

Roman OSTROWSKI
Jan MARCZAK

BEZPIECZNE CZYSZCZENIE LASEROWE OBIEKTÓW WYKONANYCH Z KOŚCI^{*)}

STRESZCZENIE *Dzieła sztuki często wykonane są z materiałów kruchych i podatnych na pękanie, dla których czyszczenie laserowe jest techniką niezastąpioną. Dotyczy to także figurek i rzeźb wykonanych z różnego rodzaju kości. Wynika stąd konieczność znajomości gęstości energii promieniowania, przy której zachodzi uszkodzenie powierzchni takich obiektów. W artykule opisujemy wyniki badań oddziaływania promieniowania laserowego z kośćmi wołowymi, kością słoniową oraz kłami dzika. W eksperymencie wykorzystano promieniowanie podstawowej (1064 nm, 500 mJ), drugiej (532 nm, 250 mJ) i trzeciej harmonicznej (355 nm, 90 mJ) impulsowego lasera Nd:YAG. Przy stałym czasie trwania impulsu 15 ns, gęstość energii promieniowania laserowego na powierzchni badanego obiektu zmieniano w szerokim zakresie. Dokładną wartość progu uszkodzenia kości wyznaczano na podstawie obserwacji mikroskopowych.*

Słowa kluczowe: *czyszczenie laserowe, próg uszkodzenia, kość słoniowa, gęstość energii, laser impulsowy*

dr inż. Roman OSTROWSKI
e-mail: rostrowski@wat.edu.pl

dr hab. inż. Jan MARCZAK prof. WAT
e-mail: jmarczak@wat.edu.pl

Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna
00-908 Warszawa, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 234, 2008

1. WSTĘP

Celem czyszczenia laserowego jest usunięcie nawarstwienia obcego bez naruszania oryginalnego materiału, z którego dzieło sztuki zostało wykonane. W procesach takich mamy często do czynienia z obiektami kruchymi i podatnymi na uszkodzenia. Oczyszczanie takich obiektów za pomocą laserów staje się wtedy niezastąpione. Dotyczy to także figurek i rzeźb wykonanych z różnego rodzaju kości. Najczęściej wykorzystywana jest tu kość słoniowa, pod pojęciem której rozumie się jedynie ciosy słoni (afrykańskich i indyjskich). Zębina zaś (ciosy mamuta, kły morsa lub hipopotama, czy kły dzika), a nawet kości tworzące szkielety ssaków, to substytuty naturalne [6].

Podstawowym problemem związanym z obiektami wykonanymi z kości jest ich higroskopijność. Powoduje ona, w zależności od warunków otoczenia, pęcznienie lub kurczenie się i w efekcie doprowadza do spękań i deformacji. Kość słoniowa ponadto żółknie przy niedostatku światła i powietrza, a elastyczność traci wraz z utratą kolagenu. Prawie zawsze obiekty z kości pokryte są cienką warstwą patyny nieorganicznej oraz związkami organicznymi, głównie tłuszczami. Grubsze skupiska takich nawarstwień, stanowiące warstwę dobrze związaną z podłożem, występują w miejscach głębszego reliefu, bądź pęknięć.

