

Jan Marczak

Zagadnienie wykorzystania ablacji laserowej w usuwaniu wtórnych nawarstwień z powierzchni dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze

Ochrona Zabytków 54/3 (214), 233-251

2001

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Jan Marczak

Instytut Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej, Warszawa

ZAGADNIENIE WYKORZYSTANIA ABLACJI LASEROWEJ W USUWANIU WTÓRNYCH NAWARSTWIEŃ Z POWIERZCHNI DZIEŁ SZTUKI I OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH W ARCHITEKTURZE

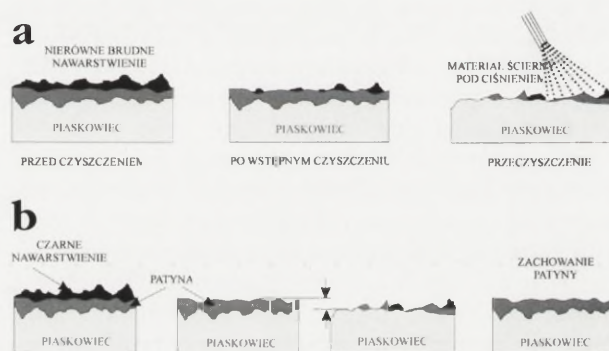
Wprowadzenie

Idea selektywnego usuwania optycznie absorbującej substancji (nawarstwienia, brudnych plam itp.) za pomocą promieniowania laserowego z powierzchni odbijającej nie należy do nowych. Zademonstrował ją w 1965 r. Arthur Schawlow, jeden z twórców lasera, używając narzędzia nazwanego „gumką laserową”¹, odparowując selektywnie silnie absorbujące czarne pigmenty tuszu drukarskiego z intensywnie odbijającej białej kartki papieru.

Usuwanie niepożądanych cząsteczek i nawarstwień wtórnych metodą ablacji laserowej jest dziś ogólnie znane. Zakres jej aplikacji rozciąga się od przemysłu² aż do konserwacji dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze³. Usuwanie nawarstwień z zabytków kulturowych, np. historycznych rzeźb i pomników wykonanych z marmuru, granitu, piaskowca, a także dzieł wykonanych z drewna, kości słoniowej, terakoty, alabastru, jedwabiu, pergaminu, papieru, ze skóry itp., za pomocą promieniowania laserowego jest obecnie coraz częściej stosowane. Sam proces usuwania nawarstwień jest jednak dość skomplikowany i nie w pełni jeszcze poznany.

Tradycyjne metody czyszczenia, wykorzystujące np. wodę pod wysokim ciśnieniem z dodatkiem różnego rodzaju ścierniwi czy kompresy chemiczne ze szczotkowaniem, usuwają nawarstwienia w sposób mechaniczny (patrz il. 1a). Na il. 1b z kolei zilustrowano metodę laserową, która umożliwia zachowanie oryginalnej patyny, np. na piaskowcu.

Praktyczne porównanie obu metod — piaskowania i laserowej — przedstawiono na il. 2. Różnica jest bardzo widoczna. Lewa strona fotografii pokazuje czyszczenie powierzchni laserem Nd:YAG z Q-modulacją, natomiast prawa strona przedstawia efekt czyszczenia powierzchni metodą konwencjonalną — delikatnym piaskowaniem z wodą pod niewielkim ciśnieniem.



1. Ilustracja metod czyszczenia: a — konwencjonalnego; b — porównanie metody konwencjonalnej z laserową

1. Illustration of cleaning methods: a — conventional; b — a comparison of the conventional and laser methods

Główny problem związany z mechanicznymi metodami czyszczenia to erozja powierzchni oryginalnej leżącej tuż pod nawarstwieniem, powodująca niekiedy niepowetowane straty i ubytki finezyjnych szczegółów (np. reliefu czy śladu narzędzia rzeźbiarza, ślady polichromii).

1. A. L. Schawlow, *Lasery*, „Science” 1965, vol. 149, s. 13–22.
2. A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka, W. Ziemlich, *Laser-Cleaning Techniques for Removal of Surface Particulates*, „Journal of Applied Physics” 71(7), 1 IV 1992, s. 3515–3523; G. Schweizer, L. Werner, *Industrial 2 kW CO₂ Laser for Paint Stripping of Aircraft*, „Proceedings of the International Society for Optical Engineering” 1995, vol. 2502, s. 57–62; K. Liu, E. Garmire, *Paint Removal using an Lasers*, „Applied Optics” 1995, vol. 34 (21), s. 532–536; A. Tsunemi, K. Hagiwara, N. Saito, K. Nagasaka, Y. Miyamoto, O. Suto, T. Tashiro, *Complete Removal of Paint from Metal Surface by Ablation with a TEA CO₂ Laser*, „Applied Physics” 1996, A. 63, s. 435–439; R. Stewart, L. Li, D. Thomas, *Laser Ablation of Multilayers of Ink from a Paper Substrate for Tactile Printing*, „Optics and Laser Technology” 2000, vol. 32, s. 301–305.

3. J. F. Asmus, C. G. Murphy, W. H. Munk, *Studies on the Interaction of Laser Radiation with Art Artifacts*, „Proceedings of the International Society for Optical Engineering” 1973, vol. 41, s. 19–27; L. Lazzarini and J. F. Asmus, *The Applications of Laser Radiation to the Cleaning of Statuary*, „Bulletin of the AIC” 1973, vol. 13 (2), s. 39–49; M. I. Cooper, D. C. Emmony, J. H. Larson, *The Use of Laser Energy to Clean Polluted Stone Sculpture*, „Journal of Photographic Science” 1992, vol. 40, s. 55–57; M. I. Cooper, D. C. Emmony, J. H. Larson, *A Comparative Study of the Laser Cleaning of Limestone*, (w:) *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon, June 1992*; P. Boquillon, R. Oltra, *Principle of Surface Cleaning by Laser Impact*, Presented at CLEO/EUROPE, Amsterdam, Holland, August 1994; J. Marczak, *Odnawianie dzieł sztuki za pomocą promienio-*



2. Metody czyszczenia powierzchni piaskowca w praktyce: lewa część czyszczona laserem, prawa — metodą delikatnego piaskowania w strumieniu wody

2. Methods of cleaning the surface of sandstone in praxis: left part cleaned with a laser, right — with the method of delicate sanding in a stream of water

W 1973 r. John Asmus i jego współpracownicy wykorzystali po raz pierwszy ablację laserową używając lasera rubinowego do usuwania skorup i nawarstwień z pomnika wykonanego z białego marmuru⁴. Silnie absorbujące, czarne, skawalone nawarstwienie zostało usunięte za pomocą kilku impulsów lasera, podczas gdy intensywnie odbijająca powierzchnia białego marmuru pozostała nienaruszona. Energia wiązki laserowej po prostu ulegała odbiciu.

Jednak dopiero od kilku lat z dużym powodzeniem stosuje się laserową metodę usuwania wtórnych nawarstwień z dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze, wykorzystując impulsowe promieniowanie laserowe. Impuls laserowy o odpowiedniej gęstości energii (mocy) jest zdolny do usuwania np. czarnych skorup z różnych powierzchni bez uszkodzania podłoża, które czasem bywa bardziej kruche i delikatne od samych nawarstwień⁵.

Głównym celem artykułu jest zapoznanie czytelnika z nową technologią usuwania nawarstwień za pomocą impulsowego promieniowania laserowego. W artykule omawia się mechanizmy fizyczne prowadzące do usuwania cząsteczek i nawarstwień z powierzchni różnych materiałów podczas oddziaływania długich (100–1000 μ s) i krótkich (5–100 ns) impulsów laserowych z materiałem.

Przedstawia się również inne efekty towarzyszące procesowi ablacji, a także wybrane wyniki badań.

W podsumowaniu omówione są wspólne cechy związane z laserową ablacją różnych materiałów oraz zalety i wady stosowania techniki laserowej w konserwacji. Przedstawione są również ogólniejsze wnioski związane z samym procesem usuwania nawarstwień za pomocą promieniowania laserowego.

wania laserowego, „Przegląd Mechaniczny” 1997, nr 15–16, s. 37–40; J. Marczak, ReNOVALaser — Urządzenie do renowacji zabytków, (w:) Międzynarodowe Targi Pomorza i Kujaw, III Targi Konserwacji Zabytków i Renowacji Miast i II Gielda Zabytków, Conservatio '97, Toruń, 27–28 luty 1997; A. Koss, J. Marczak, Czyszczenie laserem wybranych powierzchni kamiennych Grobu Nieznanego Żołnierza w Warszawie, „Ochrona Zabytków” 1999, nr 1, s. 39–44.

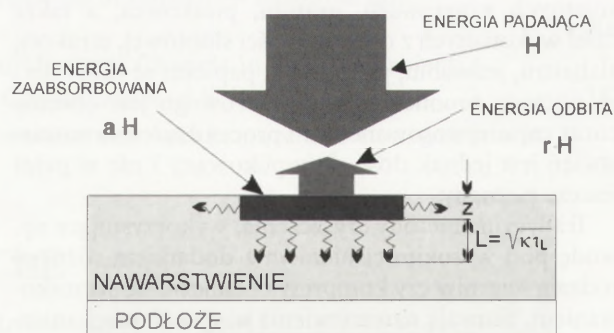
Czyszczenie laserem — mechanizmy fizyczne

Istnieje wiele mechanizmów fizycznych prowadzących do usuwania cząsteczek i nawarstwień z powierzchni różnych obiektów. Mechanizmy te zależą od wyboru lasera, parametrów wiązki laserowej, a także samego obiektu i jego właściwości optyczno-fizycznych. Generalnie oznacza to, że czyszczenie laserem należy traktować jako precyzyjne dopasowanie zarówno lasera, obiektu (podłoża) i nawarstwienia (zanieczyszczenia) wymagającego usunięcia. Oznacza to również, że ta jedyna w swoim rodzaju złożoność technologii jest tym samym zdolna do szerokiej jej adaptacji, wymaganej niekiedy w bardzo skomplikowanych i precyzyjnych przypadkach usuwania nawarstwień, a nawet pojedynczych cząsteczek o rozmiarach poniżej mikrometra.

Odbicie i pochłanianie promieniowania

Aby wytworzyć jakikolwiek trwały efekt na powierzchni materiału, promieniowanie laserowe powinno być najpierw zaabsorbowane. Sposób, w jaki wiązka lasera oddziałuje z materiałem, zależy od parametrów samej wiązki, takich jak długość fali i moc, oraz od fizycznych i chemicznych właściwości materiału. Kiedy wiązka lasera napotyka granice pomiędzy dwoma ośrodkami, np. między powietrzem a kamieniem, część wiązki odbije się, a pozostała część zostaje zaabsorbowana, jak przedstawiono to na il. 3.

Odbita od powierzchni część energii określana jest jako *energia odbita* rH , a część zaabsorbowana jako



3. Odbicie i absorpcja promieniowania laserowego podczas oddziaływania na powierzchnię ciała stałego wiązki lasera o średnicy „d”. Na rysunku zaznaczono obszar absorpcji (w postaci czarnego prostokąta) promieniowania lasera na głębokości „z” oraz głębokość „L” strefy nagrzanego obszaru materiału

3. Reflection and absorption of laser radiation during the impact upon the surface of a laser beam with a “d” diameter. The diagram contains a marked area of the absorption (in the form of a black rectangle) of laser radiation at the “z” level and the depth “L” of the zone of the warmed-up part of the material

4. J. F. Asmus, C. G. Murphy, W. H. Munk, op. cit.; L. Lazzarini, J. F. Asmus, op. cit.

5. M. I. Cooper, D. C. Enimony, J. H. Larson, *The Use...; tychże, A Comparative...; P. Boquillon, R. Oltra, op. cit.; J. Marczak, Od-nawianie...; tenże, ReNOVALaser...; A. Kloss, J. Marczak, op. cit.*

energia zaabsorbowana $a \cdot H$. W takim przypadku zachodzi zawsze zależność: $r+a=1$.

Wielkość zaabsorbowanej energii zależy głównie od długości fali promieniowania laserowego i właściwości absorpcyjnych materiału. Jeśli weźmiemy pod uwagę białą kartkę papieru oświetloną światłem słonecznym (tzw. białym), każda z długości fal wchodzących w skład światła białego odbija się prawie koloru rodzaju papieru ukazuje się nam biały. Czarny kolor papieru ukazuje się czarny, ponieważ żadna z długości fal nie odbija się. Obiekt ukazuje się nam kolorowy, jeśli zaabsorbowane światło na jego powierzchni nie jest zaabsorbowane jednorodnie w całym szerokim widmie światła białego.

W obszarach podczerwieni i nadfiolecie sytuacja nie jest tak oczywista, ponieważ oko nie jest zdolne do detekowania tych długości fal. W ten sam sposób jak w widzialnej części widma, absorpcyjność powierzchni przy szczególnych długościach fal zależy od jej chemicznych i fizycznych właściwości.

Jednym z powodów, dla których przeprowadza się usuwanie nawarstwień za pomocą lasera Nd: YAG ($\lambda=1,06 \mu\text{m}$) jest to, że wiele zanieczyszczających składników wykazuje silną absorpcję dla tej właśnie długości fali, a z kolei wiele warstw podłoża absorbuje tę długość bardzo słabo.

Dla długości fal z obszaru ultrafioletu ogromna większość powierzchni silnie absorbuje i w konsekwencji występuje bardzo małe rozróżnienie pomiędzy czystymi i brudnymi powierzchniami.

Absorpcyjność zależy również od chropowatości powierzchni. Chropowata, odbijająca dyfuzyjnie powierzchnia absorbuje większą część energii z wiązki laserowej niż gładka, zwierciadlana powierzchnia tego samego materiału. Powierzchnia chropowata przedstawia sobą większą w rozwinięciu powierzchnię dla wiązki laserowej. Odbita część wiązki może ponownie padać na kolejną minipowierzchnię i ulec ponownemu odbiciu lub pochłonięciu (chropowata powierzchnia może być pomyślana jako powierzchnia utworzona z ogromnej liczby małych płaskich powierzchni, z których każda odbija zwierciadlanie).

