

BORIS T. KATAVIĆ¹
SLAVICA S. RISTIĆ¹
SUZANA R.
POLIĆ-RADOVANOVIĆ²
ZORAN N. NIKOLIĆ¹
MIRJANA A. PUHARIĆ¹
MARINA M. KUTIN¹

¹Institut Goša, Beograd
²Centralni institut za konzervaciju,
Beograd

NAUČNI RAD

UDK 621.378.826:539.194:546.56/62

DOI: 10.2298/HEMIND100325042K

ANALIZA PRAGA OŠTEĆENJA BAKRA I ALUMINIJUMA U INTERAKCIJI SA RUBINSKIM LASEROM

U radu su prikazani rezultati delovanja laserske svetlosti, talasne dužine $\lambda = 694,3$ nm (rubinski laser, Q-switch mod), na uzorke od bakra i aluminijuma. Cilj ispitivanja je bio da se odrede maksimalne gustine energije laserskog snopa koje mogu da se koriste u dijagnostičke svrhe (interferometrijska snimanja, lasersko skeniranje, itd), kao i u uklanjanju depozita, a da pri tome snop ne stupa u interakciju sa osnovnim materijalom. Odabrani uzorci od bakra i aluminijuma bili su dugi niz godina izloženi atmosferskim uticajima. Rezultati delovanja laserske svetlosti ispitivani su skenirajućim elektronskim mikroskopom. Istraživanja su pokazala da je bezbedna granica gustine energije rubinskog lasera za dijagnostičke metode za oba metalna uzorka do 20×10^3 J/m².

Dijagnostika stanja složenih, savremenih industrijskih postrojenja, kao i predmeta industrijske i kulturne baštine u kojima su ugrađeni bakar i aluminijum, interdisciplinarna je aktivnost koja se temelji na primeni novih tehnologija i metoda. Nedestruktivne metode ispitivanja su dominantne u dijagnostikovanju. Laserske metode otvaraju široke mogućnosti istraživanja u ovoj oblasti [1–12]. Sistemi za dijagnostiku i monitoring, bazirani na laserskoj tehnici, mogu da vrše različite tipove merenja: interferometrijska (klasične i holografске), Moiré interferometrijska, 3D skeniranje, spektroskopska itd. [1–3]. Danas se u svetu koriste modularni sistemi otvorene arhitekture, koji počivaju na najnovijim tehnologijama s ciljem obezbeđenja kompletne dijagnostike.

Laseri sa različitom talasnom dužinom, osim u dijagnostici, imaju široku primenu u obradi metala [1–8], u oblasti zaštite i konzervacije metalnih predmeta industrijske i kulturne baštine [9–12], itd. U procesu dijagnostike, površina metalnih predmeta je izložena delovanju laserske svetlosti. U svetskoj literaturi se mogu naći brojni podaci o delovanju laserske svetlosti na različite materijale [1–8]. Pojava interakcije laserske svetlosti i metala je veoma složena pojava koja zavisi od više faktora i može da uzrokuje oštećenja na površini predmeta.

Koeficijent refleksije metalnih predmeta se menja od 70 do 95%, u zavisnosti od kvaliteta površinske obrade, sedimenata i talasne dužine laserske svetlosti. Pored toga što je koeficijent refleksije svetlosti od metalnih površina u vidljivom delu spektra visok, moguće je da se tokom primene dijagnostičkih laserskih metoda stvore uslovi interakcije sa površinom i dođe do oštećenja različite prirode.

Dijagnostika stanja savremenih postrojenja i predmeta industrijske i kulturne baštine vrši se divergentnim snopom svetlosti, koji ima homogenu gustinu energije ispod praga oštećenja. Međutim, kada se ispituju površine složene geometrije (sa izraženim lokalnim, konkavnim segmentima površine) može da dođe do neželjenog fokusiranja laserske svetlosti i naglog povećanja gustine energije iznad praga oštećenja. Rubinski laser ima široku primenu u interferometrijskim tehnikama i sa tog aspekta je veoma interesantno da se izvrše detaljne analize delovanja svetlosti ovog lasera na metalne predmete. Karakteristike svetlosti rubinskog lasera su takve da ga kvalifikuju za primenu u dijagnostičke svrhe. Efekti delovanja laserske svetlosti koji se odnose na odstranjivanje depozita sa površine uzorka su takođe razmatrani, ali isti su u drugom planu. Poznato je da se laseri drugih talasnih dužina koriste u tu svrhu.