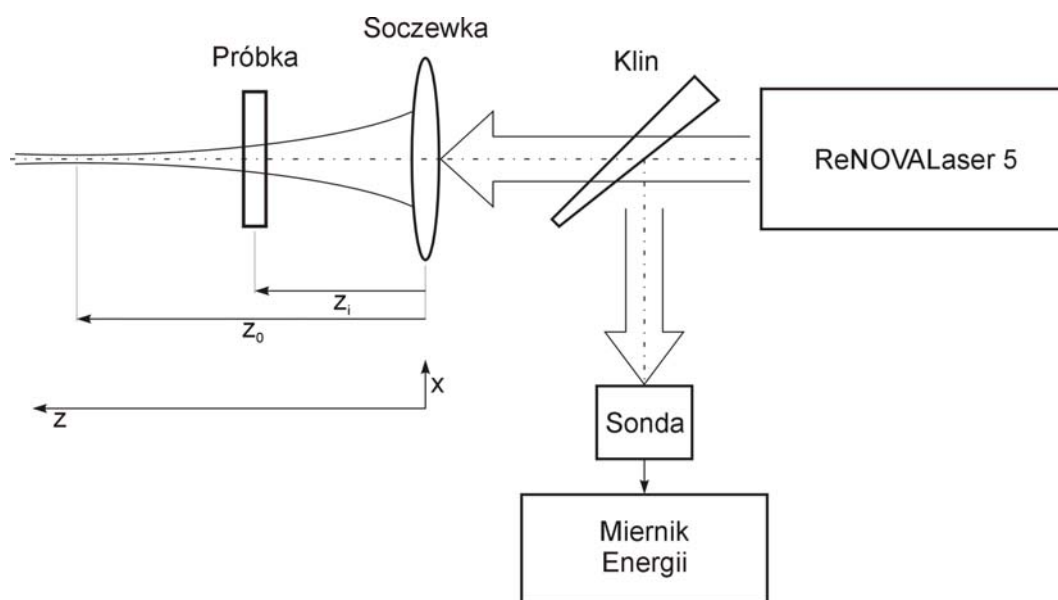
Struktura i właściwości fizyko-chemiczne kości powodują, że ich oczyszczanie jest znacznie utrudnione. Z powodu higroskopijności i anizotropowości, prowadzących do niejednakowego pęcznienia w różnych kierunkach, wykluczone jest stosowanie różnego rodzaju cieczy. Z kolei łatwość zarysowania lub ukruszenia utrudnia wykorzystanie materiałów ściernych. Dlatego niezastąpionym narzędziem przy czyszczeniu obiektów z kości jest laser, a stąd wynika konieczność znajomości progowej gęstości energii promieniowania, przy której zachodzi uszkodzenie jej powierzchni.

Wykorzystanie różnego rodzaju laserów do szeroko rozumianej obróbki żywych tkanek kostnych zostało już szczegółowo opisane w literaturze. Jednak w przypadku obiektów zabytkowych wykonanych z tego typu materiałów, większość prac dotyczyła skamielin [3, 4], a autorom znana jest tylko jedna publikacja traktująca o bezpiecznych dawkach energii przy czyszczeniu kości słoniowej [5].

2. UKŁAD EKSPERYMENTALNY

Wyznaczanie progowej gęstości energii promieniowania laserowego, przy której następuje uszkodzenie powierzchni próbki wykonanej z jakiejś kości,

przeprowadzono metodą z-scan w układzie, którego schemat pokazano na rysunku 1. Badaną próbkę, umieszczaną początkowo w torze wiązki laserowej w niewielkiej odległości od soczewki, przesuwno następnie co 5 mm w kierunku płaszczyzny przewężenia (zwiększając w ten sposób gęstość energii na powierzchni próbki) i poddawano ekspozycji na jeden impuls laserowy, do momentu wystąpienia widocznego gołym okiem uszkodzenia powierzchni. Próbkę wyjmowano wtedy z układu eksperymentalnego i poddawano oględzinom pod mikroskopem, w celu dokładnego zweryfikowania przy jakiej odległości z_i od soczewki wystąpiło uszkodzenie powierzchni. Następnie, próbkę ponownie umieszczano w torze wiązki laserowej, w miejscu przesuniętym w kierunku soczewki o 5 do 10 mm względem położenia z_i , przy którym stwierdzono uszkodzenie, po czym próbkę przysuwano co 1 mm w kierunku płaszczyzny przewężenia, aby zlokalizować dokładnie miejsce, a tym samym gęstość energii, w którym ono następuje. Należy nadmienić, że każdą próbkę przesuwno także poprzecznie w stosunku do osi wiązki laserowej, aby z jednej strony impuls laserowy oddziaływał za każdym razem ze świeżą, nieobrobioną wcześniej powierzchnią próbki, a z drugiej, aby uzyskać uśrednianie po powierzchni, minimalizując tym samym wpływ ewentualnych niejednorodności lub defektów powierzchni na wyznaczane progi uszkodzenia.



Rys. 1. Schemat układu eksperymentalnego

Wykorzystany w eksperymencie laser Nd:YAG typu ReNOVALaser 5 pozwala otrzymywać promieniowanie o pięciu różnych długościach fal. Do naświetlania próbek kości wykorzystaliśmy podstawową długość fali 1064 nm

(maksymalna energia impulsu 500 mJ), oraz jej drugą harmoniczną 533 nm (maksymalna energia impulsu 250 mJ) i trzecią harmoniczną 355 nm (maksymalna energia impulsu 90 mJ). Dla każdej z tych długości fal zostały wyznaczone parametry przestrzenne wiązki laserowej w przestrzeni obrazowej soczewki [1]: położenie przewężenia z_0 , średnicę przewężenia d_0 oraz kąt rozbieżności wiązki θ . Parametry, zamieszczone w tabeli 1, pozwalały w łatwy sposób obliczać niezbędną w danym położeniu z_i gęstość energii na powierzchni próbki. Warto w tym miejscu podkreślić, że system ReNOVALaser 5 emituje wiązkę wyjściową o rozkładzie energii w przekroju poprzecznym bliskim rozkładowi „top-hat”. Dlatego uzyskiwane gęstości energii są wartościami dokładnymi, a nie średnimi, jak w przypadku każdego innego rozkładu poprzecznego energii, przykładowo gaussowskiego.