W skali atomowej promieniowanie laserowe absorbowane jest w ciele stałym przez oddziaływanie wewnętrzne, albo ze swobodnymi elektronami (np. w metalu), elektronami związanymi (np. w izolatorach) lub z drganiami sieci krystalicznej.

W wyniku absorpcji fotonu, swobodny elektron zwiększa swoją energię kinetyczną, a z kolei elektron związany może być wzbudzony do wyższego stanu energetycznego.

W metalu światło absorbowane jest wewnątrz bardzo cienkiej warstwy powierzchniowej, o grubości kilku nanometrów. W niemetalach promieniowanie penetruje raczej próbkę do głębokości kilku mikrometrów.

Laser jako impulsowe źródło ciepła

Jak już powiedziano w poprzednim punkcie artykułu, aby uzyskać trwały efekt na powierzchni ciała stałego, promieniowanie laserowe powinno zostać zaabsorbowane. Zaabsorbowana część energii światła wiązki laserowej padającej na powierzchnię obiektu, np. nieprzeziernego, zostaje pochłonięta i zamieniona na energię cieplną lub chemiczną. Jeśli zaabsorbowana wartość energii promienistej jest odpowiednia, na powierzchni lub wewnątrz materiału nastąpi: reakcja chemiczna, zmiana struktury lub ubytek masy. Jeśli moc wiązki jest zbyt niska, nie wystąpi żaden trwały efekt świadczący o absorpcji promieniowania laserowego.

Zaabsorbowanie odpowiedniej ilości fotonów o różnych energiach może prowadzić z kolei do różnych efektów na powierzchni i wewnątrz materiału.

Jak wiadomo, każdy foton posiada energię, która opisana jest prawem Plancka:

$$Q = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie: Q — energia fotonu (w dżulach); h — stała Plancka ($6,623 \cdot 10^{-34}$ J·s); c — prędkość światła w próżni ($2,998 \cdot 10^8$ m·s⁻¹); λ — długością fali (w m).

Dla krótkich długości fal, np. dla ultrafioletu (duża energia fotonu), absorpcja fotonu może prowadzić do przejść elektronowych, do dysocjacji molekuly, powodując, że molekula rozdzieli się na tworzące ją atomy. Oznacza to, że energia fotonu ultrafioletowego jest wystarczająca do bezpośredniego zerwania wiązania chemicznego.

Dla większych długości fal, tzn. z widzialnego i podczerwonego obszaru widma optycznego, energie fotonów są zbyt małe, aby bezpośrednio rozerwać wiązanie. Jeśli jednak taki materiał posiada odpowiednio duży współczynnik absorpcji, cała energia promienista zamieniana jest na ciepło w wyniku procesów zderzeniowych.

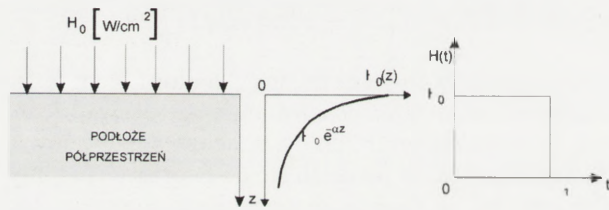
Wzbudzone elektrony tracą energię w zderzeniu z siecią krystaliczną lub osnową. Ponieważ średni czas pomiędzy zderzeniami (10^{-14} – 10^{-12}) s jest dużo krótszy niż czas trwania impulsu lasera z Q -modulacją (10^{-9} – 10^{-8}) s, a tym samym lasera pracującego w tzw. generacji swobodnej (10^{-4} – 10^{-2}) s, możemy założyć, że energia świetlna jest zamieniana na ciepło w miejscu absorpcji w sposób natychmiastowy. Laser emitujący fotony o niskiej energii może tym samym być rozpatrywany jako impulsowe źródło ciepła, powodujące wzrost temperatury na, i tuż pod powierzchnią ośrodka.

Generalnie absorpcja fotonów na powierzchni jest dominująca dla powierzchni metalowych, nieprzeziernych dielektryków oraz dla większości materiałów przeziernych, których powierzchnie są matowe.

Zaletą lasera jako impulsowego źródła ciepła polega na nagrzewaniu ośrodka w określonym miejscu

i w określonym czasie. Odpowiedni dobór długości fali i mocy wiązki laserowej dla optycznych i termofizycznych właściwości materiału umożliwia kontrolę ilości dostarczanego ciepła, przez co osiąga się właściwy i pożądany efekt na powierzchni i wewnątrz ośrodka. Dobranie odpowiednio krótkiego impulsu laserowego powoduje, że efekt grzania materiału może być ograniczony tylko na niewielką i ściśle zdefiniowaną głębokość.

Jak już wiemy, pochłanianiu promieniowania laserowego przez ośrodek materialny towarzyszy pojawienie się źródła ciepła wewnątrz lub na jego powierzchni. Z punktu widzenia zastosowań technologicznych interesujące są jedynie takie parametry procesu nagrzewania jak: rozkład temperatury w ośrodku, głębokość nagrzanej warstwy, temperatura na powierzchni materiału. Parametry te można otrzymać rozwiązując w ogólności trójwymiarowe różniczkowe równanie przewodzenia ciepła⁶. Najprostsze rozwiązanie analityczne takiego równania otrzymuje się dla ośrodka półnieskończonego, oświetlanego jednorodną wiązką lasera impulsowego. Geometrię ośrodka i jego oświetlenie wiązką laserową przedstawiono na il. 4.



4. Geometria oświetlenia ośrodka półnieskończonego jednorodną wiązką laserową

4. Geometry of the illumination of the semi-infinite centre of the areas with a uniform laser beam

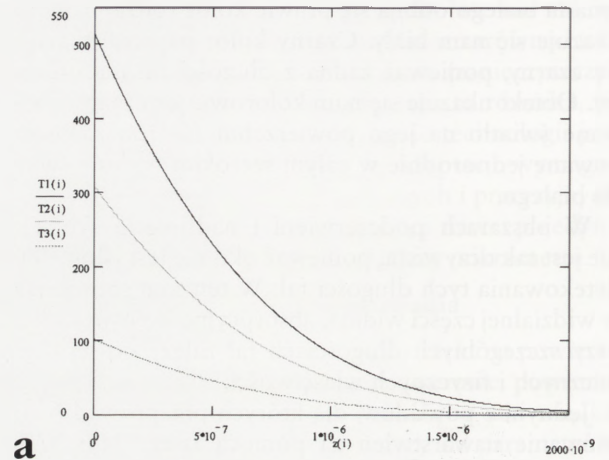
Dla jednorodnego oświetlenia powierzchni wiązką laserową ośrodka wypełniającego półprzestrzeń, a także przy założeniu, że wielkości termofizyczne materiału są stałe i niezależne od temperatury, temperatura na powierzchni T_p opisana jest zależnością⁷:

$$T_p = T_0 + \frac{2H \cdot \sqrt{\kappa \cdot \tau_L}}{\chi \cdot \sqrt{\pi}}, \quad (2)$$

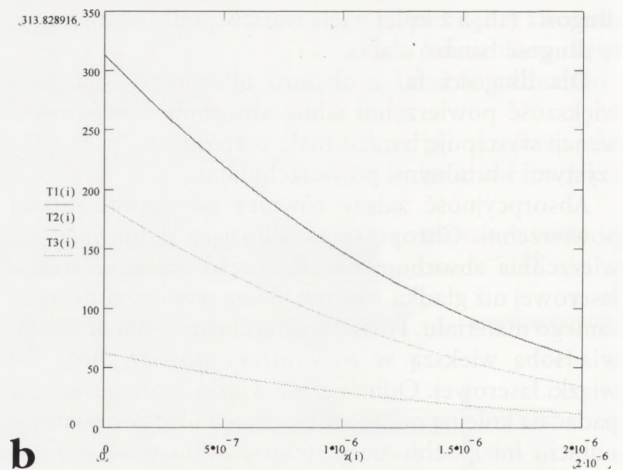
gdzie: H — zaabsorbowana gęstość mocy lasera w W/cm^2 ; κ — współczynnik przewodzenia temperatury w cm^2/s ; χ — współczynnik przewodnictwa cieplnego w $\text{W}/\text{cm} \cdot \text{C}$; T_0 — temperatura początkowa próbki w $^{\circ}\text{C}$; τ_L — czas trwania impulsu laserowego w s.

Dla wielu wstępnych i prostych oszacowań można wykorzystać zależności analityczne⁸ w celu porówna-

nia zaindukowanego wzrostu temperatury na, i tuż pod powierzchnią różnych materiałów. Wzrost temperatury powierzchni w wyniku absorpcji promieniowania lasera Nd: YAG z Q -modulacją, w silnie absorbującej warstwie grafitu i słabo absorbującym aluminium, przedstawiono na il. 5.



a



b

5. Temperatury na powierzchni i wewnątrz grafitu (a) i aluminium (b) obciążonych impulsami laserowymi o gęstościach mocy, odpowiednio: $H_1(0) = 5 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$, $H_2(0) = 3 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$ oraz $H_3(0) = 1 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$

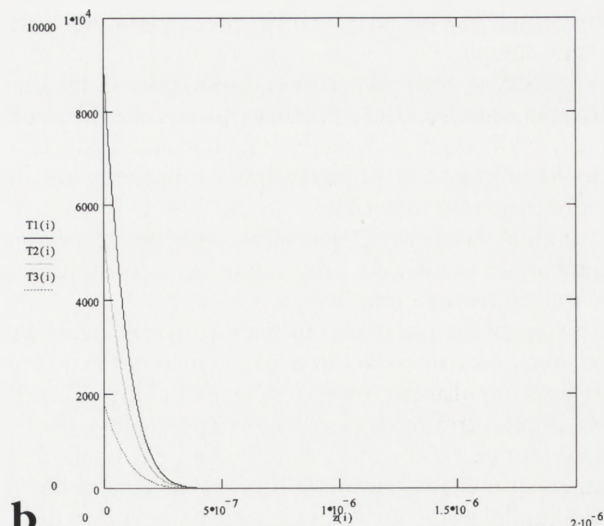
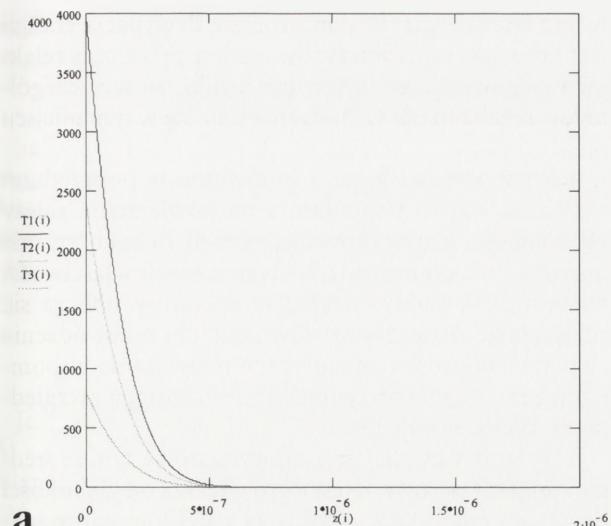
5. Temperatures on the surface and inside graphite (a) and aluminium (b) burdened with laser impulses with a power density of: $H_1(0) = 5 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$, $H_2(0) = 3 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$ and $H_3(0) = 1 \cdot 10^6 \text{ W}/\text{cm}^2$

Na podstawie danych z tabeli 1, w tabeli 2 przedstawiono wyniki obliczeń temperatury na powierzchni oraz na głębokości 1 μm i 2 μm dla grafitu, aluminium, granitu i cegły zwykłej. Jeśli długość impulsu jest dużo większa niż 100 μs , tzn. laser pracuje w tzw. swobodnej generacji, wtedy maksymalny przyrost temperatury na powierzchni może być o dwa rzędy wiel-

6. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Clarendon Press, Oxford 1959.

7. Tamże.

8. Tamże.



a 6. Temperatures on the surface and inside graphite (a) and ordinary brick (b) burdened with laser impulses with a power density of: $H_1(0)=5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$, $H_2(0)=3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ and $H_3(0)=1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$

b 6. Temperatures on the surface and inside graphite (a) and ordinary brick (b) burdened with laser impulses with a power density of: $H_1(0)=5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$, $H_2(0)=3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ and $H_3(0)=1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$

Tabela 1

Wielkość fizyczna	Materiał			
	Grafit	Aluminium	Granit	Cegła zwykła
$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$	1,782	2,75	2,3	1,6
$c_p \text{ [J/g}\cdot\text{°C]}$	1,967	1,0	0,87	0,82
$\chi \text{ [W/cm}\cdot\text{°C]}$	0,685	2,385	0,02	0,006
$\kappa \text{ [cm}^2\text{/s]}$	0,195	0,87	0,01	0,0046

Tabela 2

Temperatura na głębokości	Natężenie napromieniowania					
	Grafit			Aluminium		
	$H_1=5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_2=3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_3=1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_1=5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_2=3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_3=1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$
$T_1 (z=0 \text{ }\mu\text{m})$	515°C	309°C	103°C	314°C	188°C	63°C
$T_2 (z=1 \text{ }\mu\text{m})$	83°C	50°C	17°C	148°C	89°C	30°C
$T_3 (z=2 \text{ }\mu\text{m})$	5°C	3°C	1°C	58°C	35°C	12°C
	Granit			Cegła zwykła		
	$H_1=5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_2=3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_3=1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_1=5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_2=3 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$	$H_3=1 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$
$T_1 (z=0 \text{ }\mu\text{m})$	3989°C	2394°C	798°C	9019°C	5412°C	1804°C
$T_2 (z=1 \text{ }\mu\text{m})$	0,38°C	0,023°C	0,008°C	0,000°C	0,000°C	0,000°C
$T_3 (z=2 \text{ }\mu\text{m})$	0,000°C	0,000°C	0,000°C	0,000°C	0,000°C	0,000°C

kości mniejszy od wytworzonej przez Q -impuls o tej samej energii.