U ovom radu su prikazani rezultati eksperimentalnih ispitivanja interakcije svetlosti rubinskog lasera i uzoraka izrađenih od bakra i aluminijuma. Određena je gustina energije laserske svetlosti talasne dužine $\lambda = 694,3$ nm, koja može bezbedno da se koristi u laserskim, dijagnostičkim metodama. Izvršena je i analiza efekata koji su značajni kada je rubinski laser na raspolaganju za otklanjanje sedimenata sa malih površina uzorka navedenih metala. Rezultati delovanja laserske svetlosti su ispitivani skenirajućim elektronskim mikroskopom.

EKSPERIMENTI

Rubinski laser korišćen u eksperimentu radio je u TEM₀₀ modu, u režimu Q prekidanja. Dužina impulsa je bila $t = 30$ ns. Talasna dužina laserske svetlosti bila je $\lambda = 694,3$ nm. Koherentna dužina je $L_c = 1$ m. Prečnik izlaznog snopa svetlosti je bio $2R = 16 \times 10^{-3}$ m, a površina $S = 2,01 \times 10^{-4}$ m². Izlazna energija, $E = 1$ J i snop ima Gausovu raspodelu. Gustina izlazne energije je $D_E = 5,00 \times 10^3$ J/m². Laser se koristio u monoimpulsnom režimu rada.

Autor za prepisku: S.S. Ristić, Institut Goša, Milana Rakića 35, Beograd.

E-pošta: slavica.ristic@institutgosa.rs

Rad primljen: 25. mart 2010.

Rad prihvaćen: 28. jun 2010.

Delovanje laserske svetlosti na površini uzorka se odvijao u atmosferskim uslovima. Žižna daljina sočiva za fokusiranja laserske svetlosti je bila $f = 0,1$ m. Površina ispitivanog uzorka je bila postavljena pod pravim uglom u odnosu na pravac propagacije snopa lasera. Promenom udaljenosti površine uzorka u odnosu na sočivo menjala se gustina energije kojom se delovalo.

Metalni predmeti koji su izlagani delovanju rubinskog lasera su pločastog oblika sa tankim slojem depozita. Na slici 1a je prikazana površina bakarnog predmeta sa četiri zone interakcije, a na slici 1b deo površine predmeta od aluminijuma nakon nanošenja tankog filma od zlata za potrebe mikroskopskih ispitivanja.

U tabeli 1 su prikazani parametri laserskog snopa i zona interakcije za bakar i aluminijum, čije su gustine uporedive, odnosno veoma bliske.

Rezultati delovanja laserske svetlosti na izabrane uzorke ispitani su na JEOL JSM-6610LV skenirajućem elektronskom mikroskopu (SEM) povezanom sa INCA350 EDX jedinicom. Za ubrzanje elektrona je izabran napon od 20 kV. Hemijska analiza sastava zone delovanja laserske svetlosti je izvršena EDAX-om.

Površine interakcije pre SEM analize su jonskim naparavanjem prevučene tankim slojem zlata debljine 20 nm i gustine $19,32 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$, s ciljem povećanja elektroprovodljivosti, odnosno, postizanja kvalitetnije slike strukture.

REZULTATI I DISKUSIJA

Interakcija laserskog snopa sa materijalima je veoma složena pojava, koja zavisi od više faktora. Interakcija je nelinearni proces, koji se sastoji od optičke, fototermalne, fotoakustične i fotomehaničke pojave, koje zavise od parametara laserskog snopa i materijala. Gustina energije laserskog snopa, vreme delovanja,

odnosno dužine impulsa, talasna dužina, oblik snopa i raspodela energije unutar snopa su parametri vezani za laser. Koeficijenti refleksije i apsorpcije, oblik površine, homogenost, temperaturni koeficijent, tačke topljenja i isparenja su parametri vezani za ispitivani predmet.

