

Jan MARCZAK

INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI, WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

Metoda akustyczna określania stopnia oczyszczenia powierzchni obiektów czyszczonych ablacją laserową

Dr hab. inż. Jan MARCZAK, prof. WAT

Studia ukończył w Wojskowej Akademii Technicznej w 1973 r. w zakresie elektroniki kwantowej i ciała stałego. Od 2005 r. na etacie prof. WAT kontynuuje i rozwija budowę laserów impulsowych dużej mocy do diagnostyki, i badań ablacji warstw wierzchnich różnych materiałów. Wprowadził technologię ablacji laserowej do bezpiecznego usuwania nawarstwień z dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze.



e-mail: jmarczak@wat.edu.pl

Streszczenie

W artykule przedstawiono prostą i tanią metodę detekcji oraz kontroli stopnia oczyszczenia powierzchni obiektów zabytkowych – papieru. Pomiar amplitudy fali akustycznej generowanej w trakcie procesu usuwania zanieczyszczeń z papieru („standardowego brudu” – o różnym poziomie zaciemnienia papieru grafitem) umożliwił określenie stopnia jego oczyszczenia. Do usuwania zanieczyszczeń zalegających na powierzchni wykorzystano II-gą harmoniczną impulsowego lasera Nd:YAG z Q – modulacją ($\lambda = 0,532 \mu\text{m}$), emitowaną z opracowanego urządzenia ReNOVALaser 5. Barwę oczyszczonego papieru sprawdzano za pomocą kolorymetru.

Słowa kluczowe: ablacja laserowa, oczyszczanie papieru, detekcja sygnału akustycznego.

Acoustic method determining cleaning degree of object's surface cleaned with laser ablation

Abstract

In this article a simple and cheap method of detection and control of cleaning degree of works of art surface – i.e. paper – is presented. The detection method employing measurement of the amplitude of the sound wave during laser cleaning is applied. In this way, it is possible during the process of dirt removal to specify the level of surface pollution. The experimental system and measurement results are shown. Second harmonic of Nd:YAG pulse laser ReNOVALaser 5 with Q-modulation ($\lambda = 0,532 \mu\text{m}$) is used. Hue of cleaned paper was examined by means of colorimeter.

Key words: laser ablation, paper cleaning, detection of acoustic signal

1. Wstęp

Po ponad trzydziestu latach od pierwszej próby [1], laserowe oczyszczanie powierzchni przestało być laboratoryjną ciekawostką i stało się dojrzałym procesem technologicznym, szeroko stosowanym w przemyśle elektronicznym, lotniczym, jądrowym, a także w konserwacji dzieł sztuki [2-4]. Dostępne do niedawna metody oczyszczania powierzchni w konserwacji opierały się o mechaniczne lub chemiczne techniki, wybierane zwykle przez indywidualnego konserwatora. Tradycyjne techniki czyszczenia bardzo trudno się kontroluje. Zastosowanie techniki laserowej [1,2] daje w praktyce możliwości pełnej kontroli procesu usuwania nawarstwień. Bezdotykowe, selektywne i precyzyjne działania wiązki światła stanowią podstawowe zalety bez-inwazyjnego działania na nawarstwienia mniej lub ściślej przylegające do powierzchni dzieła. W procesie „obróbki”