TABELA 1

Parametry przestrzenne wiązki laserowej dla każdej z trzech długości fal.

Długość fali λ [nm]	Średnica przewężenia d_0 [mm]	Położenie przewężenia z_0 [mm]	Kąt rozbieżności θ [mrad]
1064	0,50	64	84
532	0,23	67	94
355	0,36	64	108

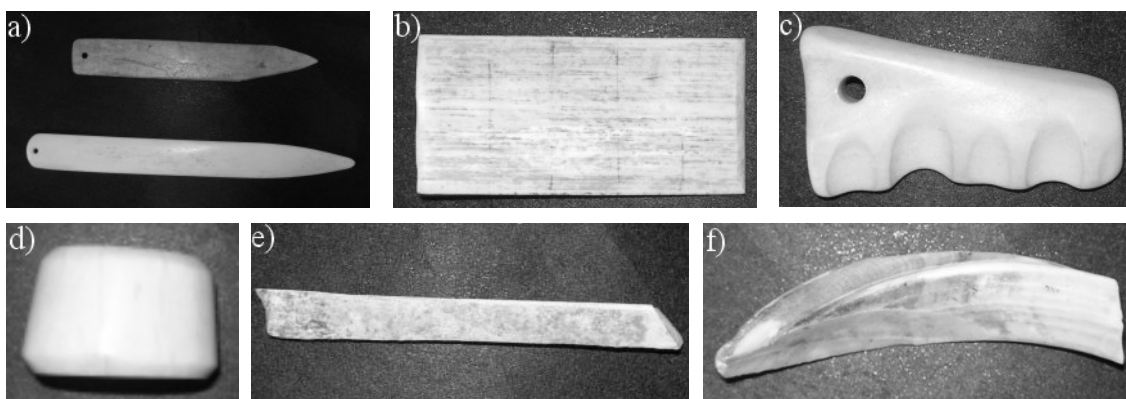
W procesie wyznaczania progów uszkodzenia próbek kości laser wykorzystywano w reżimie pracy „single-shot”. Gdy stwierdzono jednak, że uszkodzenie występuje w jakimś położeniu z_i , któremu odpowiada określona gęstość energii, próbkę umieszczano w miejscu przesuniętym o 10 do 15 mm w kierunku soczewki (zmniejszając znacznie gęstość energii) i poddawano ekspozycji na impulsowe promieniowanie laserowe o częstotliwości repetycji impulsów 10 Hz, po czym przesuwano w kierunku płaszczyzny przewężenia wiązki, aż do wystąpienia uszkodzenia powierzchni próbki. Procedura taka pozwalała stwierdzić, czy występują istotne różnice między oddziaływaniem pojedynczych impulsów, a serią impulsów o stosunkowo dużej częstotliwości powtarzania, które stosuje się w praktyce podczas laserowego oczyszczania obiektów. Wykorzystywany system ReNOVALaser 5 pozwalał na regulację częstotliwości powtarzania impulsów w zakresie od pojedynczych strzałów do 10 Hz. Czas trwania impulsu laserowego był stały i wynosił 15 ns (FWHM).

Zgodnie ze schematem na rysunku 1, w tor wiązki laserowej, między wyjściem lasera i soczewką, wstawiono dodatkowo klin optyczny. Odbitą częściowo od niego wiązkę laserową kierowano na sondę sprzężoną z miernikiem energii. Dzięki temu można było realizować pomiar energii każdego impulsu lasero-

wego, co pozwalało na dokładne wyznaczenie gęstości energii promieniowania laserowego na powierzchni podczas oddziaływania z badaną próbką.