Makroskopska (vizuelna) analiza ispitivanih metalnih uzoraka pokazuje da su primenjene gustine energije laserske svetlosti tokom interakcije izazvale manje ili veće promene na površini. Mikroskopska ispitivanja su omogućila određivanje granične gustine energije laserske svetlosti, koja je izazvala otklanjanje sedimenata sa površine uzorka, bez degradacije osnovnog materijala. Rezultati su prikazani na slikama 2–5.

Analiza rezultata dobijenih SEM-om je usmerena na određivanju gustina energije laserske svetlosti bezbedne, pre svega, u primeni dijagnostičkih metoda. Od sekundarnog značaja za ovo istraživanje su efekti koji su doveli do delimičnog ili potpunog uklanjanja depozita sa površine uzorka. Na primer, kada se ispituju predmeti kulturne baštine, kod kojih ne sme da dođe do narušavanja sloja patine, posebna pažnja treba da se posveti određivanju praga dozvoljene gustine energije. Zbog toga je analiziran hemijski sastav u zoni interakcije.

U tabeli 2 dat je hemijski sastav (mas%) u izabranim zonama interakcije za uzorak od bakra, a u tabeli 3 sastav materijala na površini uzorka od aluminijuma. EDAX analiza ukazuje na činjenicu da je u zonama delovanja laserske svetlosti (2 i 3) došlo do delimičnog ili potpunog uklanjanja depozita. U centru zone interakcije javlja se potpuno čišćenje, a prisustvo taloga je registrovano u perifernom delu.

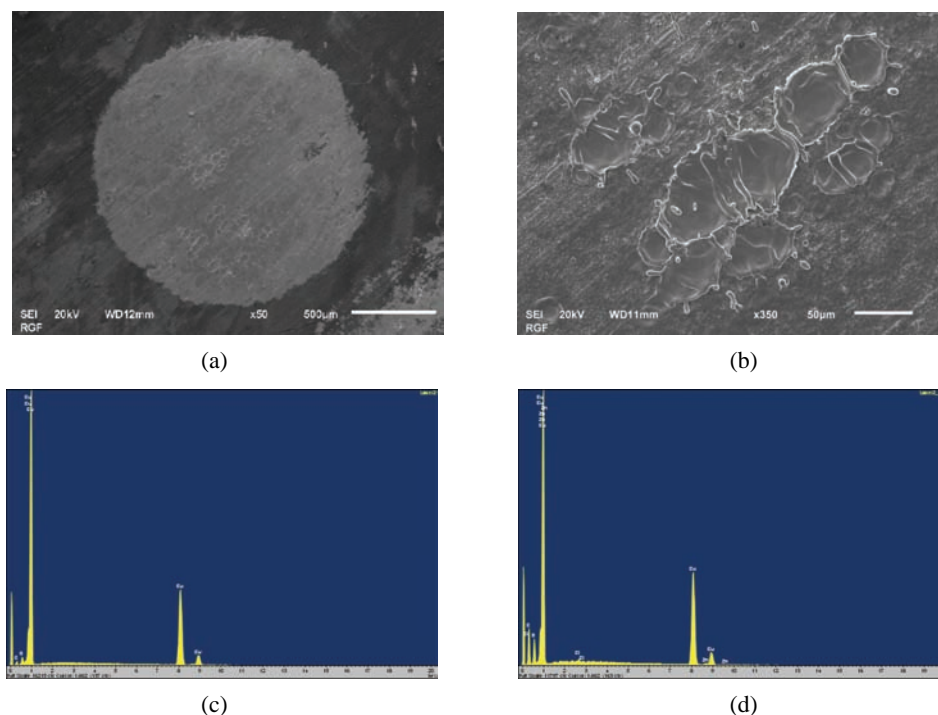
Dobijeni podaci ukazuju na činjenicu da je tokom delovanja laserske svetlosti, centar ostao bez taloga, odnosno da je u toj zoni procenat bakra skoro 90%, dok u zoni gde nije došlo do potpune ablacije i isparenja



Slika 1. Fotografija zona interakcije laserske svetlosti i površine: a) uzorka bakara i b) uzorka aluminijuma.
Figure 1. Interaction zones of laser radiation and surface of: a) copper sample and b) aluminum sample.