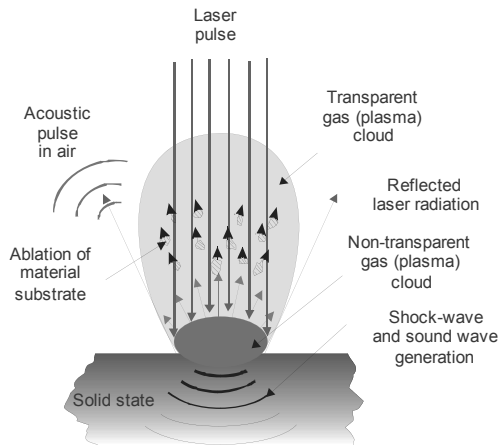
różnych materiałów i usuwania ich warstw wierzchnich. wykorzystuje się impulsową laserową ablacją. Pojęcie „ablacja laserowa” oznacza usuwanie warstw wierzchnich materiałów o kontrolowanej grubości, w wyniku absorpcji impulsowego promieniowania laserowego, szybkiego nagrzania i odparowania warstwy wierzchniej. Tam gdzie jest to możliwe, w celu zminimalizowania kosztów procesu obróbki, zwiększenia szybkości i precyzji usuwania warstw wierzchnich, a przede wszystkim kontroli np. stopnia oczyszczenia oczyszczanej powierzchni wykorzystuje się dodatkowo diagnostyczne oraz systemy automatyzacji procesu. Pomimo, iż czyszczenie laserem jest często określane jako „proces samo ograniczający się” [1-2], z zasady to określenie jest słuszne dla dzieł sztuki wykonanych głównie z kamienia (np. wapienia czy piaskowca). Samo ograniczenie oznacza, że ablacja materiału z powierzchni obiektu zatrzymuje się tak szybko, jak tylko zostanie usunięta brudna warstwa, bez jakiegokolwiek interwencji ze strony konserwatora. Dla innych obiektów np. papieru czy pergaminu, aby uzyskać informację o zakończonym procesie lub zapobiec ewentualnemu „uszkodzeniu – zażółceniu” powierzchni papieru, wykorzystuje się różnego rodzaju diagnostyki informujące konserwatora o osiąganym poziomie oczyszczenia powierzchni dzieła. Jedną z takich praktycznych metod zaproponowanych i zrealizowanych przez autora jest detekcja amplitudy sygnału akustycznego (fali ciśnienia) powstającego w trakcie oddziaływania krótkiego impulsu laserowego z nawarstwieniem zalegającym na powierzchni papieru. W artykule przedstawiono metodę detekcji stopnia oczyszczenia papieru wykorzystującą pomiar amplitudy fali akustycznej generowanej w trakcie procesu. Przedstawiono układ eksperymentalny i wyniki pomiarów. Do usuwania zanieczyszczeń zalegających na powierzchni papieru wykorzystano II-gą harmoniczną, impulsowego lasera Nd:YAG ($\lambda = 0,532 \mu\text{m}$) emitowaną z urządzenia ReNOVALaser 5 [4-5]. Dla potwierdzenia poprawności działania opracowanej metody akustycznej, określającej zakończenie procesu oczyszczania, przeprowadzono pomiary barw oczyszczanej próbki za pomocą kolorymetru, a uzyskane wyniki zapisywano w przestrzeni barw $L^*a^*b^*$ [6].

2. Generacja fali akustycznej

Oddziaływanie impulsowego promieniowania laserowego z materią jest źródłem wielu zjawisk fizycznych. Jednym z takich zjawisk jest fala akustyczna, generowana w trakcie oddziaływania impulsowego promieniowania laserowego z materią. Istnieje pięć ważnych mechanizmów odpowiedzialnych za generację fali akustycznej indukowanej impulsem laserowym: przebiecie dielektryczne (np. tzw., iskra laserowa - jonizacja powietrza), ablacja materiału-gwałtowne odparowanie, efekt termo-sprężysty, elektrostrykcja i ciśnienie radiacyjne [3]. Udział każdego z tych mechanizmów zależy od parametrów wiązki lasera, jak również od optycznych i termicznych właściwości materiałów. Na rys.1 zilustrowano sytuację oddziaływania impulsu laserowego z wapieniem w pewnym czasie „ t_0 ”, gdy gęstość energii jest znacznie powyżej progu ablacji materiału nawarstwienia. Taką sytuację w dużym skrócie można podzielić na kilka etapów oddziaływania impulsu laserowego z ośrodkiem, a mianowicie:

- padająca energia lasera częściowo ulega odbiciu, a zaabsorbowana pozostała część energii osiąga wartość powyżej progu ablacji materiału nawarstwienia;

