은제품의 황화는 부식층 제거를 위한 Nd:YAG 레이저클리닝 실험 연구

이혜연 | 조남철*¹

국립문화재연구소 복원기술연구실, *국립공주대학교 문화재보존과학과

Experimental study for removing silver sulfide from silver objects by Nd:YAG laser cleaning

Hyeyoun Lee | Namchul Cho*¹

Division of Restoration Technology, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

*Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju, 314-701, Korea

¹Corresponding Author: nam1611@kongju.ac.kr, +82-41-850-8541

초록 은제품은 대기의 아황산가스나 황화수소 등과 반응하여 검게 변색된다. 검은 변색은 표면에 황화은이 형성되는 것으로 보존처리시 제거하는 것이 일반적이다. 황화은을 제거하는 방법은 화학적, 전기화학적, 미세마모법 등을 사용하지만 모두 은의 손실을 초래한다. 따라서 본 연구는 표면 오염물만을 선택적으로 제거할 수 있는 레이저클리닝을 은 시편에 실험하여 안전하고 효율적인 레이저 조건을 알아보고자 하였다. 먼저 부식되지 않은 순수한 은에 레이저를 조사하여 안전한 레이저에너지밀도 범위를 확인하였다. 실험 결과 은은 1064nm 4.00J/cm² 이하, 532nm 2.39J/cm² 이하 레이저에너지밀도 범위에서 안전하였다. 인공적으로 부식시킨 은판의 부식층(황화은)은 레이저조건 1064nm 2.39J/cm² 로 약 5~10회, 532nm 1.19J/cm² 로 5~10회 조사하였을 때 제거되었다. AES를 이용하여 레이저 펄스당 제거되는 부식층 두께를 확인한 결과 약 13~25nm이다. 은 시편의 레이저클리닝 조건을 은제품에 적용한 결과 표면의 검은 부식층이 제거되었으며 은 광택도 유지되었다. 이를 통해 은제품의 레이저클리닝 적용 가능성을 확인하였다.

중심어: 레이저클리닝, 은제품, 황화은, Nd:YAG 레이저, Auger Electron Spectroscopy(AES)

ABSTRACT Silver objects tarnish with black from reaction with sulfurous acid or hydrogen sulfide of atmospheric. Blackening of silver objects results from formation of silver sulfide(Ag₂S) on the surface. Silver sulfide usually is usually removed by conservation treatment. There are several cleaning methods such as chemical, electrochemical and micro-abrasion cleaning, but all of them consume silver. This study investigated the safe and effective parameter of laser cleaning by test on silver coupons. Laser cleaning is a selective process for the removal of specific substances. At first, laser cleaning applied to plain silver coupons, which were not corroded, to find out the safe range of laser energy density. From results, plain silver coupons were not changed at 1064nm below 4.00J/cm² and at 532nm below 2.39J/cm². The corrosion layer(silver sulfide) of artificial corroded silver coupons was removed at 1064nm with 2.39J/cm² by 5~10 pulses and at 532nm with 1.19J/cm² by 5~10 pulses. The removal thickness of corrosion layer was about 13-25nm per a laser pulse using AES analysis. In addition, laser cleaning tested the tarnish silver rings based on the results of silver coupons. As a result of test, the black surface were clean successfully and gave luster of silver, which showed the application possibility of laser cleaning for silver objects.

Key Words: laser cleaning, silver objects, silver sulfide, Nd:YAG laser, Auger Electron Spectroscopy(AES)

1. 서 론

은(Ag)은 이온화 경향이 낮아 부식이 느리게 진행되지만 아황산가스(SO_2), 황화수소(H_2S), 염화물 등과 반응하여 황화은(Ag_2S)이나 염화은(AgCl) 등으로 부식된다(Cronyn, 1990). 은제품은 특히 대기 중의 아황산가스 등과 반응하여 황화은이 형성되며 표면을 검게 변색시킨다. 황화은은 은을 계속 부식시키며 유물의 심미적 가치를 손상시켜 제거되어야 할 대상이다. 은제품의 부식생성물은 화학적, 전기화학적, 기계적인 방법에 의해 제거한다(Plenderleith and Werner, 1971). 그러나 이러한 클리닝 방법은 소지금속(은)의 손실을 초래하므로 최근에는 거의 사용하지 않고 에틸알코올 등으로 표면의 먼지나 이물질을 제거하는 소극적인 클리닝만을 실시하고 있다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2009; Nam, 2002). 그러므로 은(소지금속)의 손상 없이 표면 부식화합물을 안전하게 제거할 수 있는 방법이 필요하다.