Tabela 1. Eksperimentalni parametri interakcije
Table 1 Experimental parameters of interaction

Parametri laserskog snopa	Bakar (slika 1a)		Aluminium (slika 1b)	
	2	3	2	6
$2R \times 10^3 / \text{m}$	1,62	3,33	1,7	3,3
$S \times 10^6 / \text{m}^2$	2,06	8,76	2,32	8,55
E / J	0,9	0,9	0,9	0,9
$D_E (= E/S) / 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$	437	103	397	105



Slika 2. SEM fotografije i EDAX spektri za zonu 2 uzorka bakra: a) SEM kompletne zone interakcije sa oznakom 2; b) SEM centra zone interakcije 2; c) EDAX centra zone 2; d) EDAX taloga u centru zone 2.

Figure 2. SEM micrographs and EDAX spectra for zone 2 of copper sample: a) SEM of entire interaction zone with the label 2, b) SEM of interaction zone 2 center, c) EDAX of center zone 2, d) EDAX of sediment in the center zone 2.

Tabela 2. Hemijski sastav (mas%) uzorka bakra u zonama interakcije 2 i 3 (slika 1a)
Table 2. Chemical composition of copper sample (mass%) at interaction zones 2 and 3 (Figure 1a)

Spektar	C	O	S	Cl	Cu	Zn	Ukupno
Laser2 (centar)	6.72	2.90	0.00	0.00	89.36	1.02	100.00
Laser2 (talog)	27.42	8.54	0.13	0.30	62.52	1.08	100.00
Laser3 (centar)	7.29	4.78	0.00	0.00	87.93	0.00	100.00
Laser3 (talog)	21.76	8.33	0.00	0.29	69.62	0.00	100.00

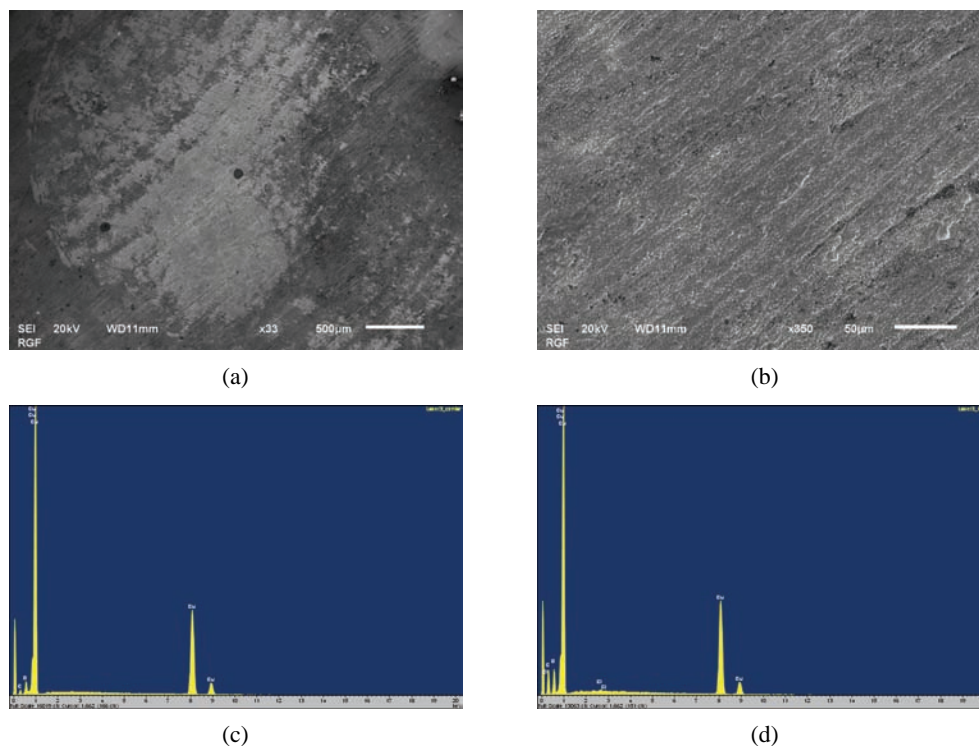
naslage, procenat bakra je ispod 70%. U talogu su zastupljeni ugljenik i kiseonik.