Przyczyną tego jest to, że stosunkowo długi czas trwania impulsu lasera pracującego w systemie generacji swobodnej powoduje nagrzewanie materiału, ciepło którego jest odprowadzane z powierzchni do ogromnej masy materiału.

Impuls lasera z Q -modulacją deponuje energię cieplną tak szybko, że całe ciepło jest odprowadzane w trakcie trwania impulsu.

Oszacowane głębokości termicznej dyfuzji ciepła (jako miary jak daleko ciepło wnika w materiał w trakcie trwania impulsu laserowego) są rzędu $0,7 \mu\text{m}$ i $70 \mu\text{m}$, dla próbki grafitu oświetlanego odpowiednio Q -impulsem o czasie trwania 20 ns i impulsem swobodnej generacji o czasie trwania $200 \mu\text{s}$. Tym samym lasery z Q -modulacją o krótkich czasach trwania impulsów są idealne do odparowywania warstw materiału nawet dla czułych termicznie podłoży.

Laserowa ablacja nawarstwien i warstw powierzchniowych

Usuwanie warstwa po warstwie materiału z powierzchni w wyniku oddziaływania krótkich impulsów laserowych o odpowiedniej gęstości energii (napromienieniu wyrażanym w J/cm^2) jest często nazywane impulsową ablacją laserową lub krócej — ablacją. Według encyklopedycznej definicji: „*Ablacja (łac. ablatio = odjęcie) w geologii oznacza stopniowe niszczenie, kruszenie się powierzchni łądu, także lodowca, na skutek działania wody, wiatru i temperatury. W technice lotniczej jest to sposób chłodzenia powierzchni bardzo szybkich statków powietrznych podczas lotu w gęstych warstwach atmosfery przez odparowanie, lub inaczej odsuwanie (sublimacja oznacza bezpośrednie przejście materiału ze stanu stałego w stan gazowy) niektórych metali lub tworzyw sztucznych stanowiących zewnętrzną warstwę pokrywy tych statków*”⁹.

Na podstawie dostępnej literatury¹⁰ i badań własnych¹¹, ablację laserową można sklasyfikować generalnie jako fototermiczną i fotochemiczną. Mechanizmy fizyczne związane z procesami fotoablacji zależą od energii fotonu, ilości padających fotonów na powierzchnię jednostkową i ich czasu oddziaływania z materiałem, rodzaju wzbudzenia i dyssypacji zaabsorbowanej energii lasera wewnątrz materiału itp.

Ablacja fototermiczna

Ablacja fototermiczna oparta jest na laserowo indukowanym impulsowym grzaniu materiału, topieniu i jego parowaniu, spowodowanym absorpcją promienio-

wania laserowego. W tym procesie dyssypacja energii wzbudzającej scharakteryzowana jest przez czas relaksacji cieplnej τ_T , który jest tak krótki, że wyszczególnienie mechanizmu wzbudzenia staje się w tym miejscu nieistotne.

Jak już przedstawiono i omówiono w poprzednim rozdziale, wzrost temperatury na powierzchni zależy od wielkości zaabsorbowanej energii i czasu trwania impulsu oraz od fizycznych i termicznych właściwości materiału. Powstały rozkład temperatury oblicza się rozwiązując różniczkowe równanie dla przewodzenia ciepła¹². Najprostsze analityczne rozwiązanie wspomnianego równania otrzymuje się, jeśli zostaną uwzględnione poniższe założenia:

1. Przepływ ciepła jest jednowymiarowy, tzn. że średnica wiązki laserowej d jest dużo większa od głębokości penetracji ciepła: $d > z_T$, oraz że natężenie napromienienia jest stałe w całym przekroju wiązki laserowej.

2. Energia promienista (reemisja) nagrzanego powierzchni jest wielkością małą w porównaniu z natężeniem promieniowania laserowego oświetlającego powierzchnię.

3. Stałe fizyczne (α , ρ , c_p , ρ i χ) absorbującego materiału nie zależą od temperatury.

4. Zakłada się ponadto brak obecności fazy ciekłej.

Głębokość z_T , na jaką wnika ciepło w trakcie trwania impulsu laserowego w wyniku procesu oświetlania pojedynczym impulsem laserowym, można oszacować na podstawie poniższej zależności:

$$z_T \approx 2\sqrt{\frac{1}{\pi} \kappa \cdot \tau_L} \quad (3)$$

Np. dla grafitu $\approx 0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ i czasu trwania impulsu laserowego $\tau_L = 20 \text{ ns}$: $z_T = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$. Tym samym lasery z modulacją dobroci są wręcz idealne dla odparowywania warstw materiału nawet dla czułych termicznie podłoży.

Z reguły ablacja fototermiczna występuje dla kwantów świetlnych z widzialnego i podczerwonego obszaru widma fal optycznych (duże długości fal — małe energie fotonów).

W literaturze można spotkać stwierdzenie, że usuwanie nawarstwien za pomocą promieniowania laserowego jest procesem selektywnym i samoograniczającym się.

Jak wiemy, współczynniki odbicia R i absorpcji α określają ilość energii zaabsorbowanej przez oświetlany ośrodek.

Objętościowa gęstość energii $Q_a(z)$, zdeponowana na głębokości „ z ” w materiale oświetlanym wiązką

9. Encyklopedia fizyki, PWN, Warszawa 1974.

10. D. Bauerle, *Chemical Processing with Lasers*, Springer Series in Materials Science, vol. 1, Berlin-Heidelberg 1986; R. Srinivasan, *In Interfaces under Laser Irradiation*, L. D. Laude, D. Bauerle, M. Wauetelet (eds.), NATO ASI Series, M. Nijhoff, Dordrecht 1987, s. 359; N. Itoh, *In Interfaces under Laser Irradiation*, tamże, s. 215; S. Anisimov, Y. Imas, G. Romanov, Y. Khodyko, *Effects of High Power*

Radiation on Metals, Nauka Publishing House, Moscow 1970; E. Fogarass, S. Lazare (eds.), *Laser Ablation of Electronic Materials. Basic Mechanisms and Applications*, Proc. E-MRS 4, North Holland Elsevier 1992; Miller (ed.), *Laser Ablation*, Springer Series in Material Science, vol. 28, Berlin-Heidelberg 1994.

11. J. Marczak, *Odnawianie...*; A. Kos, J. Marczak, op. cit.

12. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, op. cit.

laserową o napromienieniu H_0 , padającą prostopadle do powierzchni materiału, wynosi:

$$Q_a(z) = H_0 \cdot (1 - R) \cdot \alpha \quad (4)$$

Selektywny mechanizm odparowywania warstw powierzchniowych zależy od różnicy współczynników absorpcji podłoża i nawarstwienia. W tym celu posłużmy się zależnością (2), zapisując to trochę inaczej, a mianowicie:

$$T_p(z=0, t) = \frac{2H_0 \cdot \alpha \sqrt{\kappa \cdot t}}{\chi \cdot \sqrt{\pi}} \quad (5)$$

Jeśli wszystkie wielkości wchodzące do zależności (5) są stałe, wtedy różne wartości współczynnika pochłaniania α podłoża i nawarstwienia mogą powodować istotne różnice w osiąganych wartościach temperatury przez te dwa ośrodki.

Rozpatrzmy usuwanie czarnej skorupy z jasnego granitu, wykorzystując w tym celu laser Nd: YAG emitujący impuls o gęstości energii np. 1 J/cm^2 w czasie $100 \mu\text{s}$ i parametrów granitu odpowiednio: $\chi = 2 \cdot 10^{-2} \text{ W/cm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$ i $\kappa = 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Zależność (5) uprości się do postaci:

$$T_p(z=0) = \text{const.} \cdot \alpha \cdot H_0 \quad (6)$$

Powyższą zależność (6) przedstawiono na wykresie ilustrującym wielkości napromienienia w funkcji współczynnika absorpcji, w celu uzyskania żądanej temperatury na powierzchni np. 1000°C , wymaganej do usunięcia danego nawarstwienia. Zakładając, że pozostałe stałe materiałowe są takie same — zarówno dla nawarstwienia jak i podłoża — to, jak widać z wykresu, wartość napromienienia Q_2 jest wystarczająca do odparowania nawarstwienia dla współczynnika pochłaniania np. równego 0,8; podczas gdy ten sam strumień padający na podłoże z granitu o współczynniku absorpcji 0,2 nie umożliwi osiągnięcia tej samej temperatury. Taką samą temperaturę na powierzchni granitu

osiągnie się dopiero dla wartości napromienienia Q_4 , dużo większej od Q_2 , jak zaznaczono na il. 7.

Analogiczna sytuacja zaistnieje, jeśli będziemy chcieli uzyskać wymaganą temperaturę odparowania nawarstwienia np. 2000°C lub większą i podobne współczynniki absorpcji. Zilustrowano to na tym samym wykresie, oznaczając odpowiednio wymagane wartości napromienienia Q_4 i Q_3 .

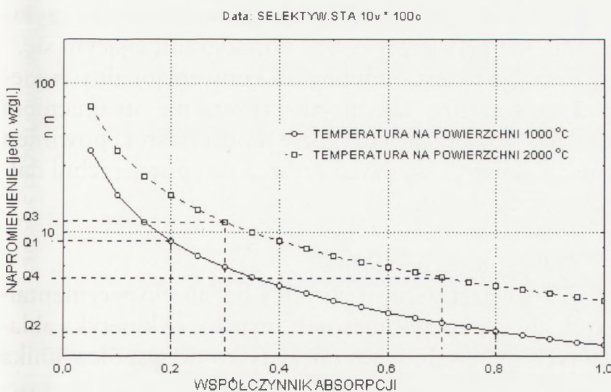
Czyszczenie laserem w tych warunkach nazywane jest „procesem samoograniczającym się”. Samoograniczenie procesu czyszczenia oznacza, że jeśli np. użyjemy napromienienia o wartości Q_2 w celu odparowania nawarstwienia z powierzchni granitu w postaci kolejnych impulsów, pierwsze impulsy spowodują odparowanie nawarstwienia i usunięcie tej warstwy.

Kolejne impulsy, padające w to samo miejsce już oczyszczone, nie będą w stanie naruszyć powierzchni z powodu uzyskania przez nią już mniejszego współczynnika absorpcji. Aby ją naruszyć trzeba by zwiększyć dawkę napromienienia do wartości Q_1 , jak zaznaczono na il. 7 dla tej samej temperatury 1000°C .

Różnice w wartościach napromienienia ($\Delta Q = Q_1 - Q_2$) będą przedstawiać tzw. przedział bezpieczny, zapewniający procesowi laserowego czyszczenia powierzchni bezpiecznych dzieł sztuki bezpieczeństwo i skuteczność.

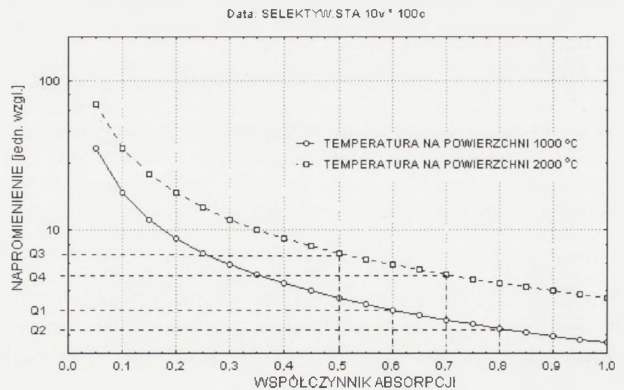
Sytuacja komplikuje się w przypadkach, gdy oba współczynniki absorpcji nawarstwienia i podłoża nie wykazują istotnych różnic, jak to przedstawiono na il. 8. Różnice w wartościach napromienienia ($\Delta Q = Q_1 - Q_2$) z il. 8, nie będą przedstawiać aż tak bezpiecznego przedziału, wymuszając na konserwatorze maksymalną koncentrację podczas procesu czyszczenia.