레이저클리닝은 레이저빔을 세정 대상물 표면에 조사하여 소지의 손상 없이 오염물질만을 선택적으로 제거하는 공정기술이다(Cooper, 1998). 이는 레이저가 가진 단색성(monochromaticity)에 기인한다. 오염물의 레이저빔 흡수능이 모재보다 클 경우 레이저빔 조사시 오염층 표면은 레이저 에너지의 흡수로 빠르게 온도가 증가하여 오염층이 제거되며 모재는 작은 레이저빔 흡수능으로 인하여 미약한 온도 증가를 가져온다. 이와 같은 특성을 자기 제어성질(self-limiting nature)이라고 하며 이러한 원리로 인하여 선택적 제거가 이루어진다(Lee, 2002).

은제품에 형성된 황화은은 검은색 부식층으로서 레이저빔의 흡수율이 높아 선택적 제거가 가능할 것으로 판단된다. 은제품에 대한 레이저클리닝 적용 연구(Davais, 2007)는 진행된 경우가 있으나 적용 후 백색 또는 황변 현상 등이 발생함을 확인하였다(Degrigny *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2003). 이러한 현상은 레이저 빔이 발생하는 높은 온도에 의해 생성되는 것으로 레이저 파장이나 펄스 길이 등을 조절하여 발생하지 않도록 해야 하지만 그 조건을 찾기는 쉽지 않다(Serafetinides *et al.*, 2008; Taarnskov, 2011).

따라서 본 연구에서는 은제품의 레이저클리닝 적용을 위하여 인공적으로 황화은을 형성시킨 은판을 대상으로 Nd:YAG 레이저클리닝을 실시하고 기존에 사용하고 있는 미세마모법과 화학적 제거법을 함께 실시한 후 표면의 미세 형상 및 변화를 조사하였다. 황화은 부식층의 두께는 AES(Auger Electron Spectroscopy)을 이용하여 측정하고 펄스당 제거되는 황화은 부식층의 두께를 알아보았다. 또한 은 시편의 레이저클리닝 결과를 자연적으로 검게 변색된 은반지에 적용한 후 은제품의 레이저클리닝 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 연구방법

부식 은판은 순은(99.60wt% Ag, 0.40wt% Cu)을 0.5M NaOH-0.1M Na_2S (40~50℃) 용액에 약 50시간 노출시켜 표면에 황화은(Ag_2S)을 생성시켰으며(Burleigh *et al.*, 2001) 이를 XRD 분석으로 확인하였다. 은반지는 총 2점으로 XRF 분석 결과 은반지 1번은 94.94wt% Ag, 5.06wt% Cu, 은반지 2번은 96.61wt% Ag, 2.07wt% Cu, 1.32wt% Zn으로 순은에 가까웠다.

실험에 사용된 레이저기기는 Q-Switch가 부착된 Nd:YAG 레이저(iMT800MV, IMT社)로 적외선 영역(1064nm)으로 160~800mJ와 가시광선 영역(532nm)으로 100~350mJ의 레이저에너지를 출력하며 펄스 길이는 10 nanosecond이다. 레이저에너지밀도(energy density, J/cm^2)는 단위 면적당 입사되는 펄스 에너지로 본 실험에서는 레이저에너지와 레이저빔 사이즈로 조절하였다. 레이저 빔은 원형으로 빔 면적은 약 0.13cm^2 이다. 부식 은판은 레이저파장별로 레이저에너지밀도를 1064nm는 약 $0.80\text{J}/\text{cm}^2$, 532nm는 약 $0.40\text{J}/\text{cm}^2$ 간격으로 단계별로 증가시키면서 약 1~20 pulses로 은판이 노출 될 때까지 조사하였다(Table 1). 이때 레이저빔 입사각은 약 90° 이다

미세마모법은 입자 크기가 약 1~2 μm 인 알루미늄(Al_2O_3)를 에틸 알코올과 면봉을 이용하여 황화은을 제거하였다. 화학적 방법은 20% HCl(in water)에 부식 은판을 침적시켜 제거하였다.

Table 1. Laser cleaning parameters of silver samples.