Rezultati hemijske analize zone interakcije br. 2 (slika 2) pokazuju da je došlo do potpunog uklanjanja u najvećem delu zone interakcije. U zoni 2 su registrovane pojave topljenja bakra (slika 2b), što nije dozvoljeno i eliminiše energiju navedene gustine u dijagnostičke svrhe. U tabeli 2, prikazani rezultati za zonu interakcije označenu sa brojem 3, ukazuju da je u zoni delovanja laserske svetlosti, gustine energije $102,82 \cdot \text{kJ/m}^2$, smanjen sadržaj ugljenika (7,29%) i kiseonika (4,78%) u odnosu na zonu taloga (21,76% C i 8,33% O). Može se reći da je u ovoj zoni došlo do pojave delimičnog uklanjanja taloga, odnosno sloja sedimenta, na šta ukazuju i kvalitativne analize prikazane na slikama 3c i 3d. Navedena gustina energije je bezbedna kada nije od značaja da li će depozit sa površine biti narušen.

Aluminijum je poznat kao materijal koji ima izrazito visok koeficijent refleksije elektromagnetnog zrače-

nja u vidljivom delu spektra za $\lambda = 694,3 \text{ nm}$, $r \geq 80\%$ [12]. Predmeti od aluminijuma koji ogledalno reflektuju su veoma nepogodni kako za dijagnostiku, tako i za obradu laserskom svetlošću. Zona br. 1 na površini uzorka od Al je izložena delovanju gustina snage laserskog snopa od preko $500 \cdot \text{kJ/m}^2$. U toj zoni je došlo do topljenja dela materijala. U zonama sa oznakama 2 (oko 400 kJ/m^2 , slika 4) i 6 (oko 100 kJ/m^2 , slika 5), gustina laserske energije je manja. Međutim, i u ovim zonama dolazi do mestimične interakcije, uz pojavu topljenja osnovnog materijala. Centralni deo zone je zbog Gausove raspodele energije unutar laserskog snopa kritičan, što ukazuje na činjenicu da treba koristiti lasersku svetlost sa gustinama energije ispod 100 kJ/m^2 .

SEM i EDAX analize pokazuju da, iako bakar i aluminijum imaju različite optičke i toplotne koeficijente, pragovi oštećenja imaju slične vrednosti. Kod korišćenja lasera sa frekvencijom većom od 5 Hz, pokazalo se da je taj prag znatno niži.



Slika 3. SEM fotografije i EDAX spektri za zonu 3 uzorka bakra: a) SEM kompletne zone interakcije sa oznakom 3; b) SEM centra zone interakcije 3; c) EDAX centra zone 3; d) EDAX taloga u centru zone 3.

Figure 3. SEM micrographs and EDAX spectra for zone 3 of copper sample: a) SEM of entire interaction zone with the label 3, b) SEM of interaction zone 3 center, c) EDAX of center zone 3, d) EDAX of sediment in the center zone 3.

Tabela 3. Hemijski sastav (mas%) uzorka aluminijuma u zonama interakcije 2 i 6 (slika 1b)

Table 3. Chemical composition of aluminum sample (mass%) at interaction zones 2 and 6 (Figure 1b)

Spektar	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Ukupno
Laser2 (centar)	18.12	11.93	0.00	0.67	65.04	0.17	0.00	0.00	0.08	0.41	0.33	3.27	100.00
Laser2 (talog)	69.54	28.69	0.24	0.00	0.45	0.00	0.16	0.15	0.21	0.00	0.23	0.32	100.00
Laser6 (centar)	31.01	15.46	0.17	0.58	48.96	0.17	0.18	0.11	0.27	0.19	0.25	2.66	100.00
Laser6 (talog)	67.47	29.11	0.45	0.17	1.03	0.25	0.31	0.14	0.31	0.00	0.34	0.41	100.0

Prema podacima u literaturi prag gustine znatno pada kada se koriste laseri koji imaju talasne dužine u infracrvenom ili ultraljubičastom delu spektra. Za ekcimer lasere [17,18], sa $f = 5$ Hz, prag oštećenja za bakar se spušta ispod 5 kJ/m^2 .