- następuje odparowanie warstwy wierzchniej w wyniku: oddziaływania foto-termicznego (pyrolitycznego – pochłanianie wielofotonowe) lub fotochemicznego (pochłanianie jednofotonowe), charakterystycznego dla kwantów o wysokiej energii (światło nadfioletowe);
- w obłoku „plazmowym”- ulegającemu ekspansji w kierunku lasera, zawarte są: fragmenty molekuł, cząsteczki, elektrony/jony, a także produkty reakcji;
- padający w dalszym ciągu impuls laserowy ulega częściowemu pochłanianiu i rozproszeniu na powstałym obłoku plazmowym;
- emisja obłoku plazmowego generuje falę uderzeniową (dźwiękową) wewnątrz podłoża oraz falę uderzeniową (dźwiękową) w otaczającym próbkę ośrodku (powietrzu).



Rys.1. Ilustracja oddziaływania impulsowego promieniowania laserowego z materią w pewnym momencie czasu „ t_0 ”

Fig.1. Interaction pulse laser radiation illustration with a matter at the time “ t_0 ”

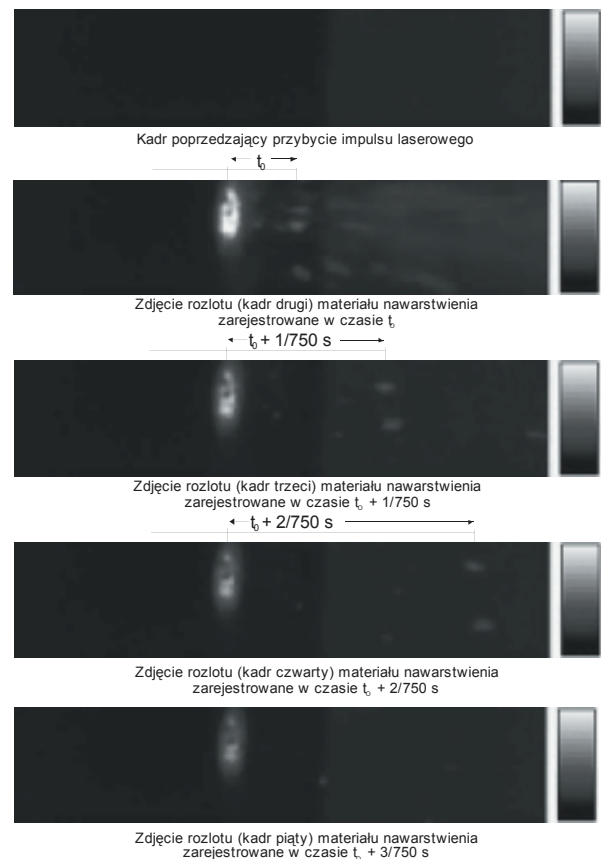
Na Rys.2 przedstawiono zarejestrowane „wyrzeliwanie” cząsteczek z obszaru oświetlanego wiązką laserową za pomocą kamery termalnej typu ThermoCAM S.C. 3000 firmy FLIR SYSTEMS, rejestrującej z szybkością 750 kadrów na sekundę. W drugim kadrze widoczna jest „chmura” mikroskopijnych cząsteczek (rozjaśniony obszar w kadrze) propagujących się w kierunku lasera z prędkościami większymi niż prędkość dźwięku w powietrzu – generując falę uderzeniową. Większe cząsteczki, widoczne dwie w kadrach drugim, trzecim i czwartym, propagują się z mniejszą prędkością. Oszacowana prędkość tych cząsteczek (pionowy wymiar plamki laserowej jest równy 1 mm) wynosi około 120 m/s. Dolna cząsteczka wygenerowana z obszaru, w którym panowała większa gęstość energii (najjaśniejszy obszar w plamce) uzyskała większą prędkość propagacji i „wyrzuciła” cząsteczkę „górną” wygenerowaną wcześniej. W czwartym kadrze widoczne jest zrównanie prędkości obu cząsteczek.