3. BADANE PRÓBKKI

Do badań wykorzystane zostały pokazane na rysunku 2 próbki pięciu różnych rodzajów kości, w tym próbki wykonane z żebra wołowego, kości słoniowej, rogu wołowego, piszczeli wołowej i kła dzika. W przypadku widocznej na zdjęciu 2a) próbki wykonanej z żebra wołowego, mieliśmy do czynienia z dwoma przypadkami, czystej kości o biało-kremowym kolorze z licznymi szarymi, podłużnymi plamkami na powierzchni, oraz kości pokrytej brązową patyną, także z licznymi ciemnymi plamkami. Podobnie w przypadku kości słoniowej, pierwsza próbka widoczna na zdjęciu 2c) miała naturalny kremowo-biały kolor, natomiast powierzchnia drugiej, pokazanej na zdjęciu 2b), pokryta była licznymi brązowymi plamami.



Rys. 2. Wykorzystane w eksperymencie próbki kości:

a) żebra wołowe, b), c) kość słoniowa, d) róg bawoli, e) piszczel wołowa, f) kiel dzika

Poddane badaniom w eksperymencie próbki kości zaliczyć można do dwóch grup. W pierwszej, obejmującej kości tworzące szkielet organizmu, znajdują się próbki wykonane z żebra i piszczeli wołowej. Drugą grupę obejmującą pozostałe próbki, stanowią kości zębowe, najczęściej wyrastające na zewnątrz organizmu w postaci kłów, rogów, pazurów czy racic. Generalnie, tkanka kostna składa się żywych komórek osadzonych w twardej matrycy złożonej z fosforanów i innych minerałów wapnia, związanych razem kolagenem. W przypadku drugiej wymienionej grupy dodatkowo występuje keratyna, a unikalne właści-

wości kości słoniowej pochodzą od dużej zawartości kryształów hydroksyapatytu osadzonego w kolagenie [8]. Ogólnie jednak, bez względu na rodzaj, kości jako materiał biologiczny, podlegają bardzo silnym zmianom pod względem składu jak i struktury, co może mieć znaczny wpływ na ich odporność na promieniowanie laserowe. Dlatego, prezentowanych w tym artykule wyników badań nie należy traktować jako wartości bezwzględnych, a tylko jako wskazówki i ogólne zarysowujące się tendencje, którymi należy kierować się podczas czyszczenia obiektów wykonanych z różnego rodzaju kości.

4. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

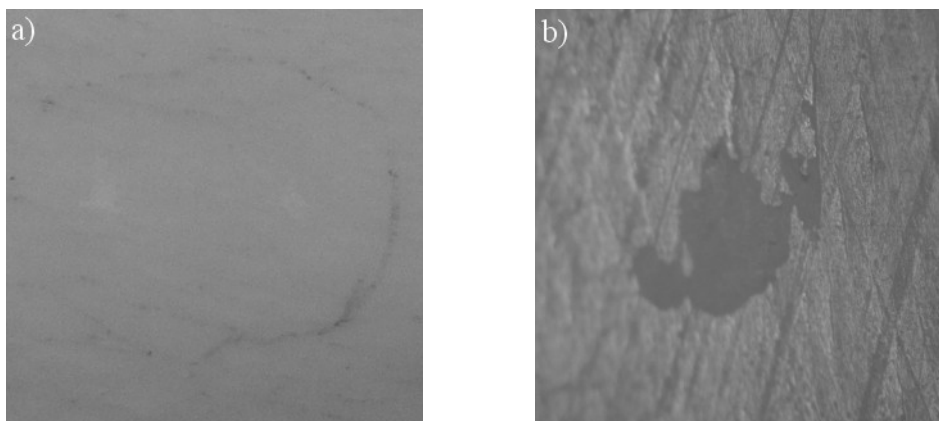
4.1. Pierwsza harmoniczna (1064 nm)

Podczas oddziaływania pojedynczych impulsów promieniowania laserowego o długości fali 1064 nm z czystą próbką wykonaną z żebra wołowego (dolna próbka na zdjęciu 2a), wyraźne, widoczne gołym okiem uszkodzenia powierzchni, pokazane na rysunku 3, pojawiały się przy gęstości energii wynoszącej około $4,9 \text{ J/cm}^2$. Przy mniejszych gęstościach energii, poniżej $4,8 \text{ J/cm}^2$, nie obserwowano żadnych zmian koloru na ani tekstury powierzchni próbki, skutecznie usuwane były natomiast obecne na niej nawarstwienia obce.