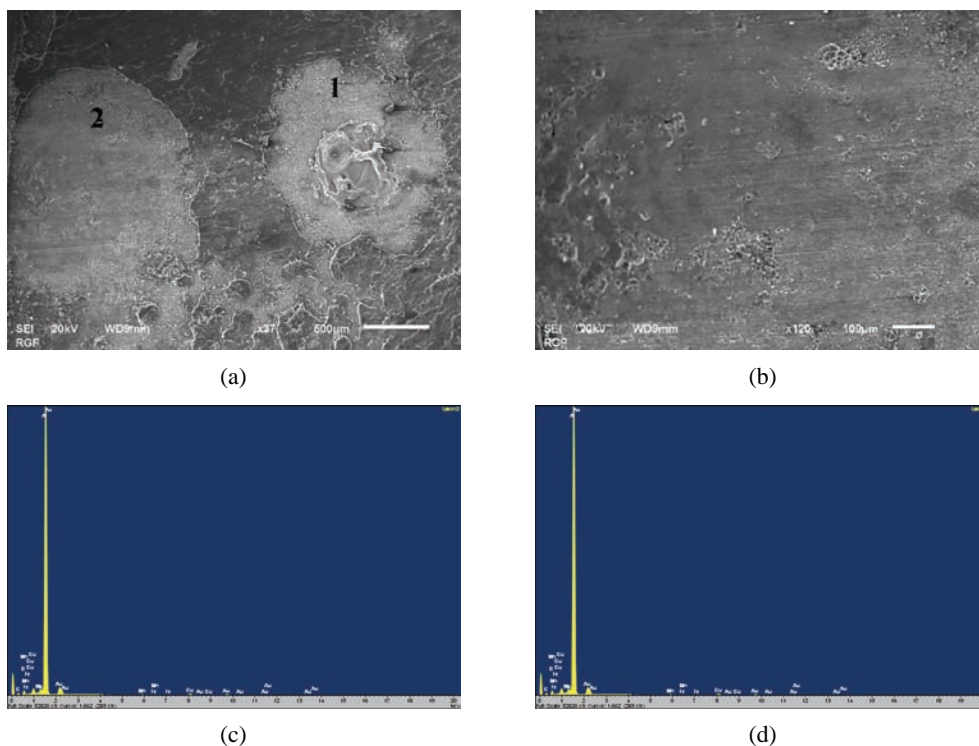
ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati ispitivanja delovanja svetlosti rubinskog lasera na površinu predmeta od metala bakra i aluminijuma. Iako se radi o svetlosti u vidljivom delu spektra, koja se koristi najčešće u dijagnostičkim metodama, veoma je korisno odrediti prag oštećenja za ovu talasnu dužinu.