Czyszczenie laserem pracującym na długości fali $\lambda = 1,06 \mu\text{m}$ jest często opisywane jako „proces samoograniczający się”. W tym znaczeniu samoograniczenie oznacza, że ablacja materiału z powierzchni obiektu zatrzymuje się w momencie, gdy tylko zostanie usunięta brudna warstwa, bez jakiegokolwiek interwencji ze strony konserwatora, tzn. czysta powierzchnia



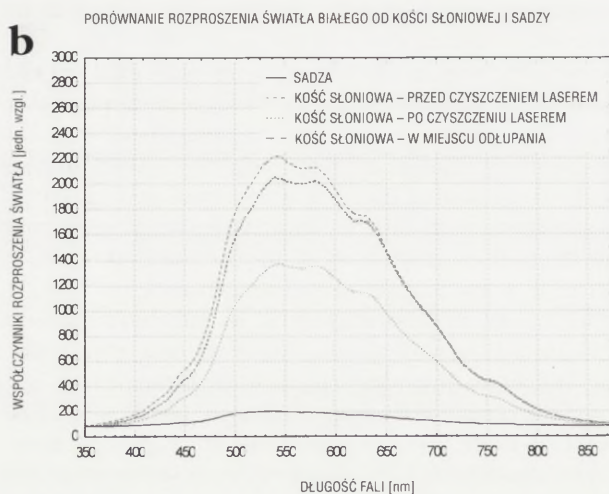
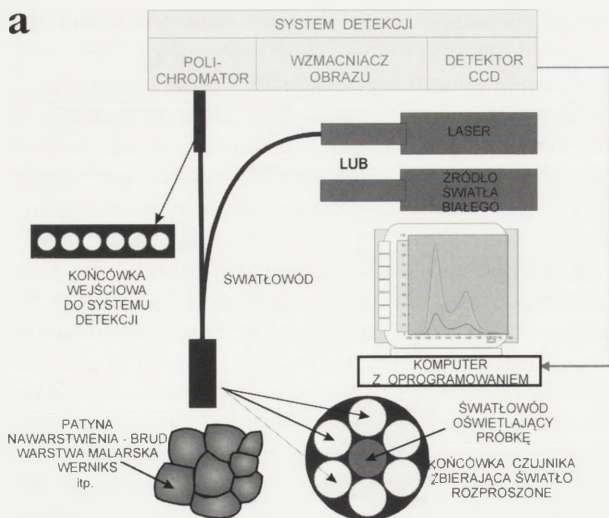
7. Selektywne usuwanie nawarstwienia jako wynik znacznych różnic współczynników pochłaniania nawarstwienia i podłoża

7. Selective removal of build-up as the outcome of considerable differences between the coefficients of the build-up absorption and the base



8. Ograniczona selektywność usuwania nawarstwienia jako wynik małych różnic współczynników pochłaniania nawarstwienia i podłoża

8. Limited selectiveness of the removal of the build-up as the outcome of small differences between the coefficients of build-up absorption and the base



9. Schemat systemu diagnostycznego z zastosowaniem spektrografu światłowodowego do badania współczynnika odbicia (rozproszenia) warstw powierzchniowych (a). Spektroskopowe wyniki pomiarów współczynników rozproszenia światła białego od kości słoniowej przed i po czyszczeniu, a także w miejscu odłupania (przelomu) w porównaniu z powierzchnią, na której znajdowała się warstwa sadzy z płomienia świecy stearynowej (b)

9. Scheme of a diagnostic system with the application of a optical wave guide spectrograph for examining the coefficient of the reflection (diffusion) of surface strata (a). Spectroscopic results of measurements of coefficients of white light diffusion from ivory prior to and after cleaning, as well at the spot of prising in comparison with the surface containing a layer of soot from a stearin candle (b)

nie uszkadza się w wyniku dalszej ekspozycji kolejnymi impulsami laserowymi. Idealny przypadek dla czyszczenia laserowego jest wtedy, gdy $a=1$, tzn. warstwa brudu idealnie absorbuje promieniowanie, a podłoże idealnie je odbija ($a=0$). Taki skrajny przypadek jest oczywiście idealnym przypadkiem samoograniczenia,

ponieważ energia impulsu laserowego odbija się całkowicie od podłoża natychmiast po usunięciu brudu.

Wspaniałym przykładem i ilustracją samoograniczającego się procesu czyszczenia jest czyszczenie laserem Nd: YAG jasnego piaskowca, marmuru lub np. kości słoniowej. Po zdjęciu szarego nawarstwienia, kolejny impuls laserowy odbijany jest w 80–90%. Ilustruje to wykres wielkości amplitudy światła rozproszonego na wyczyszczonym obszarze kości słoniowej w porównaniu z wielkością amplitudy tego samego światła od sadzy (il. 9b).

Przez zwiększenie gęstości energii padającej osiąga się w końcu dla wszystkich materiałów punkt, w którym dostateczna wartość energii zostanie zaabsorbowana, aby spowodować pewne, nawet małe uszkodzenie powierzchni. Szczęśliwie w wielu przypadkach dla $\lambda=1,06 \mu\text{m}$ warstwy brudu mają wyższą absorpcję niż podłoże.

Stosunkowo wysoka absorpcyjność typowej brudnej warstwy oraz jej inne właściwości materiałowe, takie jak: pojemność cieplna właściwa, gęstość i przewodnictwo cieplne, najczęściej powiązane ze sobą, dają stosunkowo niski próg ablacji. „Próg ablacji” jest gęstością energii, przy której występuje usuwanie nawarstwienia. Jeśli próg ablacji brudnej warstwy jest niższy od progu ablacji podłoża oznacza to, że brud jest łatwiej usuwalny niż warstewka podłoża, a wtedy samoograniczające się czyszczenie laserowe jest możliwe do przeprowadzenia.

Przeprowadzanie pracy wewnątrz obszaru bezpiecznego, tzn. takiego, w którym nawarstwienie usuwane jest w sposób kontrolowany, a jeszcze nie powstaje plazma, umożliwia konserwatorowi czyszczenie powierzchni bez tzw. przeczyszczenia, które jest główną wadą również metod konwencjonalnych. Konserwator jest w stanie ponownie powrócić nad uprzednio czyszczoną powierzchnię, aby usunąć ewentualne pozostałości brudu bez uszkodzenia podłoża powierzchni dzieła sztuki, które już zostały wstępnie oczyszczone.

Jeśli próg ablacji brudnej warstwy jest równy lub większy niż próg ablacji podłoża, wtedy proces czyszczenia nie będzie procesem samoograniczającym się.

Sytuacja ta jest podobna do konwencjonalnych metod czyszczenia, takich jak czyszczenie strumieniem cząstek zdzierających, gdzie konserwator powinien unikać dalszej ekspozycji czyszczonej powierzchni dalszymi impulsami.

Ablacja fotochemiczna

Z rozważań teoretycznych i badań eksperymentalnych ablacji np. polimerów¹³ wynika, że kinetyka ablacji tych materiałów nie zależy tylko od współczynnika absorpcji, ale również od energii kwantu $h\nu$ promieniowania laserowego. Tym samym problem dotyczy udziału mechanizmu termicznego i nietermicznego

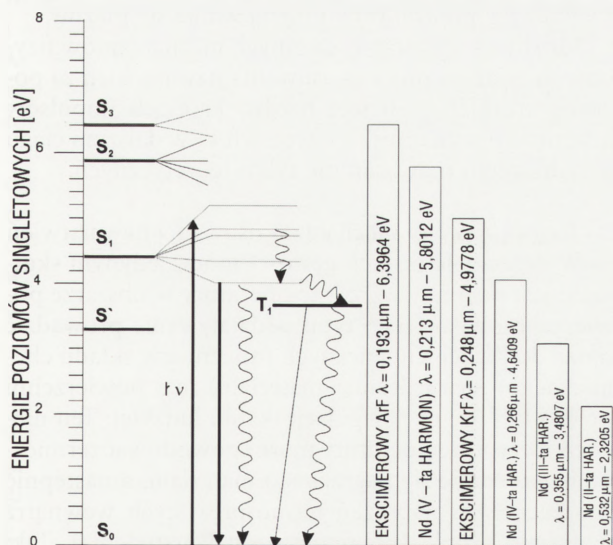
13. N. V. Karlov, N. A. Kirichenko, B. S. Lukyanchuk, *Laser Thermochemistry*, Moscow 1992.

w procesie ablacji polimerów. Eksperymenty pokazują, że produkty laserowej ablacji np. polimerów organicznych oświetlanych promieniowaniem ultrafioletowym składają się głównie z fragmentów molekuł, fragmentów monomerów lub ich części. Aby wytworzyć takie fragmenty muszą zostać zerwane pasma kowalencyjne wewnątrz pierwotnych polimerów.

Można jednak powiedzieć, że ablacja fotochemiczna związana jest z bezpośrednim, nietermicznym zrywaniem wiązań kowalencyjnych i jest bardziej prawdopodobna dla kwantów świetlnych z obszaru UV (krótkie długości fal — duże energie kwantów, np. laser ArF- $\lambda=0,193 \mu\text{m}$ lub V-ta harmoniczna lasera Nd:YAG- $\lambda=0,213 \mu\text{m}$). Promieniowanie ultrafioletowe inicjuje reakcję chemiczną, w której produkty mają większą objętość niż objętość początkowa. Produkty ulegają ablacji z powierzchni w wyniku tego właśnie gwałtownego przyrostu objętości. Ablacja fotochemiczna jest zdolna do usuwania małych ilości materiału w bardzo precyzyjny sposób. Z procesem ablacji fotochemicznej mamy do czynienia przy usuwaniu za pomocą promieniowania ultrafioletowego np. pozostałości werniksów znajdujących się na warstwach malarskich.

Z obserwacji eksperymentalnych wynika również, że kinetyka i dynamika usuwania materiału z powierzchni promieniowaniem z obszaru UV jest zdecydowanie inna niż dla promieniowania IR widma optycznego. Stopień tych różnic jest wysoce uzależniony również od napromienienia i czasu trwania impulsów laserowych.

Na il. 10 przedstawiono schemat singletowych poziomów energetycznych molekuly organicznej typu



10. Uproszczony schemat singletowych poziomów energetycznych w polimerze oraz energie fotonów emitowanych przez różne dostępne na rynku lasery

10. Simplified scheme of singlet energy levels in polymer and energies of photons emitted by assorted lasers available on the market

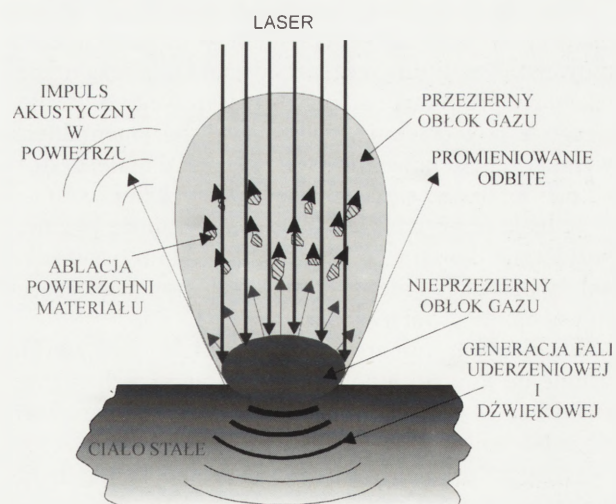
polimeru oraz wartości energii fotonów różnych laserów, jakie powinny być użyte w celu przeprowadzenia czystego procesu ablacji fotochemicznej.

Eksplodyjne odparowanie warstwy powierzchniowej materiału

Jak wykazują badania eksperymentalne, wzrost temperatury powierzchni materiału i dalsze tego skutki zależą od wielkości zaabsorbowanej energii (mocy) promieniowania przypadającego na jednostkę powierzchni oraz od absorpcyjności samej powierzchni dla danej długości fali lasera. Szybkość usuwania nawarstwień można zwiększyć nawet o rząd wielkości, jeśli wykorzystuje się lasery z tzw. Q-modulacją, generujące impulsy laserowe o czasach trwania od kilku do kilkudziesięciu nanosekund ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$).

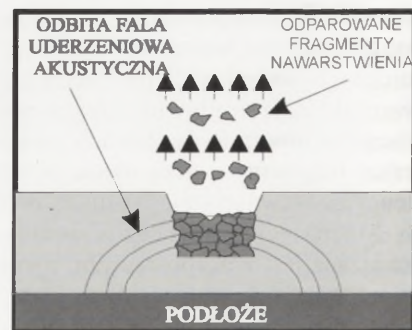
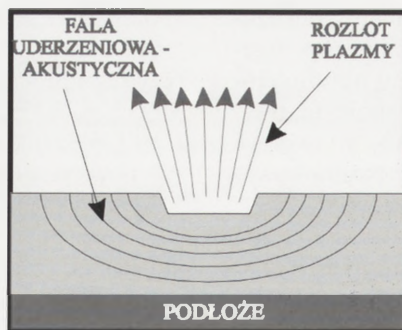
W takim systemie pracy lasera można bardzo łatwo uzyskać gęstości mocy promieniowania rzędu 10^6 , a nawet 10^{10} W/cm^2 .

Dla tych wartości gęstości mocy nawet stosunkowo dobrze odbijające powierzchnie absorbują wystarczająco dużo energii, aby osiągnąć temperaturę parowania. Przy takich gęstościach mocy padającego promieniowania, odparowany materiał ma temperaturę bardzo wysoką, rzędu 10^4 – 10^5 K i jest częściowo zjonizowany, silnie absorbując dalsze padające promieniowanie laserowe. To początkowe parowanie materiału powierzchni zatrzymuje się w chwili, gdy tarcza zostaje ekranowana od pozostałego nabiegającego promieniowania przez częściowo zjonizowaną parę „plazmę”. Ponieważ impuls laserowy działa dalej, nagrzewana para wytwarza znaczne ciśnienie (od kilku do setek tysięcy barów, $1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm.}$), w wyniku którego powstaje silna fala uderzeniowa, powodując naprężenia



11. Oddziaływanie promieniowania laserowego z materią jako impulsowego źródła ciepła o wartości napromienienia znacznie powyżej progu ablacji materiału

11. Impact of laser radiation upon matter as an impulse source of heat whose radiation value considerably exceeds the threshold of material ablation



12. Zobrazowanie czyszczenia zabrudzonych powierzchni za pomocą impulsu laserowego o dużej gęstości mocy
12. Depiction of cleaning a surface with the aid of a large power density laser pulse

ściskająco-rozrywające w powierzchniowej warstwie materiału, tzw. kompresję.

Kiedy impuls laserowy zanika, obłok plazmy rozszerza się w kierunku od powierzchni materiału, która relaksuje, a cienka warstewka materiału powierzchni o grubości rzędu od jednego do kilkudziesięciu mikrometrów zostaje usunięta w wyniku procesu ablacji. W tym przypadku czyszczenie jest bardziej gwałtowne i istnieje też większe prawdopodobieństwo uszkodzenia materiału podłoża, leżącego pod nawarstwieniem wymagającym usunięcia.

Jeśli gęstość mocy jest odpowiednio duża, wystąpi odparowanie materiału tak szybko, jak tylko punkt wrzenia materiału powierzchni zostanie przekroczony. Odparowanie spowodowane przez laserowe Q -impulsy określa się również pojęciem „odparowanie eksplozyjne”. Ablacji materiału z powierzchni towarzyszy niekiedy generacja fali uderzeniowej (której zasięg jest rzędu kilku mikrometrów), a w konsekwencji fali dźwiękowej wnikażącej w głąb materiału.