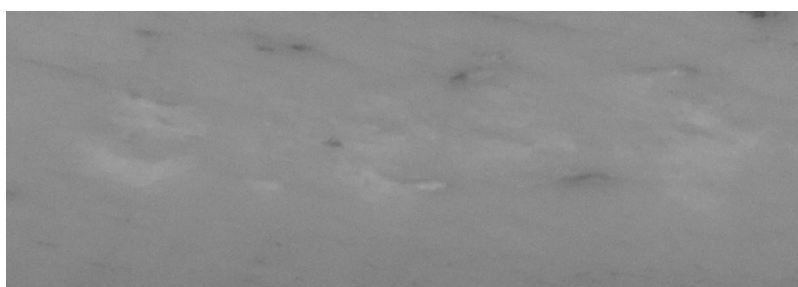
Próbkę tą poddano także naświetlaniu promieniowaniem lasera pracującego z repetycją. W pierwszym przypadku, próbkę umieszczono tak, aby gęstość energii wynosiła 3 J/cm^2 i jedno miejsce na jej powierzchni poddano oddziaływaniu 20 impulsów z częstotliwością repetycji 2 Hz. Nie zaobserwowano żadnych zmian na powierzchni. Zwiększenie gęstości energii do $3,2 \text{ J/cm}^2$ oraz repetycji do 10 Hz (170 impulsów w jedno miejsce) także nie spowodowało widocznych gołym okiem, ani pod mikroskopem, uszkodzeń powierzchni próbki. Pojawiły się one dopiero przy gęstości energii $4,1 \text{ J/cm}^2$ i repetycji 10 Hz. Naświetlanie jednego miejsca ciągiem złożonym z 15 do 50 impulsów, powodowało wyraźne i rozległe uszkodzenia powierzchni, pokazane na rysunku 4.

W przypadku drugiej próbki wykonanej z żebra wołowego (górną próbką na zdjęciu 2b), brązowa i niejednorodna patyna na powierzchni utrudniała jednoznaczne wyznaczenie progu uszkodzenia. Dodatkowo, proces ten komplikowały liczne ciemne plamki na powierzchni. Dlatego, wyraźnie zaznaczone przy patrzeniu gołym okiem uszkodzenie od pojedynczego impulsu laserowego pojawiało się przy znacznie zróżnicowanych gęstościach energii: $5,2 \text{ J/cm}^2$, $6,3 \text{ J/cm}^2$ i $10,4 \text{ J/cm}^2$. Stosowanie przy czyszczeniu tej próbki gęstości energii

poniżej 5 J/cm^2 nie powodowało żadnych oznak uszkodzenia powierzchni kości. Zastosowanie podwójnej, potrójnej lub poczwórnej ekspozycji dawało już jednak wyraźnie określony i znacznie mniejszy próg uszkodzenia, wynoszący około $3,9 \text{ J/cm}^2$. Pojawiały się wtedy wyraźnie widoczne gołym okiem uszkodzenia pokazane na rysunku 5.



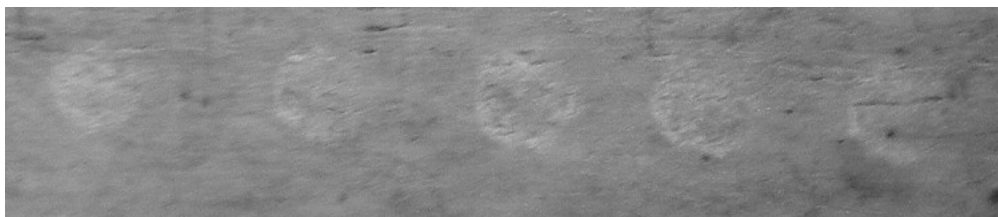
Rys. 3. Uszkodzenia powierzchni "białej" próbki żebra wołowego spowodowane przez pojedyncze impulsy laserowe (długość fali 1064 nm): a) gęstość energii $6,5 \text{ J/cm}^2$ (po lewej) i $4,9 \text{ J/cm}^2$ (po prawej), b) powiększone 12 razy prawe uszkodzenie z rys. 3b



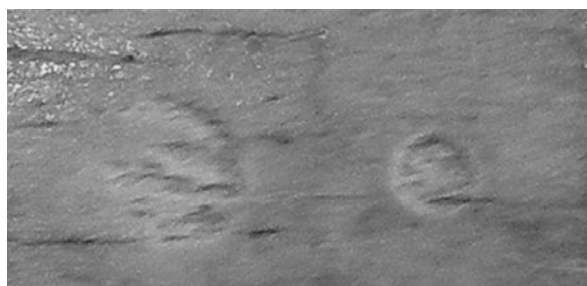
Rys. 4. Uszkodzenia powierzchni "białej" próbki żebra wołowego spowodowane przez impulsy laserowe (długość fali 1064 nm): repetycja 10 Hz, gęstość energii $4,1 \text{ J/cm}^2$