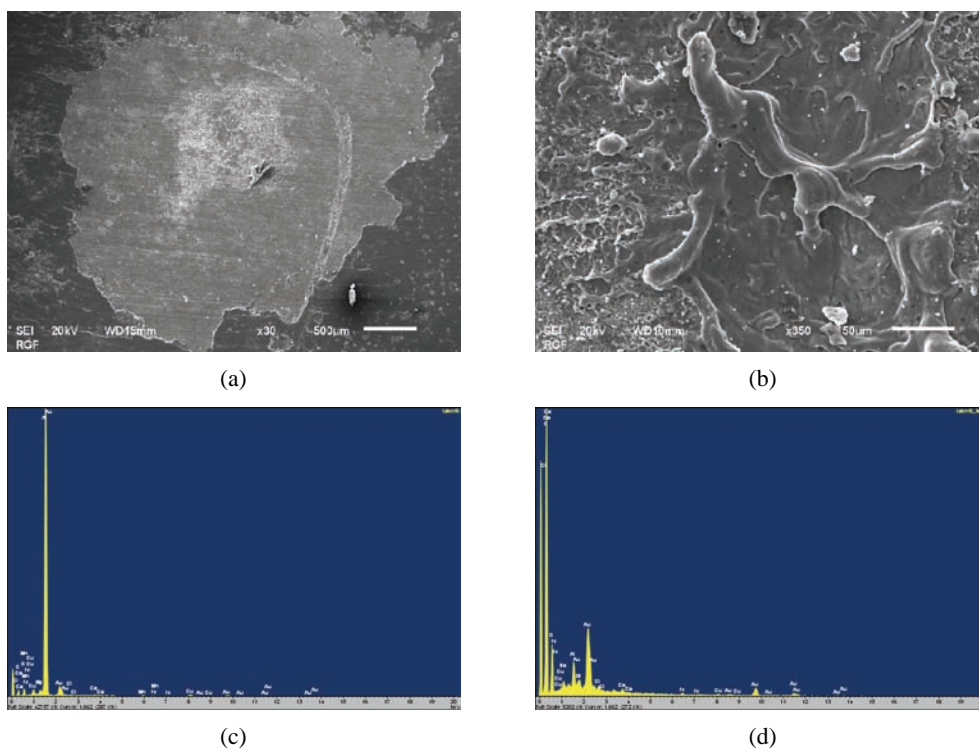
Obavljena istraživanja su pokazala da je bezbedna granica gustine energije rubinskog lasera za dijagnostičke metode, za oba metalna uzorka, do 20 kJ/m^2 . Interakcije sa ovom gustinom pokazuju zanemarljive efekte odstranjivanja površinskog depozita. Neophodno je

višekratno delovanje na istu zonu, da bi se dobili zadovoljavajući rezultati, ako se ova gustina energije koristi u procesu čišćenja metalne površine od depozita. SEM i EDX analize pokazuju da je maksimalno dozvoljena gustina energije ispod 100 kJ/m^2 , kada se koristi svetlost rubinskog lasera koji radi sa Q-prekidanjem u jednoimpulsnom režimu. Naveden prag gustine energije se odnosi pre svega na dijagnostičke metode, kao i na metode za odstranjivanje sedimenata navedenih sastava, a da u toku delovanja laserske svetlosti ne dođe do degradacije osnovnog materijala, odnosno topljenja bakra i aluminijuma.

U zavisnosti od konfiguracije površine ispitivanog uzorka, neophodno je predvideti moguće zone, gde može doći do fokusiranja reflektovane svetlosti, i u skladu sa tim treba smanjiti navedene iznose gustine energije laserskog snopa. Bezbedna gustina energije rubinskog lasera treba da bude do 20 kJ/m^2 .



Slika 4. SEM fotografije i EDAX spektri za zonu 2 uzorka bakra: a) SEM kompletne zone interakcije sa oznakom 2 i 1; b) SEM centra zone interakcije 2; c) EDAX centra zone 2; d) EDAX taloga u centru zone 2.
 Figure 4. SEM micrographs and EDAX spectra for zone 2 of aluminum sample: a) SEM of entire interaction zones with labels 2 and 1, b) SEM of interaction zone 2 center, c) EDAX of center zone 2, d) EDAX of sediment in the center zone 2.



Slika 5. SEM fotografije i EDAX spektri za zonu 6 uzorka aluminijuma: a) SEM kompletne zone interakcije sa oznakom 6; b) SEM centra zone interakcije 6; c) EDAX centra zone 6; d) EDAX taloga u centru zone 6.
 Figure 5. SEM micrographs and EDAX spectra for zone 6 of aluminum sample: a) SEM of entire interaction zone with label 6, b) SEM of interaction zone 6 center, c) EDAX of center zone 6 and d) EDAX of sediment in the center of zone 6.

Zahvalnost

Autori zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije za finansijsku podršku u okviru projekta TR-19205A.

