASSINI, E. ANGELINI, N. SCHIAVON, G. F. DE LA FUENTE, Near-IR laser cleaning of Cu-based artefacts: a comprehensive study of the methodology standardization y, 36:2 (2004) 125.