Podobnie jak w poprzednim przypadku, zastosowanie lasera pracującego z repetycją 10 Hz do czyszczenia pokrytej brązową patyną próbki wykonanej z żebra wołowego prowadziło do zmniejszenia progu uszkodzenia do wartości $3,8 \text{ J/cm}^2$. Wynik oddziaływania 25 impulsów o częstotliwości powtarzania 10 Hz i średniej gęstości energii $3,8 \text{ J/cm}^2$, w postaci głębokiego krateru z wyraźnym obrzeżem, pokazany został na rysunku 6 (lewy krater). Widoczny tu z prawej

strony, głębszy i ostrzej zaznaczony krater jest wynikiem ablacji 45 impulsami o średniej gęstości energii $17,4 \text{ J/cm}^2$. Z przeprowadzonych prób wynika, że całkowicie bezpieczna gęstość energii dla badanej próbki wynosił poniżej $3,5 \text{ J/cm}^2$. Powierzchnia próbki poddana ekspozycji 96 impulsów nie uległa żadnej widocznej gołym okiem zmianie.



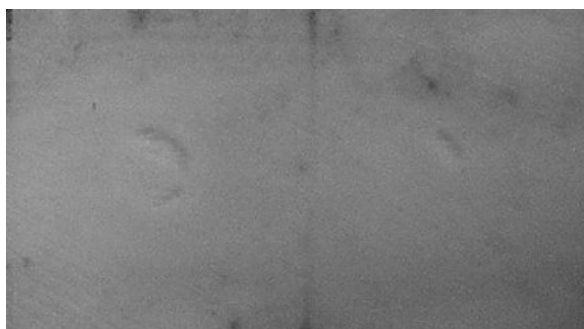
Rys. 5. Uszkodzenia powierzchni “brązowej” próbki żebra wołowego spowodowane przez pojedyncze impulsy laserowe (długość fali 1064 nm): od prawej podwójna, potrójna i poczwórna ekspozycja przy gęstości energii $3,9 \text{ J/cm}^2$, oraz pojedyncza i podwójna ekspozycja przy gęstości energii $5,2 \text{ J/cm}^2$



Rys. 6. Uszkodzenia powierzchni “brązowej” próbki żebra wołowego spowodowane przez impulsy laserowe (długość fali 1064 nm): repetycja 10 Hz, gęstość energii $3,8 \text{ J/cm}^2$ (po lewej) i $17,4 \text{ J/cm}^2$ (po prawej)

Próbka wykonana z kości słoniowej, przedstawiona na rysunku 2b), okazała się bardzo odporna na promieniowanie o długości fali 1064 nm. W zasadzie nie udało się uzyskać uszkodzenia powierzchni pojedynczymi impulsami, które byłyby wyraźnie widoczne gołym okiem. Przy dużych gęstościach energii, powyżej $8,7 \text{ J/cm}^2$, pojawiały się zmiany tekstury powierzchni polegające na jej wygładzeniu. Dalsze zwiększanie gęstości energii, szczególnie powyżej 20 J/cm^2 , okazało się bezcelowe z powodu występowania przebicia w znajdującym się nad powierzchnią próbki powietrzu. Tworzona w ten sposób plazma rozpraszała wiązkę laserową, skutecznie ekranując powierzchnię próbki przed oddziaływaniem promieniowania laserowego. W rezultacie nie mogło wystąpić żadne uszkodzenie testowanej próbki.

Zastosowanie ciągu impulsów laserowych o częstotliwości powtarzania 10 Hz i gęstości energii powyżej 7 J/cm² prowadziło do znacznych uszkodzeń powierzchni próbki kości słoniowej. Na rysunku 7 pokazano wyraźnie widoczne gołym okiem dwa kraterki uzyskane przy gęstości energii 7,6 J/cm² (po prawej) oraz 11 J/cm² (po lewej). Pierwszy krater jest wynikiem oddziaływania 30 impulsów, natomiast drugi uzyskano w wyniku ablacji 20 impulsami. Przy gęstościach energii poniżej 6 J/cm² nie pojawiają się natomiast żadne widoczne gołym okiem zmiany, poza wyżej omawianym wygładzeniem tekstury powierzchni. Przykładowo, ekspozycja 72 impulsami o repetycji 10 Hz przy gęstości energii 5,7 J/cm² spowodowała tylko oczyszczenie powierzchni, objawiające się jej rozjaśnieniem i widoczne pod mikroskopem zmiany tekstury.