Laser Wavelength (nm)	Laser energy density(J/cm^2)							Beam size (cm^2)	Repetition rate (Hz)
	1	2	3	4	5	6	7		
1064	1.59	2.39	3.18	4.00	4.78	5.57	6.37	0.13	1
532	0.80	1.19	1.59	2.00	2.39	2.79			

실험 전·후 표면과 단면을 실체현미경(MZ75, LEICA)으로 확대하여 관찰하였으며, 디지털 카메라(D200, Nikon)로 촬영하였다. 또한 표면의 미세형태 및 성분분석은 SEM-EDS(JSM-7401F, JEOL; QUANTAX800, Bruker), XRF(SEA2220A Seiko instruments Ins.), XRD(X-ray diffractometer; X'Pert, Pro MPD)로 분석하였다. 은 부식층의 두께는 AES(Auger Electron Spectroscopy; PHI 700, ULVAC-PHI)를 사용하였으며 그 조건은 Electro gun energy는 10kV, 10nA 이고 Ion gun energy는 2kV 이다.

3. 연구결과

3.1. 순수한 은판의 레이저에너지밀도에 따른 미세 표면 변화

재료 표면에서 레이저 에너지가 반사되는 양, 즉 반사도(Reflectivity, R)는 레이저 파장에 의존한다. 순수한 은의 반사도는 레이저 파장 532nm으로 조사된 경우 0.91이고 1064nm는 약 0.99이다(Fotakis *et al.*, 2007). 즉 조사되는 레이저 파장이 길어질수록 반사율은 높아져 은에 흡수되는 레이저 에너지는 매우 작아진다. 그러나 은의 녹는점은 약 961℃로 비교적 낮아 흡수되는 레이저 빔의 열에 의해 미세형태의 변형이 발생한다. 따라서 본 연구에서는 레이저클리닝을 은제품에 적용하기 위하여 안전한 레이저 에너지 조건을 먼저 알아보았다. 즉 부식되지 않은 순수한 은판에 레이저에너지밀도를 높이면서 레이저빔의 열적 영향을 조사하였다.

레이저빔을 은판 표면에 조사한 후 SEM을 이용하여 미세 형태를 관찰한 결과 1064nm를 사용하였을 때 3.18J/cm²(Figure 1a) 이하에서는 용융현상이 관찰되지 않았으나 약 4.00J/cm²(Figure 1b)부터 용융현상이 관찰되었다. 532nm의 경우는 2.00J/cm²(Figure 1f) 이하에서 용융현상이 관찰되지 않았으나 약 2.39J/cm²(Figure 1g)부터 용융 현상이 관찰되었다. 은 표면에 생성되는 이물질에 따라 레이저 빔이 모재에 미치는 영향을 다르겠지만 표면의 용융 현상을 최소화하기 위하여 레이저파장 1064nm에서는 4.00J/cm² 이하, 532nm에서는 2.39 J/cm² 이하에서 레이저클리닝을 실시하는 것이 안전함을 알 수 있었다.

3.2. 부식 은판의 레이저클리닝 실험

황화은(Ag₂S)이 생성된 부식 은판을 레이저파장별로 레이저에너지밀도(J/cm²) 및 조사 횟수(pulses)를 증가시키면서 표면변화를 조사하였다. 레이저파장 1064nm으로 조사한 결과 1.57 J/cm²에서는 조사 횟수를 증가시켜도 부식물이 제거되지 않았으나 2.39 J/cm² 이상에서 약 3~5회 조사하였을때 소지금속이 노출되기 시작하였으며 약 10회 이상 조사하였을때 부식물이 완전히 제거되었다. 532 nm의 경우는 0.80 J/cm²에서는 조사횟수를 증가시켜도 부식물이 제거되지 않았으나 약 1.19 J/cm² 이상에서 약 7회 조사부터 제거되기 시작하였으며 약 10회에서 표면의 부식물이 완전히 제거되었다(Figure 2).

그러나 레이저에너지와 조사 횟수에 따른 부식물 제거는 정확히 비례하지 않았다. 이는 인공적으로 부식시킨 은

Figure 1. SEM images of plain silver coupon after laser irradiation; (a)1064nm 3.18J/cm², (b)1064nm 4.00J/cm², (c)1064nm 4.78J/cm², (d)1064nm 5.57J/cm², (e)532nm 1.59J/cm², (f)532nm 2.00J/cm², (g)532nm 2.39J/cm², (h)532nm 2.79J/cm².