3. Eksperyment

3.1. Rejestracja i pomiar fali uderzeniowej

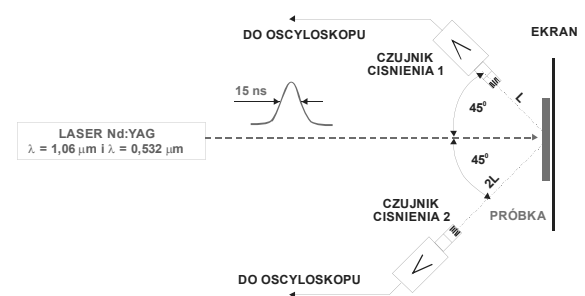
Na Rys.3 przedstawiono schemat układu eksperymentalnego do oczyszczania i pomiaru stopnia oczyszczania papieru. Amplitudy sygnału akustycznego mierzono za pomocą dwóch czujników ciśnienia firmy Ruel & Kear z adapterem typu UA 0035 – 2669 o średnicy ¼ cala i oscyloskop typu TDS-620 firmy Tektronix. Instalacja dwóch czujników fali akustycznej (czujników ciśnienia) w eksperymencie miała również za zadanie rejestrację obecności lub braku fali uderzeniowej generowanej podczas laserowego oczyszczania papieru. Pomiar potwierdził słuszność hipotezy, że z reguły pierwszy impuls w wyniku silnej absorpcji promieniowania laserowego w zabrudzeniu, generuje „słabą” falę uderzeniową w powietrzu. Powstanie fali uderzeniowej zależy

przede wszystkim od parametrów wiązki lasera impulsowego i parametrów nawarstwienia na obiekcie. Jej obecność zarejestrowano na Rys.4 dla parametrów: gęstość energii promieniowania laserowego $I > 4 \text{ J/cm}^2$ i czarnej kartki papieru „silnie” zabrudzonej grafitem.



Rys.2. Rejestracja „wyrzeliwanych” cząsteczek nawarstwienia z obszaru oświetlanego wiązką laserową za pomocą kamery termalnej, rejestrującej z szybkością 750 kadrów na sekundę

Fig.2. Recording of dirt particles „ejected” from an area illuminated with a laser beam with the thermal camera registering images with a velocity of 750 frames per second

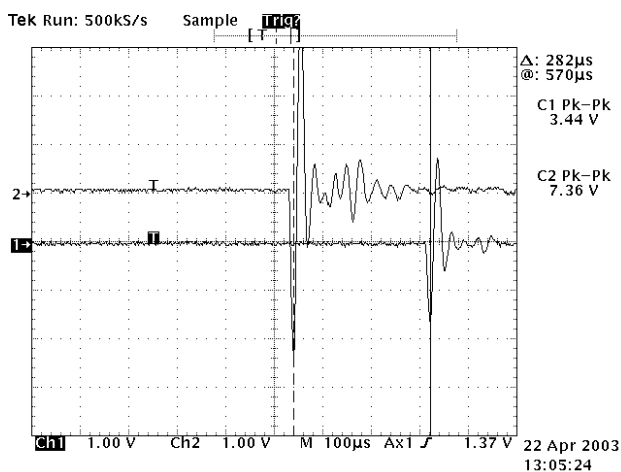


Rys.3. Schemat układu eksperymentalnego do pomiaru amplitudy sygnału akustycznego, generowanego w trakcie oddziaływania impulsu laserowego z obiektami

Fig.3. The experimental scheme for measuring the acoustic signal amplitude generated during a laser pulse interaction with objects

Taka gęstość energii jest jednak rzadko stosowana, zwłaszcza podczas oczyszczania papieru i pergaminu. Biorąc do obliczeń odległość czasową między impulsami (z oscylogramu z Rys.4) i różnicę odległości między czujnikami równą $\Delta L = 0,1 \text{ m}$ wynika, że w tym przypadku prędkość fali uderzeniowej wynosiła 354,6 m/s. Prędkość ta jest jak widać większa od prędkości dźwięku w powietrzu ($v_D = 343,6 \text{ m/s}$), co potwierdziło hipotezę postawioną wcześniej. Prędkość fali uderzeniowej w wyniku propagacji ulega tłumieniu i dąży do osiągnięcia prędkości dźwięku. Dla kolejnego impulsu padającego w to samo miejsce (częściowo już oczyszczone) współczynnik absorpcji staje się coraz mniejszy

(rozjaśnienie kartki) i generowana jest jedynie słaba fala dźwiękowa.