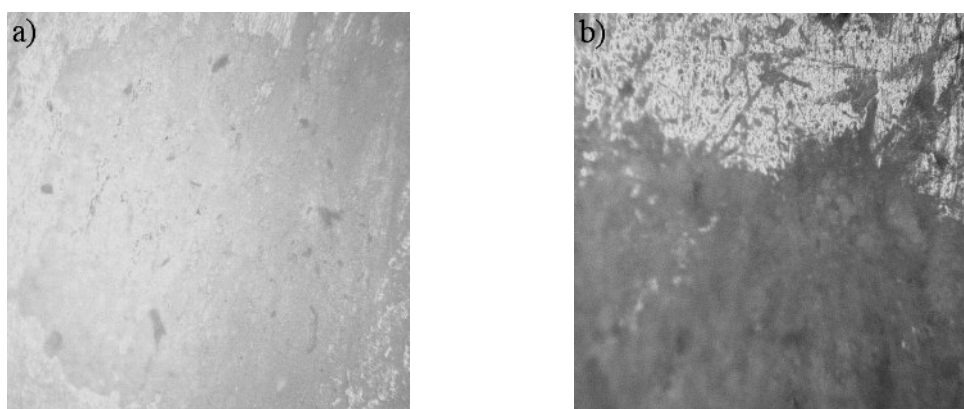
Rys. 7. Uszkodzenia powierzchni próbki kości słoniowej spowodowane przez impulsy laserowe (długość fali 1064 nm): repetycja 10 Hz, gęstość energii 11 J/cm² (po lewej) i 7,6 J/cm² (po prawej)

Podczas eksperymentów z zastosowaniem impulsów o częstotliwości powtarzania 10 Hz, we wszystkich trzech przypadkach obserwowano silną zieloną poświatę w miejscu oddziaływania promieniowania laserowego z powierzchnią próbki. Zjawisko to występowało także przy repetycji 2 Hz oraz, znacznie już słabiej, w przypadku pojedynczych impulsów i kości słoniowej. Przeprowadzono pomiary widma takiej emisji za pomocą spektrometru, które pokazały, że długość fali zielonego światła wynosiła dokładnie 532 nm. Za efekt ten odpowiedzialne jest zatem zjawisko generacji drugiej harmonicznej. Świadczy to o obecności w strukturze badanych kości dużej ilości kryształów pozbawionych środka inwersji [2].

4.2. Druga harmoniczna (532 nm)

Na rysunku 8 zaprezentowano obrazy uszkodzeń powierzchni próbek wykonanych z żeber wołowych, spowodowanych pojedynczymi impulsami pro-

mieniowania laserowego o długości fali 532 nm. W przypadku biało-kremowej kości (dolna próbka na rys. 2a), widoczne gołym okiem uszkodzenie pojawiało się przy gęstości energii 7,7 J/cm², a dla próbki pokrytej brązową patyną (górna próbka na rysunku 2a), wartość ta wynosiła około 8,6 J/cm². O ile dla pierwszej próbki można było określić bezpieczny poziom gęstości energii, poniżej 5 J/cm², o tyle dla drugiej, z wyżej omówionych względów, trudno jest jednoznacznie określić próg uszkodzenia, a tym samym mówić o bezpiecznych dawkach energii. Uszkodzenia miały tu charakter rozległych i nieregularnych zagłębień, takich jak na rysunku 8b), w zależności od miejsca, na które padł impuls.