Przy ekstremalnie wysokich gęstościach mocy plazma przyczynia się do generacji fali — impulsu uderzeniowego. Amplituda wygenerowanej fali zależy od natężenia napromienienia impulsu laserowego oddziałującego z powierzchnią. Z badań eksperymentalnych wynika, że jeśli nawet powstaje plazma o małej gęstości, nie obserwuje się uszkodzeń powierzchni.

Jednak amplituda fali uderzeniowej może być niebezpieczna dla samego obiektu, a w takim przypadku należy poszukać innego, bardziej selektywnego procesu usuwania nawarstwienia.

Eksplozyjne odparowanie materiału jest zwykle trudne do kontroli i należy unikać tego mechanizmu, zwłaszcza w usuwaniu cząsteczek czy nawarstwień z bardzo wrażliwych powierzchni.

Osiągane gradienty temperatury w tak krótkich odcinkach czasu dochodzą niekiedy do 10^{13} °C/s.

Jako przykład prześledźmy eksplozyjne usuwanie sadzy z płomienia świecy stearynowej, której współ-

czynnik pochłaniania promieniowania lasera Nd: YAG ($\lambda = 1,064 \mu\text{m}$) wynosi $\alpha = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁴.

Przyrost temperatury możemy oszacować z poniższego wyrażenia:

$$T = T_0 + \frac{Q}{\rho \cdot c_p} \quad (7)$$

gdzie: $Q = H_0 \alpha$

dla: energii lasera $H_0 = 100 \text{ mJ}$; średnicy wiązki laserowej $d = 0,4 \text{ cm}$; gęstości właściwej sadzy $\rho = 1,798 \text{ g/cm}^3$; ciepła właściwego sadzy $c_p = 1,976 \text{ J/g} \cdot \text{°C}$; i współczynnika pochłaniania promieniowania $\alpha = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ i długości fali $\lambda = 1,06 \text{ m}$, dla temperatury początkowej $T_0 = 20^\circ\text{C}$: $T = 4500^\circ\text{C}$.

Jak widać z przytoczonego przykładu, wpływu eksplozyjnego odparowania należy unikać, zwłaszcza w precyzyjnych działaniach konserwatorskich. Jeśli jest to możliwe, należy stosować bardziej selektywny mechanizm, a tym samym bardziej przyjazny dla obiektu, zachodzący poniżej progu formowania się plazmy.

Możliwości wystąpienia innych mechanizmów fizycznych podczas procesu usuwania nawarstwień za pomocą krótkich, a nawet bardzo krótkich impulsów laserowych o znacznych energiach są w dalszym ciągu przedmiotem rozważań nie tylko teoretycznych.

Termosprężysty mechanizm usuwania nawarstwień

W przedziale niskich gęstości mocy, jedynym skutkiem jest skromny wzrost temperatury w obszarze powierzchniowym. Tego typu oddziaływanie prowadzić może do reakcji chemicznych (np. zmiany składu chemicznego, utwardzenia materiału) na powierzchni próbki lub np. do koagulacji tkanki ludzkiej. Ten niewielki wzrost temperatury może spowodować termiczne rozszerzanie się nagrzanego materiału, a następnie generację sił i naprężeń termosprężystych wewnątrz materiału próbki (kruszenie się nawarstwienia). Taki „skruszony” materiał usuwa się bardzo łatwo, np. przez delikatne pocieranie wacikiem.

14. F. W. Dabby, U. C. Peak, *High-intensity Laser Induced Vaporisation and Explosion of Solid Material*, „IEEE Journal of Quantum Electronic” 1972, QE 8(2), s. 106–111.

Siły termosprężyste mogą z kolei generować fale sprężyste (ultradźwięki) w materiale, propagujące się w głąb ośrodka. Jeśli np. wystąpi silne niedopasowanie współczynników rozszerzalności materiału nawarstwienia i podłoża, może wystąpić ich rozwarstwienie.

Mechanizmy fizyczne towarzyszące procesowi usuwania nawarstwień, omówione w poprzednich podrozdziałach, wymagają wciąż jeszcze dalszych badań, zwłaszcza w dziedzinie konserwacji dzieł sztuki. Niewłaściwe wykorzystanie każdej z technologii prowadzi zawsze do uszkodzeń bezcennych obiektów.

Kanały oddziaływania laser–materia w procesie usuwania nawarstwień

Precyzyjny obszar długości fal, a także wielkości gęstości mocy promieniowania laserowego, w którym poszczególne procesy ablacyjne mogą wystąpić jednocześnie, zależne są również od charakterystycznych, fizycznych i chemicznych stałych materiałowych.

Względny udział termicznego i nietermicznego mechanizmu w procesie ablacji jest jeszcze w dalszym ciągu tematem różnych rozważań i dyskusji, szczególnie w oddziaływaniu z polimerami organicznymi, dla których energie fotonów z obszaru UV są porównywalne z energiami zrywania wiązań. Wśród argumentów używanych często i przemawiających głównie za procesem fotochemicznym jest to, że z obserwacji eksperymentalnych wynika, iż fotony UV indukujące ablację w materiałach czułych na temperaturę, jakimi są polimery organiczne, nie powodują jakiegokolwiek uszkodzenia termicznego pozostałego materiału oraz nie ma objawów stąpienia krawędzi krateru.

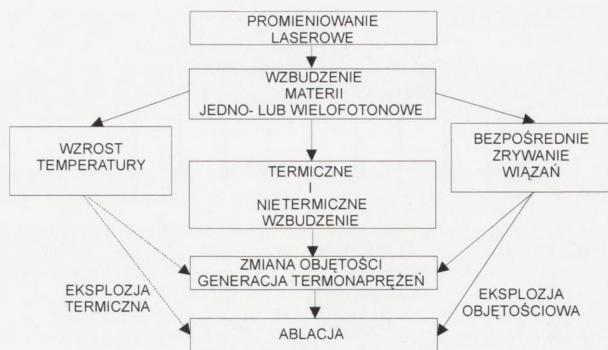
W większości prac konserwatorskich prowadzonych obecnie stosuje się długość fali $\lambda=1,06 \mu\text{m}$ i $\lambda=0,213 \mu\text{m}$ emitowanych przez laser Nd: YAG oraz $\lambda=0,193 \mu\text{m}$ emitowanych przez laser ArF, stąd generalnie mamy do czynienia z ablacją fototermiczną i fotochemiczną oraz ich skutkami.

Niezależnie od wprowadzenia podstawowych podziałów, ablacja laserowa reprezentuje sobą silne narzędzie w mikroobróbce materiałów twardych, kruchych oraz bardzo wrażliwych na ciepło, a także do wytwarzania (naparowywania) cienkich warstw o skomplikowanym składzie stechiometrycznym¹⁵.

Ze względu jednak na wiele mechanizmów fizycznych występujących jednocześnie, a zależnych od rodzaju i składu materiału, proces ablacji nie jest jeszcze dostatecznie poznany. Stąd też różne kierunki przebiegu procesu ablacji, które w sposób uproszczony i pogładowy przedstawiono na il. 13.

Selektywne usuwanie mikrocząstek

Problem czystości powierzchni jest bardzo istotny, zwłaszcza we współczesnym przemyśle półprzewodników, fotolitografii, obwodów o najwyższym stopniu integracji, czy w przemyśle optycznym.



13. Różne kanały oddziaływania laser–materia w procesie ablacji laserowej. Lewy kanał procesu przedstawia drogę prowadzącą do ablacji fototermicznej, kanał środkowy przedstawia kombinację tych procesów, kanał prawy natomiast typową ablację fotochemiczną

13. Different channels of of laser–matter impact in the process of laser ablation. Left channel of the process presents the path leading to photo–thermal ablation, central channel presents a combination of the processes, right channels shows typical photochemical ablation

W przyrodzie istnieje wiele sił¹⁶, które mogą powodować silne przylepianie się do podłoża mikroskopijnych cząsteczek. Do tych sił zalicza się siły: van der Waalsa, kapilarną i elektrostatyczną. Siły te daleko przewyższają siłę grawitacyjną, jak również siły wytwarzane w technikach konwencjonalnego czyszczenia powierzchni.

Siła van der Waalsa jest dominującą siłą adhezji dla cząsteczek, których wymiary są mniejsze od kilkadziesiątu mikrometrów. Siła ta jest wywoływana oddziaływaniem między chwilowym dipolem w materiale cząsteczki a dipolem wzbudzonym w materiale graniczącym.

Druga, znacząca siła adhezji jest spowodowana kondensacją kapilarną, w wyniku której powstaje cienka warstewka cieczy skraplającej się w mikroskopijnej szczelinie pomiędzy cząsteczką a podłożem.

Kolejna ważna siła adhezji spowodowana jest napięciem stykowym (kontaktowym) między dwoma ciałami, gdy cząsteczka dotyka podłoża, powodując przepływ ładunku. Wytwarza się podwójna warstwa ładunków przeciwnych znaków.

Powyższe siły adhezji przedstawiono na il. 14.



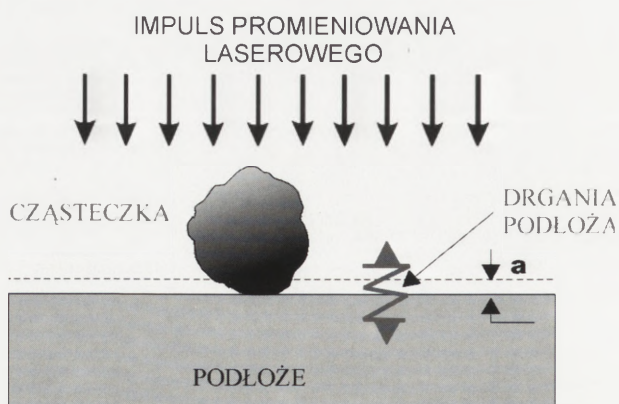
14. Główne siły adhezji (przylegania) mikroskopijnych cząsteczek zalegających na powierzchniach podłoży

14. Main forces of the adhesion of microscopic particles on base surfaces

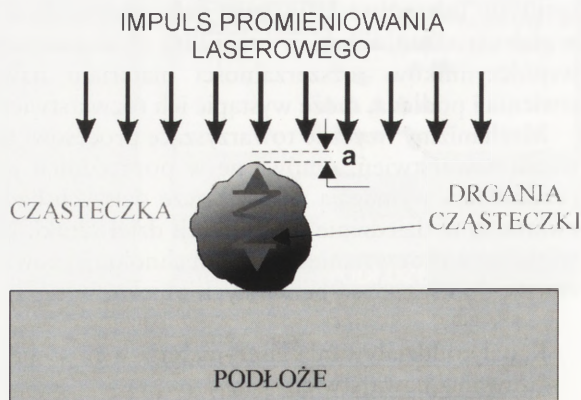
15. J. Marczak, *Odnawianie...*

16. A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka, W. Ziemlich, op. cit.

a) SILNA ABSORPCJA PODŁOŻA



b) SILNA ABSORPCJA CZĄSTECZKI



15. Ekstremalne przypadki usuwania „na sucho” mikrocząstek z podłoża

15. Extreme cases of a „dry” removal of micro-particles from substrate

Poniżej w sposób uproszczony zostanie wykazane, że siły adhezji są ogromne w porównaniu z siłami grawitacyjnymi.

Selektywne usuwanie mikrocząstek

Istnieje wiele nowoczesnych metod oraz technologii, w których wykorzystuje się w procesie czyszczenia promieniowanie laserowe, umożliwiające czyszczenie różnego rodzaju najdelikatniejszych powierzchni z ogromną precyzją.

W praktyce istnieją dwie metody usuwania z powierzchni cząstek o submikrometrowych rozmiarach. Obie metody polegają na nagrzewaniu laserem impulsowym samej powierzchni lub samej cząsteczki bez lub w obecności cienkiej warstewki cieczy. Te dwa rodzaje czyszczenia nazywają się odpowiednio: czyszczeniem suchym lub czyszczeniem mokrym („parowym”). Możliwa jest również dalsza klasyfikacja tych technik w zależności od tego, czy długość fali lasera jest bardzo silnie absorbowana przez podłoże, samą cząsteczkę lub warstewkę cieczy.

Czyszczenie suche — absorpcja promieniowania tylko przez podłoże

W czyszczeniu suchym można wyróżnić dwa skrajne przypadki. W pierwszym dobiera się długość fali, która ma być silnie absorbowana przez samo tylko podłoże. W drugim — promieniowanie laserowe jest silnie absorbowane przez samą cząsteczkę¹⁷. Oba przypadki zilustrowano na il. 15.

Cząsteczki o rozmiarach nawet 0,1 μm zostały usunięte z płaskich powierzchni płytek krzemowych, a nawet z bruzd i wyłobień za pomocą impulsowego lasera ekscimerowego.

Wyjaśnienie zjawiska odrywania cząsteczki nakierowane jest na gwałtowne rozszerzanie się powierzchni podłoża. Mimo że amplituda ekspansji podłoża może być bardzo mała, np. rzędu kilku nanometrów (1 nm=

= 10⁻⁹ m), w skali czasu ekspansja podłoża jest jednakże bardzo krótka, rzędu 10⁻⁸ s, co objawia się silnym jej przyśpieszeniem.

Aby w sposób ilościowy określić dowód tego przyśpieszenia, rozpatrzmy sytuację oświetlenia swobodnej powierzchni ciała stałego za pomocą jednorodnego (typu *top hat*) impulsu laserowego o napromienieniu *H* i czasie trwania *t_L*.

Przyrost temperatury ΔT w warstwie przypowierzchniowej można zapisać w przybliżeniu:

$$\Delta T = (1 - R) \frac{H}{\rho \cdot c_p \cdot \mu} \quad (8)$$

gdzie: *R* — współczynnik odbicia powierzchni; ρ — gęstość; *c_p* — ciepło właściwe; μ — głębokość dyfuzji termicznej w trakcie trwania impulsu laserowego.