LITERATURA

- [1] M. Bas, I. Stich, *Laser Handbook*, Vol. 5, Nort Holland, Amsterdam, 1985.
- [2] M.J. Weber, *Handbook of Lasers*, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, CRC Press LLC, Berkeley, CA, 2001.
- [3] W. Silfvast, *Laser Fundamentals*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [4] A. Milosavljević, M. Srečković, S. Ristić, Structural changes of an Al-Li-Cu-Mg alloy during thermo-mechanical and laser treatment aluminijum, *Int. J. Ind. Res. Appl.* (1997) 434–438.
- [5] S. Ristić, M. Srečković, Z. Burzić, Laser damages of thread generation of construction materials in aeronautics, in *Proceedings of International Conference on Laser 97, 1997*, Louisiana, NJ, pp. 484–490.
- [6] M. Srečković, A. Kovačević, S. Bojanić, Lj. Vulićević, S. Ristić, V. Rajković, Damages induced by laser beams in organic materials, *Laser Phys.* **11** (2001) 336–342.
- [7] A. Kovačević, M. Srečković, R. Gospavić, S. Ristić, P. Jovanić, Laser-PMMA interaction and mechanical stresses, *Acta Physica Pol.* **112** (2007) 981–986.
- [8] A. Grabowski, M. Nowak J. Śleziona, Laser beam interactions with metal matrix AlSi alloy/SiCp composites, *J. Achive. Mater. Manuf. Eng.* **31** (2008) 233–240.
- [9] S. Polić-Radovanović, M. Srečković, Z. Nedić, A. Bugarinović, M. Timotijević, B. Timotijević, S. Ristić, The application of infrared spectroscopy in comparative investigation of possibilities of laser processing and protection of materials for icons, in *Proceedings of ICOSECS, Ohrid, Macedonia, 2006*, str. 82.
- [10] S. Polić-Radovanović, *Primena lasera u obradi, zaštiti i dijagnosticiranju materijala predmeta kulturne baštine*, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 2007.
- [11] M. Srečković, B. Timotijević, V. Arsoski., S. Polić-Radovanović., M. Timotijević, A. Kovačević, A. Milosavljević, Laser application in processing, technology, conservation and experience of artwork based on light metals, in *Proceedings of II International Symposium on Light Metals and Composite Materials, Belgrade, Serbia, Contributed papers, 2004*, 147–150.
- [12] *Lasers in the Conservation of Artworks*, K. Dickmann, C. Fotakis, J.F. Asmus (Eds.), *Proceedings of LACONA V, Osnabruck, Germany, 2003*, Springer-Verlag, Berlin, 2005.

SUMMARY

THE ANALYSIS OF DAMAGE THRESHOLD IN RUBY LASER INTERACTION WITH COPPER AND ALUMINIUM

Boris T. Katavić¹, Slavica S. Ristić¹, Suzana R. Polić-Radovanović², Zoran N. Nikolić¹, Mirjana A. Puharić¹, Marina M. Kutin¹

¹Institut Goša, Belgrade, Serbia

²Central Institute for Conservation, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Nondestructive methods are dominant in diagnosing the status and protection of all kinds of contemporary industrial objects, as well as objects of industrial heritage. Laser methods open wide possibilities of research in the field of diagnosis and metal processing. This paper presents the results of laser radiation interaction (wavelength $\lambda = 694.3$ nm, Ruby laser, Q-switch mode) with metal samples covered with a deposit. The goal of the examination was to determine the maximum energy density of the ruby laser beam, that can be used in diagnostics purposes (interferometric methods; 3D scanning) and as a tool for safe removal of deposits, without interacting with the basic material. Microscopic examination performed with SEM coupled with EDX allowed the determination of the safe laser light energy density levels, which caused the removal of the deposit from the surface of the sample, without degradation of the surface. The energy density up to 20 kJ/m^2 is the maximum allowed for diagnosis or deposit removal.

Ključne reči: Laserska interakcija • Rubinski laser • Bakar • Aluminijum
Key words: Laser interaction • Ruby laser • Copper • Aluminum