판일지라도 부식층의 두께와 고착정도가 균일하지 않아 레이저클리닝의 효과도 다르게 나타나기 때문이다.

레이저 펄스당 제거되는 부식층의 두께를 알아보기 위하여 부식 은판의 부식층 두께를 AES(Auger Electron Spectroscopy)로 측정하였다. AES를 사용한 이유는 황화는 부식층이 매우 얇고 은과의 경계가 뚜렷하지 않아 SEM이나 다른 기기로 측정하기 어렵기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 AES를 이용하여 은 부식층의 깊이에 따른 Ag와 S의 함량의 차이로 그 두께를 추정하였다. AES 측정은 3개의 부식 은판 즉, AES-1(1064nm _3.18J/cm²_10pulses), AES-2(532nm _1.59J/cm²_15pulse), AES-3(532nm _2.79J/cm²_15pulse)을 측정하였다. AES 결과 황화은의 두께는 AES-1은 약 250nm(Figure 3a), AES-2는 약 200nm(Figure 3b), AES-3은 약 250nm(Figure 3c)로 측정되었다. 그러므로 펄스당 제거되는 황화은 층의 두께는 AES-1은 약 25nm, AES-2는 약 13.3nm, AES-3은 약 16.7nm로 계산된다. 따라서 본 실험

에서 부식 은판의 펄스당 제거되는 황화은 층의 두께는 약 13~25nm임을 확인하였다. 본 실험의 AES 측정 시료 개수가 많지 않아 레이저에너지밀도에 따른 황화은 층의 제거 두께를 계산식으로 도출할 수는 없었으나 대략적인 제거 두께는 알 수 있었다.

3.3. 부식 은판의 클리닝 방법에 따른 표면 변화 조사

레이저클리닝과 비교하기 위하여 기존에 사용하고 있는 미세마모법과 화학적 클리닝을 실시한 후 표면을 실체현미경과 SEM-EDS으로 조사하였다. 클리닝 전 부식은판은 EDS결과 9.74wt% S이 검출되었다. 레이저클리닝으로 제거된 표면은 실체현미경 상 백색을 띠며 SEM 이미지에서는 표면의 용융현상이 관찰되었다. 그러나 EDS 결과 S이 검출되지 않고 98.01wt% Ag가 검출되어 표면의 부식물이 완전히 제거되었음을 알 수 있었다. 미세마모법으로 부식물을 제거한 표면은 일정한 스크레치가 육안으로 관찰되었으며 SEM 분석 결과 스크레치 이외에 흰색의 결정이 관찰된다. EDS 결과 S이 검출되지 않았으나 0.61wt% Al이 검출되어 표면에 알루미늄 성분 잔류하고 있음을 알 수 있었다. 화학적 클리닝한 표면은 산의 영향으로 인하여 노란색을 띠며 균일하게 제거되지 않았다. SEM 이미지에서는 산에 의한 표면의 손상이 관찰되었다(Figure 4, Table 2).

3.4. 은반지의 레이저클리닝 적용 실험

레이저클리닝의 은제품 적용 가능성을 알아보기 위하여 장기간에 걸쳐 자연적으로 검게 변색된 은반지 2점에 대하여 레이저클리닝을 실시하였다. 레이저클리닝 처리 전·후를 비교하기 위하여 시료의 반만 처리하였다. 은반지

Figure 2. Artificial corroded silver coupons after laser irradiation; (a) 1064nm _1.59 J/cm²_10 pulses, (b) 1064nm _2.39 J/cm²_10 pulses, (c) 532nm _0.80 J/cm²_10 pulses, (d) 532nm _1.19 J/cm²_10 pulses.

Figure 3. AES results of artificial corroded silver coupons; (a) AES-1: 1064nm _3.18J/cm²_10pulses, (b) AES-2: 532nm _1.59J/cm²_15pulse, (c) AES-3: 532nm _2.79J/cm²_15pulse.