Zakładając silną absorpcję optyczną podłoża, ekspansja „*a*” w kierunku normalnym do powierzchni, spowodowana przyrostem temperatury ΔT , jest dana wyrażeniem:

$$a = \alpha \cdot \mu \cdot \Delta T = (1 - R) \frac{H \cdot \alpha}{\rho \cdot c_p} \quad (9)$$

gdzie: α — współczynnik rozszerzalności cieplnej podłoża lub cząsteczki.

Powyższe wyrażenie zilustrujemy przykładem i podstawmy typowe wartości: np.

$$H = 1 \text{ J/cm}^2; \alpha = 10^{-6} \text{ K}^{-1}; q = 3 \text{ g/cm}^3; c_p = 0,4 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}}$$

Po oszacowaniu, z wyrażenia (9) otrzymamy, że „*a*” ~ 10⁻⁶ cm, która jest wielkością bardzo małą.

17. Tamże.

Jednak, jeśli ta rozszerzalność jest osiągana w czasie trwania impulsu laserowego $\tau_L = 10$ ns, to średnia prędkość V i przyspieszenie A są odpowiednio:

$$V \propto \frac{a}{\tau} = 10^2 \text{ cm/s} \quad (10)$$

$$A \propto \frac{a}{\tau^2} = 10^{10} \text{ cm/s}^2$$

Jak widać z przytoczonego przykładu, przyspieszenie jest około dziesięć milionów razy większe niż przyspieszenie ziemskie. Tak ogromne przyspieszenie powierzchni swobodnej odrywa, wyrzuca cząsteczki z podłoża.

Czyszczenie suche — absorpcja promieniowania tylko przez cząsteczkę

Ogromne przyspieszenie prowadzące do usuwania cząsteczek z powierzchni można również uzyskać w przypadku silnej absorpcji promieniowania przez samą cząsteczkę, przylegającą do podłoża¹⁸ stosunkowo przyjaznego dla promieniowania laserowego. Pod pojęciem „przyjazne podłoże” mamy na uwadze brak lub bardzo małą absorpcję promieniowania przez samo podłoże.

Podobnie jak poprzednio, próba wyjaśnienia tych obserwacji poprzez działanie sił wytworzonych w wyniku gwałtownej ekspansji termicznej cząsteczek jest taka sama.

Wytworzone siły, powstałe w wyniku rozszerzalności cieplnej cząsteczki, są wystarczająco duże, aby odłączyć cząsteczkę od podłoża. Sprawność tego procesu zależy od natężenia impulsu laserowego, czasu trwania impulsu i od współczynnika absorpcji cząsteczek, ale nie powinna zależeć bardziej od materiału podłoża.

Czyszczenie mokre

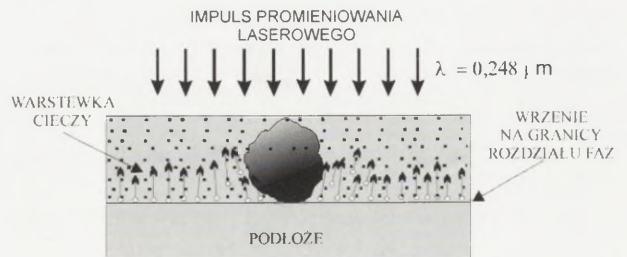
Czyszczenie laserem może być bardziej wydajne w wyniku wprowadzenia cieniutkiej warstewki cieczy, którą nakłada się na zabrudzoną powierzchnię tuż przed przybyciem impulsu promieniowania laserowego¹⁹. W szczególności tą cienką warstewką może być warstewka wody lub roztworu wodnego z innymi cieczami organicznymi lub nieorganicznymi. Szybka ablacja warstewki cieczy powoduje wytworzenie ogromnych krótkotrwałych sił, które mogą pokonać siły adhezji na granicy cząsteczka–podłoże, powodując odrywanie cząsteczek od podłoża.

Ablacja cieniutkiej warstewki cieczy może być spowodowana selektywnym nagraniem przez promieniowanie laserowe, np. nagrzanie tylko podłoża, nagrzanie tylko cieniutkiej warstewki cieczy oraz nagrzanie mieszane zarówno cząsteczki jak i warstewki cieczy.

Te różne techniki omówione są poniżej i przedstawione odpowiednio na il. 16, 17 i 18.

Czyszczenie mokre — silna absorpcja podłoża

Metodę tę opracowano i rozwinięto ze względu na najwyższą sprawność czyszczenia laserem dla różnych zanieczyszczeń i różnych podłoży. W tej technice używa się krótkiego impulsu laserowego, silnie absorbowanego przez powierzchnię podłoża pokrytego cieniutką warstewką odpowiedniej cieczy o grubości rzędu mikrometrów, wprowadzaną tuż przed oświetleniem jej impulsem laserowym.



16. Ekstremalne przypadki laserowego czyszczenia powierzchni „na mokro” — silna absorpcja podłoża

16. Extreme cases of “wet” laser cleaning of a surface — strong absorption of substrate

Dla krótkich długości fal i krótkich impulsów laserowych zasięg dyfuzji cieplnej w materiale, np. krzemie jest około 1 μm , a w wodzie około 0,1 μm . Oświetlenie płytki krzemowej pokrytej cieniutką warstewką wody powoduje bardzo sprawne nagrzewanie wody na granicy woda–podłoże. Wynikiem tego jest eksplozyjne odparowanie wody prowadzące do sprawnego usunięcia cząsteczek.

Wiele dowodów eksperymentalnych potwierdza, że czyszczenie laserem jest mniej efektywne dla μs impulsów laserowych i bardzo nieefektywne dla impulsów laserowych rzędu ms i podobnych, pozostałych parametrów lasera (długość fali, napromienienie itp.) w porównaniu z 10 ns impulsem laserowym.

Czyszczenie mokre — silna absorpcja w warstewce cieczy

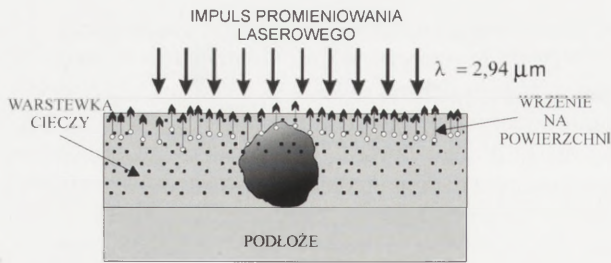
Dla tego przypadku uzyskuje się niższą wydajność czyszczenia w obecności cieniutkiej warstewki cieczy, jeśli absorpcja użytej długości fali jest najsilniejsza w warstewce cieczy. Dowodzą tego eksperymenty, ponieważ szczytową temperaturę uzyskuje się na samej powierzchni cieczy, a nie na granicy ciecz–podłoże.

Przykładem może być użycie lasera Er: YAG z Q-modulacją o czasie trwania impulsu 10 ns, oświetlającego płytkę Si o grubości 1 μm , na której znajdowały się cząsteczki Au o średnicy 0,2 μm pokryte warstewką cieczy o grubości 1 μm .

Woda bardzo silnie absorbuje tę długość fali (współczynnik absorpcji dla $\lambda = 2,94$ μm wynosi $\alpha = 12,700$ cm^{-1}), stąd głębokość penetracji wody wy-

18. Tamże.

19. D. Bauerle, op. cit.; R. Srinivasan, op. cit.; N. Itoh, op. cit.



17. Ekstremalne przypadki laserowego czyszczenia powierzchni „na mokro” — silna absorpcja w warstewce cieczy

17. Extreme cases of a “wet” laser cleaning of a surface — strong absorption in liquid stratum

nosi ok. $0,8 \mu\text{m}$, podczas gdy Si słabo absorbuje falę o długości $\lambda = 2,94 \mu\text{m}$.

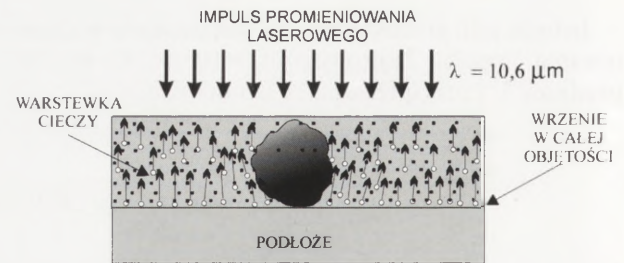
Jak wykazano eksperymentalnie, silna absorpcja promieniowania w warstewce cieczy nie powoduje tak dobrych efektów czyszczenia jak silna absorpcja w podłożu.

Czyszczenie mokre — częściowa absorpcja podłoża i warstwy cieczy

Czyszczenie laserem przeprowadza się również, gdy długość fali lasera absorbowana jest zarówno przez warstwę cieczy, jak i przez podłożę. Sytuację taką przedstawia się na il. 18.

W eksperymencie wykorzystano impulsowy laser CO_2 , oświetlający płytkę Si pokrytą warstwą wody²⁰. Technika ta umożliwiła usunięcie cząsteczek aluminium z krzemowego podłoża.

Głębokość absorpcji lasera CO_2 o długości fali $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ dla wody jest ok. $20 \mu\text{m}$. Jeśli warstewka wody ma grubość kilku μm , to tylko część impulsu lasera zostanie zaabsorbowana przez wodę i energia rozłoży się w całej masie wody. Stąd też wymagana jest dużo większa energia lasera, aby zainicjować odparowanie, a jej absorpcja nie musi wystąpić na styku ciecz–podłożę, gdzie cząsteczki przytrzymywane są ogromnymi siłami adhezji. Jest to jednakże mniej sprawna technika w porównaniu z techniką polegającą na silnej absorpcji na granicy ciecz–podłożę.



18. Eksperymentalne przypadki laserowego czyszczenia powierzchni „na mokro” — częściowa absorpcja podłoża i warstwy cieczy

18. Extreme cases of a “wet” laser cleaning of a surface — partial absorption of substrate and liquid stratum

Zastosowanie cieniutkiej warstewki cieczy, „wstrzykniętej” tuż przed impulsem laserowym podczas usuwania nawarstwień z obiektów zabytkowych, znacznie usprawnia proces.

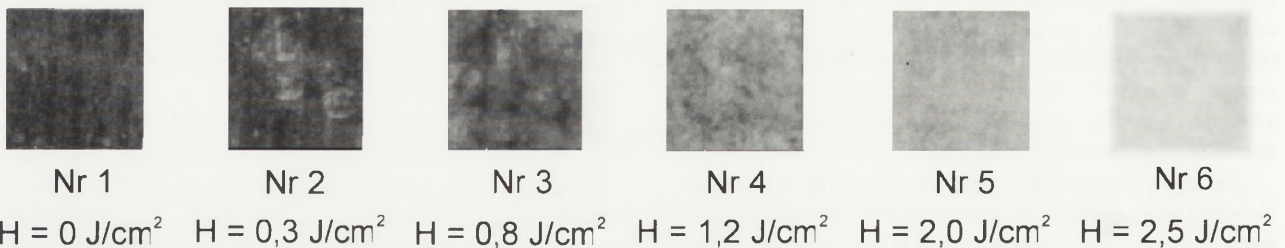
Szybkość procesu ablacji laserowej

W trakcie oddziaływania krótkich impulsów laserowych z ośrodkiem, powyżej progowej wartości napromienienia, następuje usuwanie warstwy materiału z powierzchni. Szybkość procesu ablacji definiowana jest grubością „z” zdjętej warstwy materiału przypadającej na jeden impuls laserowy i wyrażana zwykle w $\mu\text{m}/\text{impuls}$. Szybkość ta rozciąga się od $0,1 \mu\text{m}/\text{impuls}$ do kilku lub nawet kilkudziesięciu $\mu\text{m}/\text{impuls}$. Szybkościom tym mogą odpowiadać wartości napromienienia powierzchni od $0,01 \text{ J}/\text{cm}^2$ do kilku lub kilkunastu J/cm^2 .

Na il. 19 przedstawiono wpływ wartości napromienienia powierzchni piaskowca na jego „zabarwienie” — czyli na grubość pozostawionej patyny.

Oczywiście mogą istnieć i inne definicje szybkości procesu ablacji wyrażanej np. w ubytku masy na impuls, zapisywanej w $\mu\text{g}/\text{impuls}$.