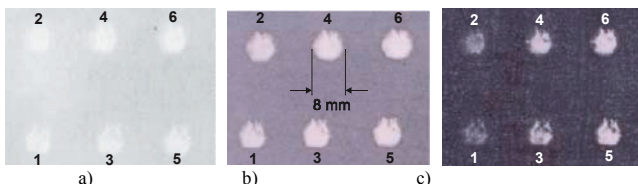
Rys.4. Oscylogram amplitudy sygnału akustycznego (użyto jednego impulsu laserowego) podczas usuwania grafitu z białej kartki papieru (Rys.3)

Fig.4. The amplitude acoustic signal oscillogram during investigations of graphite removal (one laser pulse) from a white sheet of paper shown in Fig.3

Na Rys.4 widoczne dwa przebiegi sygnałów uzyskane za pomocą dwóch czujników ciśnienia i oscyloskopu przedstawionych na Rys.3.

3.2. Badania stopnia oczyszczania papieru

Do badań wybrano kartkę białego papieru kserograficznego wysokiej jakości o wadze 80 g/m^2 , zaczernionego standardowym brudem – grafit z kurzem. Przygotowane próbki charakteryzowały się trzema stopniami zabrudzenia zilustrowanymi na Rys.5. Stopnie zabrudzenia określono za pomocą spektrofotometru firmy Minolta typu: CM – 2600d, w przestrzeni barw $L^*a^*b^*$ [6]. Przestrzeń barw $L^*a^*b^*$ określana również jako CIELAB i wprowadzona została w 1976 r. Jest ona obecnie jedną z najbardziej znanych i wykorzystywanych w pomiarze barwy przedmiotów. Przestrzeń barw jest metodą wyrażającą kolor przedmiotu lub źródła światła za pomocą szczególnego zapisu liczbowego [6]. W tym artykule nie będziemy omawiać szczegółowo wspomnianej metody pomiaru barwy. Odsyłamy szanownego czytelnika do odpowiedniej, fachowej literatury [6]. W Tabeli 1 przedstawiono wyniki pomiarów wzorca bieli firmy Minolta typu CM – A 145 oraz białej kartki papieru kserograficznego przed oczyszczaniem laserowym. W Tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów trzech stopni zabrudzenia kartek.

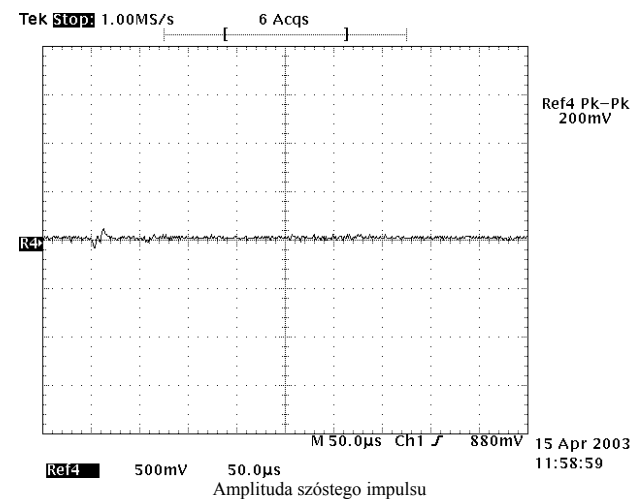
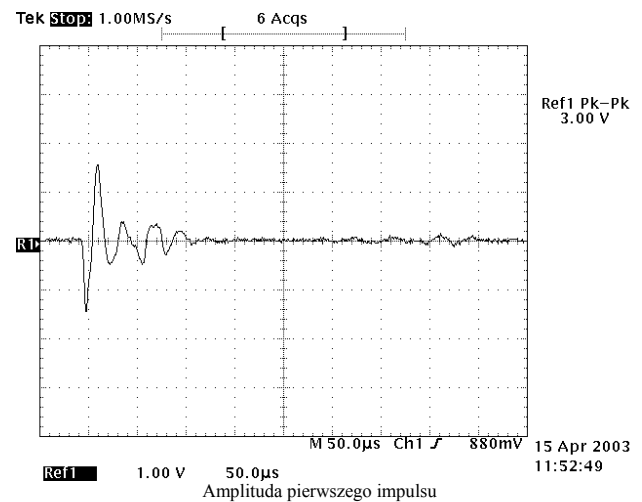