Table 2. EDS of Figure 4. ('-' : not detected)

Fig.4	Samples		Chemical Composition(wt%)				
			Ag	S	O	C	Al
(a)	Blank	corroded silver coupon	88.67	9.74	-	1.59	-
(b)	Laser cleaning	532 nm 2.79 J/cm ² 20 pulses	98.01	-	1.99	-	-
(c)	Micro-abrasion	alumnia(1~2μm)	96.61	-	2.83	-	0.61
(d)	Chemical cleaning	20% HCl(in water)	97.72	-	1.44	0.84	-

Figure 4. SEM images ; (a) corroded surface before tests, (b) surface after laser cleaning(532nm_2.79J/cm²_20 pulses), (c) surface cleaned by alumina(1~2 μ m), (d) surface cleaned by 20% HCl(in water).

는 평면이 아닌 곡선을 이루고 있으므로 일률적인 레이저 조건을 적용하지 못하고 형태에 따라 레이저 조사 거리나 횟수로 조절하였다. 은반지의 레이저클리닝 조건은 부식되지 않은 순수한 은판의 안전한 레이저에너지밀도 이하로 적용하였다.

은반지 시료 1번의 경우는 532nm의 레이저파장을 사용하여 약 0.80~1.19J/cm², 시료 2번의 경우는 1064nm의 레이저파장을 사용하여 약 2.39J/cm²로 각각 약 5~10pulses를 적용하였다. 높은 레이저에너지로 제거할 경우 소지금속 인 은이 노출되어 쉽게 산화되고 표면의 용융 현상이 발생

Figure 5. Silver ring before and after laser cleaning; (a) silver ring sample no.1 before laser cleaning, (b) silver ring sample no.1 after laser cleaning(532nm_0.80~1.19 J/cm²_5~10 pulses), (c) silver ring sample no.2 before laser cleaning, (d) silver ring sample no.2 after laser cleaning (1064nm_2.39 J/cm²_5~10 pulses).

하여 고유의 은 광택을 잃어버리기 때문에 은반지의 경우 육안으로 은 광택이 유지되는 정도로 레이저클리닝을 실시하였다.

레이저클리닝 결과 검게 변색된 은반지는 부식물이 제거되어 은광택을 다시 띄며 특히 틈과 같이 물리적으로 제거하기 힘든 부분까지도 깨끗하게 제거되었다(Figure 5). 은반지의 레이저클리닝 전·후 미세표면을 SEM으로 관찰한 결과 이물질이 제거되어 표면이 약간 매끄러워졌으며 용융현상은 거의 발생하지 않았다(Figure 6). 따라서 표면 이물질에 맞는 적절한 레이저에너지를 적용한다면 용융현상을 피하면서 표면 이물질을 제거할 수 있음을 확인하였다.

은반지의 부식층 두께를 AES로 측정한 결과 은반지 1번의 경우 약 100nm이었으며 레이저클리닝 후 약 20~30nm의 부식층이 남아 있었다. 따라서 은반지 1번은 레이저파장 532nm를 적용하여 약 0.80~1.19 J/cm²으로 약 70~80nm의 부식층을 제거하였으며 펄스당 약 7~16nm가 제거되었다. 1064nm를 적용한 은반지 2번의 경우 부식층의 두께가 레이저조사 전 약 50nm이었으며 레이저 조사 후 약 20~30nm로 측정되었다. 따라서 은반지 2번의 경우 1064nm로

Figure 6. SEM images of silver ring sample no. 2 before (a) and after (b) laser cleaning.

2.39J/cm²를 사용하였을 때 펄스당 3~10nm가 제거되었음을 확인하였다(Figure 7). 실험 결과 은 광택이 유지되는 부식층의 두께는 약 20~30nm이므로 레이저클리닝 실시할 때 이를 고려하는 것이 효과적일 것이다.

4. 결 론

은제품의 황화는 부식층 제거를 위한 레이저 클리닝 적용 실험 결과는 다음과 같다.

1. 부식되지 않은 순수한 은판에 레이저에너지밀도를 증가시키며 조사한 결과 1064nm는 4.00J/cm², 532nm는 2.39J/cm² 이상에서 표면의 용융 현상이 발생하였다. 비록 은 표면의 이물질에 따라 레이저 빔이 모재에 미치는 영향은 다르지만 최소한의 표면 변형을 줄이기 위해서는 1064nm에서는 4.00 J/cm² 이하, 532nm에서는 2.39J/cm² 이하의 레이저에너지밀도를 적용하는 것이 안전하다.