Ilustracja 20 ukazuje charakterystyczną krzywą szybkości ablacji w funkcji napromienienia, podczas usuwania nawarstwienia z płyty przedprogowej²¹ wykonanej z piaskowca, laserem Nd: YAG z Q–modulac-

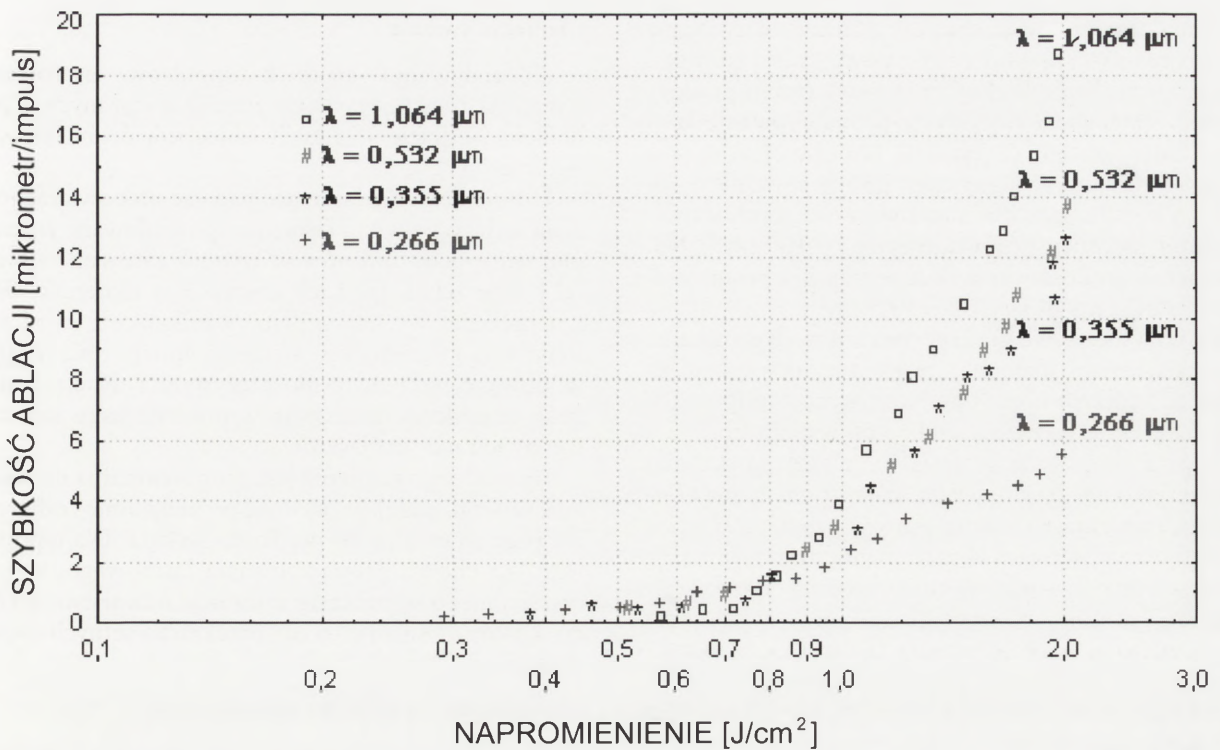


19. Kolejne etapy czyszczenia piaskowca w zależności od wartości napromienienia

19. Successive stages of cleaning sandstone depending on the value of radiation

20. N. Itoh, op. cit.

21. T. Korzeniowski, J. Marczak, (w:) *Studenci o konserwacji*, t. 2: *Materiały II Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej Studentów Konserwacji Zabytków*, Toruń 2000.



20. Szybkość procesu ablacji czarnego nawarstwienia z wybranego elementu dekoracyjnego wykonanego z piaskowca w funkcji wartości napromienienia dla czterech długości fal promieniowania laserowego

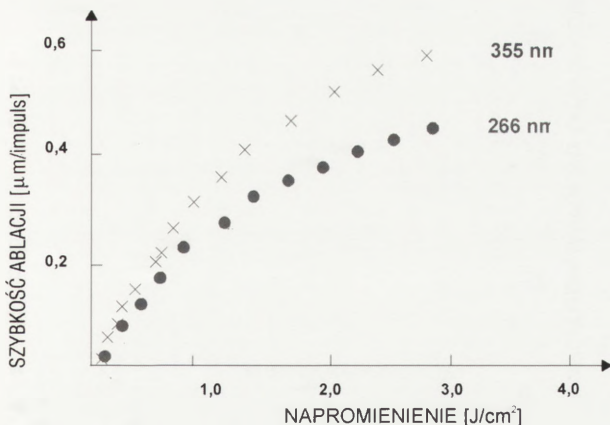
20. Rate of the ablation of black build-up in a select decorative element made of sandstone in the function of radiation value for four lengths of laser radiation waves

ją dla czterech długości emitowanych fal (czterech harmonicznych). Na il. 21 z kolei przedstawiono szybkość ablacji poliocetanu winylu oświetlanego trzecią i czwartą harmoniczną powyższego lasera.

W większości danych eksperymentalnych szybkości ablacji prezentowane na wykresach są wielkościami średnimi, otrzymanymi przez podzielenie całkowitej

grubości warstwy uległej ablacji przez liczbę impulsów laserowych.

Grubość usuwanej warstwy zależy od energii kwantów i natężenia napromienienia, głębokości penetracji ciepła i współczynnika absorpcji optycznej promieniowania, naprężeń wewnętrznych materiału itp. Głębokość penetracji cieplnej zależy od współczynnika przewodzenia temperatury danego materiału i czasu trwania oraz kształtu impulsu laserowego. Z kolei głębokość penetracji optycznej zależy od współczynnika absorpcji i tym samym od długości fali promieniowania laserowego. Grubość usuwanej warstwy materiału zależy również od częstotliwości i liczby impulsów deponowanych na danej powierzchni.



21. Szybkość procesu ablacji poliocetanu winylu w funkcji wartości napromienienia dla dwóch długości fal promieniowania laserowego

21. Rate of the ablation of polyvinyl acetate in the function of radiation value for two lengths of laser radiation waves

Inne zjawiska towarzyszące ablacji laserowej

Oddziaływanie promieniowania laserowego z materią prowadzi do pewnego rodzaju jej modelowania (powierzchni lub objętości). Takie efekty zostały zademonstrowane dla wielu materiałów i doprowadziły nawet do powstania nowej dziedziny naukowej i przemysłowej, jaką jest niewątpliwie laserowa obróbka materiałów²².

Dla wielu materiałów, a zwłaszcza tych, z których wykonane są dzieła sztuki i zalegające na nich nawar-

22. J. F. Ready (ed.), *Laser in Modern Industry*, Society of Manufacturing Engineering, Michigan 1979.

stwienia, istnieje dość istotne ograniczenie związane z ewentualnym uszkodzeniem powierzchni podłoża. Takie ograniczenie uszkodzenia powierzchni podłoża można osiągnąć wykorzystując promieniowanie laserowe z obszaru optycznego UV. Ten sam efekt można osiągnąć również wykorzystując promieniowanie z obszaru VIS i IR, lecz dla materiałów mających współczynniki absorpcji promieniowania $\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Np. dla metali grubość warstwy absorpcji dla promieniowania z obszaru IR jest $10^{-6} \text{--} 10^{-8} \text{ cm}^{23}$.

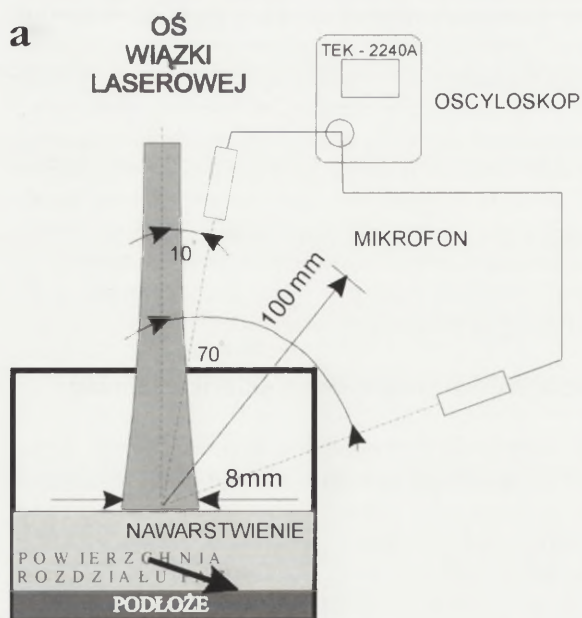
Ze wszystkich badań eksperymentalnych wynika, że nawarstwienia i materiały pierwotne, oświetlane za pomocą krótkich impulsów laserowych o odpowiednim natężeniu, wykazują wiele cech wspólnych.

Powierzchnie tych materiałów ulegają procesowi ablacji tylko wtedy, jeśli wielkość napromienienia H — w J/cm^2 , przekracza pewną wartość progową H_{pr} .

Stąd też z obserwacji eksperymentalnych wynika, że proces oddziaływania promieniowania laserowego z materiałem możemy również klasyfikować w zależności od wartości napromienienia H ośrodka, a mianowicie — czy ta wartość jest poniżej progu: $H < H_{pr}$, w pobliżu wartości progowej $H \approx H_{pr}$, czy też powyżej $H > H_{pr}$ progu ablacji.

W tym miejscu należy dodać, że proces ablacji laserowej może być przeprowadzany w próżni, w atmosferze gazu obojętnego lub w powietrzu pod ciśnieniem atmosferycznym, a z takim w praktyce konserwatorskiej mamy najczęściej do czynienia.

Dla każdej z tych wartości następuje inny mechanizm usuwania nawarstwień, omówiony wcześniej.



22. Schemat pomiarowy (a) i zmiana amplitudy impulsu akustycznego w funkcji ilości impulsów laserowych (b)

22. Measurement scheme (a) and change of acoustic impulse amplitude in the function of the number of laser impulses (b)

Ciśnienie światła

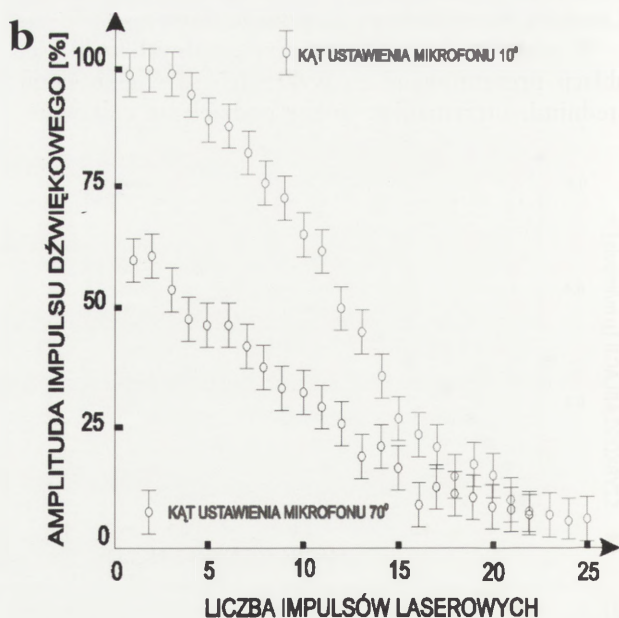
Oddziaływaniu krótkich impulsów laserowych z materiałem towarzyszy wiele zjawisk związanych z padaniem i odbiciem, a także absorpcją promieniowania laserowego.

Promieniowanie laserowe padające na powierzchnię ciała stałego wywiera ciśnienie spowodowane zmianą momentu pędu fotonów w wyniku zarówno odbicia od powierzchni, jak i ich absorpcji w materiale. Siły i naprężenia w ciele stałym, wynikające z ciśnienia światła, są kilka rzędów wielkości mniejsze niż te spowodowane efektami termosprężystymi i ablacją. Pomija się je podczas oszacowań w procesie usuwania nawarstwień metodą laserową.

Wartość tego ciśnienia jest proporcjonalna do wielkości energii padającej na daną powierzchnię i odwrotnie proporcjonalna do prędkości światła. Dla typowej wartości energii promieniowania laserowego, wykorzystywanego w procesie usuwania nawarstwień rzędu 1 J/cm^2 , ciśnienie to nie przekracza setnych części atmosfery.

Formowanie się impulsu akustycznego

Absorpcja promieniowania laserowego, a następnie grzanie i ekspansja ciepła z powierzchni, prowadzi do gwałtownej ekspansji i kompresji molekuł powietrza nad powierzchnią obiektu. Cząsteczki materii usuwane są z prędkościami rzędu 100 m/s na tyle gwałtownie, że generują falę akustyczną w powietrzu nad napromieniowywanym obszarem, która słyszalna jest jak dźwięk podobny do trzaśnięcia z bicia²⁴.



23. F. W. Dabby, U. C. Peak, op. cit.

24. P. Boquillon, R. Oltra, op. cit.

Na il. 22 przedstawiono odpowiednio schemat pomiarowy i zmianę amplitudy impulsu akustycznego w funkcji liczby impulsów laserowych. Impuls akustyczny osiąga największą amplitudę, jeśli czarne nawarstwienie absorbuje silnie promieniowanie laserowe. W miarę padania kolejnych impulsów w to samo miejsce, nawarstwienie jest stopniowo usuwane i następuje zmniejszanie się wielkości amplitudy impulsu akustycznego.

Zalety i wady laserowego czyszczenia powierzchni

Technika laserowa stosowana w czyszczeniu wartościowych i delikatnych obiektów jest nieporównywalna z metodami tradycyjnymi.

Metoda laserowa jest:

1. **Bezkontaktowa:** energię dostarcza się w postaci energii świetlnej. Oznacza to brak kontaktu z czyszczonym obiektem, umożliwiając tym samym wykonywanie procesu czyszczenia na najbardziej delikatnych i kruchych powierzchniach.

2. **Selektywna:** promieniowanie laserowe jest promieniowaniem o wysokim stopniu monochromatyczności — czystości barwy. Wybierając długość fali, która absorbowana jest silnie przez brud, ale bardzo słabo przez znajdującą się pod brudem powierzchnię, możemy oczyścić ją w sposób selektywny, tzn. usuwać warstwy brudu bez usuwania jakiegokolwiek materiału z powierzchni obiektu.

3. **Lokalna:** laser czyści tylko w tym miejscu, na które skierowana jest wiązka laserowa. Konserwator może zapewnić wiązkę promieniowania o zmiennym rozmiarze (średnicy), rozciągającym się od setnych części milimetra do kilku centymetrów. Laser jako narzędzie może być użyty zarówno do skrajnie precyzyjnych prac czyszczenia, jak i do prac na dużą skalę.

4. **Bezpośrednio kontrolowana:** akcja czyszczenia zatrzymuje się w sposób samoistny i natychmiastowy. Konserwator może również zatrzymać proces czyszczenia w dowolnym momencie i ponownie wrócić do czyszczonego uprzednio miejsca na obiekcie.

5. **O natychmiastowym sprzężeniu zwrotnym:** stan powierzchni może być w sposób ciągły monitorowany przez konserwatora w trakcie czyszczenia. Umożliwia to podjęcie decyzji dużo wcześniej, zmniejszając tym samym ryzyko nieodwracalnego uszkodzenia obiektu.