Rys.5. Ilustracja trzech stopni zabrudzenia białej kartki papieru: a) – „mały”; b) – „średni” i c) – „duży”

Fig.5. Illustration of three degrees of white sheet of paper dirtied with graphite: a) – “low”, b) – “medium” and c) – “high”

Tab.1. Barwa wzorca bieli i białej kartki papieru kserograficznego
Tab.1. Hue of white standard and hue of white xerox paper

Wzorec bieli Minolty typ: CM – A 145	Współrzędne $L^*a^*b^*$ białej kartki papieru
$L^* = 99,45$	$L^* = 94,66$
$a^* = -0,10$	$a^* = 2,56$
$b^* = -0,13$	$b^* = -11,90$



Rys.6. Oscylogramy przedstawiające zanik amplitudy sygnału akustycznego podczas badań usuwania grafitu z białej kartki papieru, przedstawionej na Rys.5b

Fig.6. Oscillograms showing decay of amplitude of acoustic wave during investigating of removing of graphite from a dirt sheet of paper from Fig.5b

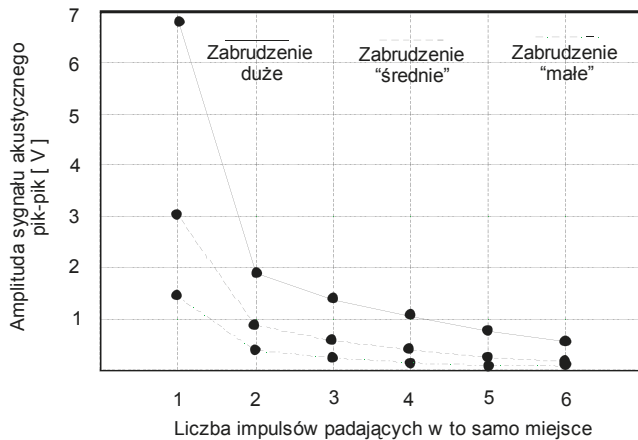
Tab.2. Barwy trzech stopni zabrudzeń białej kartki papieru
Tab.2. Hue of the three degrees graphite dirt of white paper sheet

Stopień zabrudzenia „mały”	Stopień zabrudzenia „średni”	Stopień zabrudzenia „duży”
$L^* = 88,21$	$L^* = 61,64$	$L^* = 31,42$
$a^* = 0,15$	$a^* = 0,05$	$a^* = 0,58$
$b^* = 0,05$	$b^* = 0,68$	$b^* = 0,94$

Na Rys.6 przedstawiono oscylogramy amplitud sygnałów akustycznych dla drugiego stopnia (Rys.5b) zabrudzenia grafitem białej kartki papieru. W celu ilustracji wybrano jedynie dwa oscylogramy przedstawiające wartości amplitud pierwszego (jednego) i szóstego – po pięciu padających w to samo miejsce impulsach laserowych. Na rys.7 przedstawiono amplitudy fal akustycznych (pik – pik) dla odpowiednio: jednego, dwóch, trzech, czterech, pięciu i sześciu impulsów laserowych padających w to samo miejsce dla trzech stopni zabrudzenia białej kartki papieru z Rys.5.