2. 인공적으로 부식시킨 은판을 레이저클리닝으로 제거한 결과 1064nm 레이저파장은 약 2.39J/cm² 이상, 약 5~10pulses로, 532nm의 경우는 약 1.19J/cm² 이상, 약 5~10pulses로 조사하였을 때 부식물이 완전히 제거되었다. 레이저클리닝으로 제거되는 황화는 부식층의 두께는 AES 분석 결과 펄스당 약 13~25nm로 확인되었다.

3. 실제 검게 변색된 은반지의 레이저클리닝은 검은 부식층을 완전히 제거하지 않고 은 고유의 광택이 유지되는 선까지 제거하였다. 실험 결과 1064nm 2.39J/cm², 532nm 0.80~1.19J/cm²로 약 5~10pulses(5 Hz)에서 제거되었다. 또한 AES 분석 결과 은반지에 잔류하는 황화는 층은 20~30nm 이었다. 따라서 레이저클리닝을 실제 은제품에 적용할 경우 레이저에 의한 손상을 방지하는 정도의 부식층을 유지하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

본 연구 결과 부식 은판 및 은제품의 레이저클리닝 조건은 1064nm 2.39J/cm²로, 532nm 1.19J/cm²로 약 5~10pulses를 적용하였을 때 제거되었다. 그러나 AES 분석결과 레이저 펄

Figure 7. AES results of silver ring samples; (a) silver ring sample no. 1 before and after laser cleaning, (b) silver ring sample no. 2 before and after laser cleaning.

스당 제거되는 황화는 부식층의 두께는 동일하지 않았다. 이는 동일한 황화은이라도 부식층의 두께, 밀도, 성분 등에 따라 레이저빔의 효과가 다르기 때문으로 판단된다. 그러나 본 실험에서 도출된 최적의 레이저에너지밀도를 기본 데이터로 조사 횟수 등을 조절하여 적용한다면 실제 은제품 물에도 레이저클리닝을 적용할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 국립문화재연구소의 지원을 받아 “문화유산 융복합연구(R&D)” 사업의 일환으로 이루어졌다.

REFERENCES

- Burleigh, T.D., Gu, Y., Donahey, G., Vida, M. and Waldeck, D.H., 2001, Tanish protection of silver using a hexadecanethiol self-assembled monolayer and descriptions of accelerated tarnish tests. *Corrosion*, 57, 1066-1074.
- Cooper, M., 1998, *Laser cleaning in conservation and introduction*. Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Cronyn, J.M., 1990, *The elements of archaeological conservation*. Routledge, London, 230.
- Davais, M., 2007, Laser cleaning the Abergavenny Hoard: silver coins from the time of William the Conqueror. in *Lasers in the Conservation of Artworks, LACONA VI Proceedings*, Springer, New York, 45-51.
- Degrigny, C., Tanguy, E., Gall, R.L., Zafiropoulos, V. and Marakis, G., 2003, Laser cleaning of tarnish silver and copper threads in museum textiles. *Journal of Cultural Heritage*, 4, 152-156.
- Fotakis, C., Georgiou, S., Aaglos, D., Tornari, V. and Zariropoulos, V., 2007, *Lasers in the preservation of cultural heritage principles and applications*. Taylor & Francis, New York.

- Lee, J.M., 2002, Lasers and cleaning process. Hanrimwon, Seoul. (in Korean)
- Lee, J.M., Yu, J.E. and Koh, Y.S., 2003, Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads. *Journal of Cultural Heritage*, 4, 157-161.
- Nam, S.H., 2002, Conservation of silver object-an investigation on the cleaning of silver using abrasive materials-, MA thesis, Myongji University. (in Korean with English abstract)
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2009, Conservation of metal objects, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon. (in Korean)
- Plenderleith, H.J. and Werner, A.E.A., 1971, The conservation of antiquities and work of art. Oxford university press, London, 219-227.
- Serafetinides, A.A., Drakaki, E., Zergioti, I., Mogire, C.V. and Boukos, N., 2008, Experimental study on the use of laser cleaning of silver plating layers in Roman coins. in *Lasers in the Conservation of Artworks*, CRC press, London, 309-315.
- Taarnskov, B., Pouli, P., and Bredal-Jørgensen, J., 2011, Laser cleaning studies for the removal of tarnishing from silver and gilt silver threads in silk textiles. in *Lasers in the Conservation of Artworks VIII*, CRC Press, London, 67-73.
-