6. **Przyjazna dla środowiska:** czyszczenie laserem nie wytwarza ogromnych ilości zbędnego materiału. Jedyłą wytworzoną stratą jest usunięty materiał z obiektu i stosunkowo prosto może być zebrany przy użyciu systemów zasysających. Metoda laserowa nie wymaga stosowania niebezpiecznych chemikaliów lub innych żrących rozpuszczalników. Używa się natomiast ubrania ochronnego, okularów i maseczek przeciwpyłowych.

Z tych powodów czyszczenie laserowe zostało uznane, zaakceptowane i stanowi ważną technikę kon-

serwatorską, oferującą kontrolę i precyzję niedostępną uprzednio dla konserwatorów.

Bezpieczeństwo pracy

Powiększający się wciąż obszar zastosowania laserów narzuca wymagania dotyczące bezpieczeństwa pracy z nimi, jak również tworzenia alternatywnych, nowych źródeł promieniowania, generujących bezpieczne dla oka długości fal. Stąd też niezmiernie ważnym zagadnieniem jest zapoznanie użytkowników obcujących z laserami o potencjalnym zagrożeniu, jakie może powodować promieniowanie laserowe. Podstawowe niebezpieczeństwo przy pracy z laserem dotyczy zagrożenia ze strony samego promieniowania laserowego: uszkodzenia oczu i doznania poparzeń skóry oraz zatrucia substancjami toksycznymi używanymi w niektórych laserach, a także możliwości porażenia elektrycznego.

Czyszczenie laserowe jest nową techniką, dlatego zasady bezpieczeństwa są bardzo ogólne.

Przepisy bezpieczeństwa pracy z promieniowaniem laserowym zostały po raz pierwszy określone przez Polską Normę PN-91/T-06700 pt. *Bezpieczeństwo przy promieniowaniu emitowanym przez urządzenia laserowe. Klasyfikacja sprzętu. Wymagania i wytyczne dla użytkownika*, która była pierwszym tłumaczeniem międzynarodowej normy IEC 825, przyjętej przez większość krajów europejskich oraz USA, Japonię, Australię i inne państwa. W normie podane są m.in.: zagrożenia powodowane przez promieniowanie laserowe, podział laserów i urządzeń laserowych na klasy pod względem zagrożeń oraz działania i środki zapewnijące bezpieczną pracę z laserami.

Od 24 II 2000 r. obowiązuje nowa Polska Norma PN-EN 60825-1 pt. *Klasyfikacja sprzętu, wymagania i przewodnik użytkownika*.

Generalnie zagrożenia wynikające z użytkowania laserów wiążą się z czterema podstawowymi niebezpieczeństwami:

1. promieniowaniem laserowym działającym na:
 - oko;
 - skórę (tkankę);
2. porażeniem napięciowo-prądowym;
3. porażeniem chemicznym (jeśli wykorzystywane są lasery chemiczne);
4. innymi niebezpieczeństwami, w tym:
 - zjawiskiem promieniowania odbitego;
 - wpływem na organizm cząstek i gazów powstających w czasie czyszczenia;
 - nadmiernym hałasem;
 - kriogenicznym chłodzeniem;
 - generacją promieniowania x (gdy zasilanie wymaga napięcia powyżej 15kV, np. lasery ekscimerowe);
 - eksplozją;
 - pożarem.

Dla bezpiecznego przebiegu pracy formułuje się odpowiednie zasady, standardy i planuje pomiary kontrolne, mając na uwadze fakt, iż niebezpieczeństwo wynikające z wpływu wiązki laserowej można znacznie ograniczyć, m.in. dzięki ochronie oczu pracowników obsługi i wprowadzeniu blokad.

Szczególnie niszcząca natura promieniowania lasera Nd: YAG dla wzroku i dążenie do uzyskiwania dużej mocy laserów do czyszczenia dużych struktur wymagają znacznej uwagi ze względu na promieniowanie rozproszone, nieużyteczne.

Efektywną kontrolę usuwanego nawarstwienia osiąga się przez użycie tradycyjnych układów usuwania cząsteczek kurzu i gazów. Wspomniane wyżej zabezpieczenia generalnie są wystarczające, jednakże doświadczenie z innych obszarów laserowej obróbki powierzchni pokazało, że w szczególnych przypadkach czyszczenia laserowego dla niektórych typów materiałów potrzebne są dodatkowe informacje.

Laser Nd: YAG emituje promieniowanie o długości fali, która jest absorbowana przez wodę, materiały organiczne, nieorganiczne i większość metali (stąd wykorzystanie w czyszczeniu laserowym). Ta zaabsorbowana energia jest zamieniana w oscylację cząsteczek, co powoduje rozerwanie wiązań. Powstająca wysokotemperaturowa „plazma” zawiera związki o dużej energii, co prowadzi do złożonych reakcji, w wyniku których powstają chemiczne dwuprodukty (ponadto większość nieaktywnych tlenków powstających w czasie obróbki materiałów w obecności tlenu). Skład tych chemicznych dwuproduktów zależy od typu materiału obrabianego i parametrów obróbki laserowej. Ponadto powstaje aerozol cząstek odrywanych z obrabianej powierzchni. Potencjalne niebezpieczeństwo wiąże się z powstawaniem cząstek czy gazów i ich skroplin lub kombinacji obu.

Podsumowanie

Wykorzystanie promieniowania laserowego w renowacji (oczyszczaniu z nawarstwień) dzieł sztuki i dekoracji w architekturze jest stosunkowo nowe²⁵. Jest to technika, która musi spełniać szczególne wymagania ze względu na bardzo wysoką wrażliwość (czułość) warstwy, np. malarskiej i wiążącego ją ośrodka, na światło, wymagająca dobrej znajomości użytego materiału oraz parametrów wiązki laserowej. Ponadto przy czyszczeniu laserem wymaga się zastosowania technik umożliwiających analizę obszaru i czyszczonej warstwy malarskiej, w oparciu o technikę laserowo-optyczną jako narzędzia do diagnostyki poddanych konserwacji dzieł sztuki. Takie techniki mogą być wprowadzone *in situ* i są bardzo istotne w konserwacji i restauracji dzieł sztuki, np. obrazów, ponieważ dostar-

czają ważnych informacji dotyczących fizycznych i chemicznych właściwości użytych materiałów w danym obiekcie lub w danym miejscu na warstwie malarskiej. Laserowe techniki analityczne również mogą być użyte do bieżącego monitorowania procesu czyszczenia, aby zabezpieczyć się przed potencjalnym uszkodzeniem czyszczonej powierzchni.

W kluczowych obszarach związanych z użyciem laserów w konserwacji dzieł sztuki prowadzone badania związane są z ogromnym rozszerzeniem granic interdyscyplinarnych dziedzin naukowych.

Zasadniczo istnieje pięć głównych rodzajów zastosowań laserów w konserwacji, które chociaż powiązane ze sobą, wykorzystują całkowicie różne techniki i typy laserów. Te rodzaje zastosowań laserów to:

- 1 — zastosowanie w czyszczeniu powierzchni i usuwaniu nawarstwień;
- 2 — analiza nawarstwień, pigmentów i ośrodka-podłoża;
- 3 — techniki obrazowania powierzchni i próbek badanych warstw;
- 4 — zastosowanie do badań autentyczności;
- 5 — diagnostyka powierzchni lub defektów infrastruktury.

Czyszczenie jest ważne w utrzymaniu estetycznych aspektów dzieł sztuki i wydłużeniu ich żywotności przez usuwanie uszkodzeń, zanieczyszczonych nawarstwień (organicznych i nieorganicznych) z powierzchni lub z materiału podłoża.

Na podstawie literatury i prac własnych stwierdzam, że czyszczenie powierzchni laserem przyniosło wspaniałe efekty. Analizy składu np. pigmentów i ośrodka dostarczają informacji na temat pochodzenia i autentyczności, np. malowideł, i mogą być również zastosowane do kontroli procedury czyszczenia i zabezpieczenia w celu uniknięcia uszkodzenia.

Techniki laserowej spektroskopii wykorzystywane do bezdestrukcyjnych badań są obecnie najdoskonalsze.

Techniki obrazowania mogą przynieść podobne rezultaty przez kombinację współczesnych technik detekcji za pomocą zaawansowanego *software'u* lub kolorowej analizy, a w przypadku przemalowań mogą służyć do obserwowania struktury podłoża.

Użycie lasera zamiast konwencjonalnych źródeł światła może w sposób istotny zwiększyć nie tylko jakość, ale i liczbę otrzymywanych informacji.

W końcu, badania interferometryczne z zastosowaniem lasera mogą odsłonić istnienie naprężeń, odłameń, odspojień i innych defektów, a ponadto mogą być wykorzystane do przewidzenia przyszłego zachowania się tych defektów.

Tradycyjne metody czyszczenia powierzchni dzieł sztuki opierają się na technikach mechanicznych lub

25. A. L. Schawlow, op. cit.; A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka, W. Ziemlich, op. cit.; G. Schweitzer, L. Werner, op. cit.; K. Liu, E. Garmire, op. cit.; A. Tsunemi i in., op. cit.

chemicznych, wybieranych zwykle przez indywidualnego konserwatora. Te techniki konserwacji (mechaniczne i chemiczne) są bardzo trudne do kontrolowania. Prace konserwatorskie przeprowadzane są często na bardzo delikatnych, jak również bardzo skomplikowanych formach dzieł sztuki, wymagają więc rozszerzonych ekspertyz w celu osiągnięcia oczekiwanego optymalnego rezultatu. Dla przykładu, w konserwacji malarstwa odczynniki chemiczne mogą penetrować dzieło i powodować nie dające się odwrócić uszkodzenia pigmentów i ośrodka, a użycie metod mechanicznych może prowadzić do nieumyślnego usunięcia materiału malarskiego lub zniszczenia płótna.

Oddziaływanie promieniowania laserowego na powierzchnię ciała stałego jest procesem skomplikowanym. Istnieje wiele efektów wywołanych absorpcją promieniowania laserowego. Zjawiska te zależą generalnie od chemicznych i fizycznych właściwości powierzchni, jak również od parametrów samej wiązki laserowej.

Ablacja fototermiczna jest procesem dominującym w laserowym czyszczeniu dla podczerwonych długości fal, ablacja fotochemiczna jest procesem dominującym dla długości fal z obszaru UV. Może również zajść przypadek ablacji w wyniku kombinacji obu, a mianowicie ablacji fototermicznej i fotochemicznej, które występują dla długości fal zawartych w środkowym przedziale, między UV a IR.

Na podstawie licznych prac eksperymentalnych, w tym i własnych, związanych z laserowo indukowaną ablacją różnych materiałów, można stwierdzić, że wszystkie one wykazują liczne wspólne cechy dla zupełnie różnych ośrodków.

— Zasadniczą ablację obserwuje się tylko powyżej pewnej progowej wartości napromienienia, H_{prog} .

- Poniżej tego progu dla $H < H_{prog}$ można obserwować dla tych samych materiałów zmiany w morfologii powierzchni, generację defektów i usuwanie indywidualnych składników materiału.
 - Radiacyjnie indukowane defekty (zrywanie wiązań, centra barwne itd.) zwiększają absorpcję w oświetlanym obszarze dla kolejnych impulsów laserowych. W konsekwencji próg napromienienia dla wieloimpulsowej ablacji może być dużo niższy od progu ablacji dla pojedynczego impulsu: $H_{prog}(wielu\ impuls.) < H_{prog}(poj.\ impuls.)$. Tego typu efekt obserwuje się np. dla izolatorów nieorganicznych i w polimerach organicznych o średnich współczynnikach absorpcji.
 - Szybkość ablacji z_A [$\mu\text{m}/\text{impuls}$] definiuje się jako grubość usuniętej warstwy przypadającej na jeden impuls laserowy i jest ona związana z wartością napromienienia materiału i głębokością penetracji optycznej promieniowania — odwrotnością współczynnika optycznej absorpcji $z_A = 1/a$.
 - Wartość napromienienia progowego H_{prog} zmniejsza się wraz ze wzrostem współczynnika absorpcji ośrodka.
 - Dla ustalonej długości fali promieniowania, wartości napromienienia i rodzaju materiału, szybkość ablacji zależy od czasu trwania i kształtu impulsu laserowego.
 - Stopień i zasięg uszkodzeń materiału wokół strefy ablacji zmniejsza się wraz ze wzrostem natężenia absorpcji i zmniejszania czasu trwania impulsu.
- Dzięki swojej złożoności, technologia laserowa umożliwia różnorodne jej zastosowanie w bardzo skomplikowanych i precyzyjnych przypadkach usuwania nawarstwień, a nawet pojedynczych cząsteczek o mikrometrowych rozmiarach.

The Use of Laser Ablation in the Removal of Secondary Build-up from the Surface of Art Works and Monuments of Architecture

The article discusses problems associated with the use of laser ablation in the removal of secondary build-up from the surface of works of art and monuments of architecture as well as the removal of micro-particles from the surface of industrial elements.

The prime problem connected with mechanical methods of cleaning is the erosion of the original surface located immediately underneath the build-up, which sometimes causes irrecoverable losses and gaps in the details (e.g. reliefs, traces of the instruments used by the sculptor, or traces of polychromy).

For several years now, the laser method has been successfully applied for the removal of secondary build-up, also in Poland, by resorting to laser impulse radiation. A laser impulse with suitable energy (power) density is capable of removing, for instance, black crusts from assorted surfaces without damaging the base, which at times can be more fragile and delicate than the build-up itself.

The main purpose of the article is to acquaint the reader with a new technology of removing build-up with the assistance of laser impulse radiation. The author discusses physical mechanisms leading to the removal of particles and build-up from the surfaces of assorted material in the course of the impact of long (100–1000) μs and short (5–100) ns laser impulses.

The article also considers other effects accompanying the process of ablation, and presents select research results.

The summary mentions joint features linked with the laser ablation of different material and the assets and faults of the application of laser technique in conservation; it also presents the basic principles of safety while working with laser equipment.

Finally, the author proposes general conclusions associated with the removal of build-up with the help of laser radiation.