W Tabeli 3 przedstawiono pomiary bieli zabrudzonych wcześniej a oczyszczonych promieniowaniem laserowym trzech kartek papieru o różnym stopniu zabrudzenia z Rys.5. Uzyskane parametry bieli osiągnięto dla: długości fali promieniowania $\lambda = 0,532 \mu\text{m}$ i gęstości energii 240 mJ/cm^2 . Po sześciu impulsach proces czyszczenia laserem białej kartki papieru może być uznany za zakończony dla zabrudzenia małego i średniego, Rys.7. Duży stopień zabrudzenia kartki wymagał użycia kolejnych, trzech impulsów deponowanych w to samo miejsce, nie pokazanych na

wykresie. Uzyskane wartości bieli kartki po zmierzeniu kolorymetrem były zadawalające i mało rozróżnialne gołym okiem. Wzrost współrzędnej b^* świadczył o nieznacznym zażółceniu powierzchni papieru spowodowanym wg. autora zbyt wysoką gęstością energii użytego promieniowania laserowego.



Rys.7. Amplitudy fal akustycznych (pik – pik, dane z oscyloskopu z Rys.6) zmierzone odpowiednio dla: pierwszego, drugiego, trzeciego, czwartego, piątego i szóstego impulsu laserowego

Fig. 7. Amplitudes of acoustic waves (peak – peak) for one, two, three, four, five, and six laser pulses, respectively, incident at the same place for three degrees of graphite dirt on white paper sheet (of Fig.6)

Tab.3. Barwy bieli trzech kartek po oczyszczeniu laserowym

Tab.3. Three paper sheets white hues after laser cleaning

Parametry $L^*a^*b^*$ po oczyszczeniu kartki o „małym” stopniu zabrudzenia	Parametry $L^*a^*b^*$ po oczyszczeniu kartki o „średnim” stopniu zabrudzenia	Parametry $L^*a^*b^*$ po oczyszczeniu kartki o „dużym” stopniu zabrudzenia
$L^* = 91,43$	$L^* = 90,48$	$L^* = 89,34$
$a^* = 2,28$	$a^* = 2,87$	$a^* = 3,56$
$b^* = 7,69$	$b^* = 10,69$	$b^* = 12,56$

Zmniejszenie gęstości energii II – giej harmonicznej lasera Nd:YAG wymagałoby jednak wzrostu liczby impulsów eksponowanych w jedno miejsce. Wzrost współrzędnej b^* (jak widać z Tabeli 3) jest największy dla „dużego” stopnia zabrudzenia kartki. Świadczyć to może o przedostaniu się grafitu w głębsze warstewki papieru, jak również o zbyt długim czasie trwania impulsu laserowego (około 12 ns). Wynika z prostego modelu przewodnictwa ciepła [7], mówiącego o wpływie czasu trwania impulsu laserowego na wzrost temperatury na powierzchni – zależność (1). Kiedy jednorodna wiązka laserowa pada na płaską powierzchnię materiału, wzrost temperatury na powierzchni w obszarze wiązki można wyrazić następująco:

$$T(t) = \frac{2\alpha \cdot I}{\sqrt{\pi} \cdot K} \sqrt{\tau_{imp} \cdot \kappa} \quad (1)$$

gdzie: α - współczynnik absorpcji powierzchni, κ - współczynnik dyfuzyjności cieplnej materiału, K - współczynnik przewodnictwa cieplnego materiału, τ_{imp} - czas trwania impulsu laserowego, a I - gęstość mocy wiązki laserowej. Z powyższej zależności widać wpływ współczynnika dyfuzyjności cieplnej materiału i czasu trwania impulsu laserowego na wzrost temperatury na powierzchni. Ustalenie się amplitudy sygnału akustycznego świadczy o zakończonym procesie oczyszczania. Dalsze impulsy laserowe (o tej samej gęstości energii) padające w to samo miejsce mogą spowodować żółknięcie lub zwęglenie powierzchni papieru. Wprowadzenie elektronicznego układu porównującego amplitudę fali akustycznej poprzedniej z następną zapewnia bezpieczeństwo i zakończenie procesu oczyszczania w

danym miejscu obiektu, umożliwiając zatrzymanie procesu lub skierowanie wiązki laserowej w inne, kolejne miejsce.

4. Wnioski

Laserowa technika usuwania warstw wierzchnich – zanieczyszczających powierzchnię dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze (np. nawarstwień, przemałowań, pożółkłych werniksów lub czarnych skorup) za pomocą promieniowania laserowego jest metodą nowoczesną. Oferuje ona szereg niespotykanych do tej pory zalet w porównaniu do metod tradycyjnych (mechanicznych i chemicznych) [4]. W artykule przedstawiono prostą i tanią metodę detekcji oraz kontroli stopnia oczyszczenia powierzchni obiektów zabytkowych – papieru. Pomiar amplitudy fali akustycznej generowanej w trakcie procesu usuwania zanieczyszczeń z papieru („standardowego brudu” – o różnym poziomie zaczernienia papieru grafitem) umożliwił określenie stopnia jego oczyszczenia. Do usuwania zanieczyszczeń zalegających na powierzchni wykorzystano II-gą harmoniczną impulsowego lasera Nd:YAG z Q – modulacją ($\lambda = 0,532 \mu\text{m}$), emitowaną z opracowanego urządzenia ReNOVALaser 5. Barwę oczyszczonego papieru sprawdzano za pomocą kolorymetru. Na podstawie badań eksperymentalnych wykazano, że detekcja amplitudy fali akustycznej a następnie jej analiza może być wykorzystana w procesie oczyszczania papieru lub innych obiektów – w tym i dzieł sztuki [4-5]. W konserwacji dzieł sztuki, laserowa metoda oczyszczania powierzchni jest bez kontaktową i nie niszczącą techniką. Opracowana metoda detekcji wykorzystywana może być również w automatyzacji, (o ile to możliwe), optymalizacji i kontroli procesu czyszczenia np. wielu różnych obiektów w czasie rzeczywistym. Generowane fale akustyczne w trakcie procesu technologicznego wykorzystano do przenoszenia informacji dotyczących np. zakończenia, jak w tym przypadku, procesie oczyszczania. Fale dźwiękowe generowane podczas obróbki laserem impulsowym zwykle detekowano za pomocą piezo-elektrycznych przetworników przyklejanych (o ile było to możliwe) do podłoża oczyszczanych obiektów. Wadą tej techniki detekcji jest wysoki koszt, skomplikowany układ detekcyjny i bezpośredni kontakt czujnika z podłożem. W tym opracowaniu do detekcji zmiany ciśnienia powietrza w sąsiedztwie oczyszczanej powierzchni wykorzystano czujniki ciśnienia umieszczone w sąsiedztwie powierzchni oczyszczanego podłoża. Zaproponowana metoda pomiaru amplitud sygnałów fali ciśnienia jest bezkontaktowa, prosta, tania i wygodna dla różnych podłoży, i skomplikowanych obiektów. Dalsze prace badawcze przeprowadzane będą za pomocą II – giej harmonicznej lasera Nd:YAG lecz o czasie trwania impulsu laserowego około 60 ps i odpowiedniej gęstości energii.

5. Literatura

- [1] A. Koss, J. Marczak, Czyszczenie Laserem Wybranych Powierzchni Kamiennych Grobu Nieznanego Żołnierza w Warszawie, Ochrona Zabytków, Vol.1 (204), LII, str. 39 – 44, (1999);
- [2] J. Marczak, Zagadnienie wykorzystania ablacji laserowej w usuwaniu wtórnych nawarstwień z powierzchni dzieł sztuki i obiektów zabytkowych w architekturze, Ochrona Zabytków Nr 3, str.233- 252, (2001);
- [3] M. W. Sigrist, Journal of Applied Physics, Vol. 60, R83 (1986);
- [4] A. Koss, J. Marczak, Application of Lasers in Conservation of Monuments and Works of Art, ISBN 83-922954-0-4, (2005);
- [5] J. Marczak, „Analiza i Usuwanie Nawarstwień Obcych z Różnych Materiałów Metodą Ablacji Laserowej”, stron 226, ISBN: 83-88442-94-5 (2004);
- [6] R.W.G. Hunt, Measuring colour, Third edition publish by Fountain Press, Kingston – upon – Thames, England (1998);
- [7] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of heats I solids, Crarendon Press, Oxford (1974).