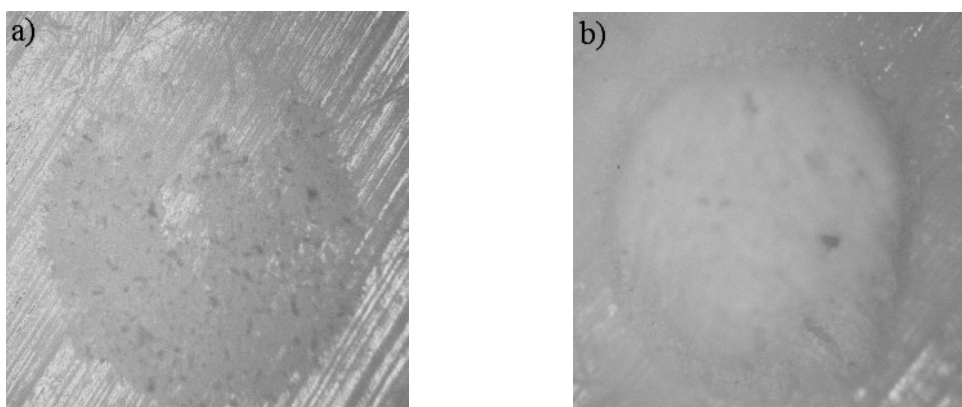


Rys. 8. Uszkodzenia powierzchni próbek żebra wołowego spowodowane przez pojedyncze impulsy laserowe (długość fali 532 nm, powiększenie 12×): a) „biała” próbka, gęstość energii 7,7 J/cm², b) „brązowa” próbka, gęstość energii 8,6 J/cm²

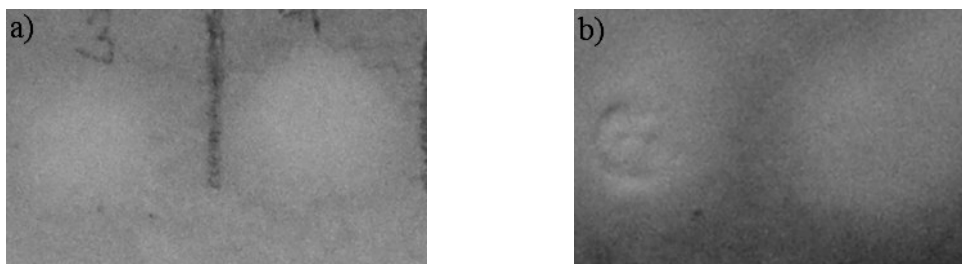
Podobnie do eksperymentów z podstawową harmoniczną 1064 nm, próbka wykonana z kości słoniowej okazała się także bardzo odporna na pojedyncze impulsy promieniowania o długości fali 532 nm. Widoczne gołym okiem zagłębienia na powierzchni, pokazane na rysunku 9a), pojawiały się dopiero, gdy gęstość energii osiągnęła poziom 18,6 J/cm². Przy słabszych ekspozycjach obserwować można było jedynie zmiany w teksturze powierzchni próbki. Zwiększenie częstotliwości powtarzania impulsów do 10 Hz spowodowało jednak znaczne zmniejszenie progu uszkodzenia. Na rysunku 9b) przedstawiono zdjęcie krateru uzyskanego przy gęstości energii 15,9 J/cm². Z przeprowadzonych testów wynika, że próg uszkodzenia mieści się tu na poziomie 5 J/cm², a całkowicie bezpieczną pracę osiągnąć można przy gęstościach energii poniżej 3,5 J/cm².

Pojedynczymi impulsami promieniowania laserowego, o długości fali 532 nm, nie udało się uszkodzić także drugiej próbki kości słoniowej, pokazanej na rysunku 2c). Stosowane w eksperymencie gęstości energii, aż do wartości około 9 J/cm², prowadziły jedynie do rozjaśnienia powierzchni i usuwania z niej

nawarstwień, co widać wyraźnie na rysunku 10a). Zwiększenie częstotliwości powtarzania impulsów do 10 Hz powodowało, że już przy gęstości energii poniżej 4 J/cm² powstawały duże i głębokie dziury o nierównym dnie. Przykład takiego krateru, uzyskanego przy oddziaływaniu 40 impulsów przy gęstości energii 3,5 J/cm², pokazano na rysunku 10b). Okazało się, że bezpieczne czyszczenie tej próbki promieniowaniem o podwyższonej repetycji impulsów, jak widać na rysunku 10b), można było osiągnąć przy poziomach ekspozycji poniżej 2 J/cm².



Rys. 9. Uszkodzenia powierzchni próbki kości słoniowej spowodowane przez impulsy laserowe (długość fali 532 nm, powiększenie 12×): a) pojedynczy impuls, gęstość energii 18,6 J/cm², b) repetycja 10 Hz, gęstość energii 15,9 J/cm²



Rys. 10. Efekty oddziaływania drugiej harmonicznej (532 nm) z próbką kości słoniowej: a) pojedynczy impuls, gęstość energii 5,1 J/cm² (po lewej) i 8,2 J/cm² (po prawej), b) 40 impulsów, repetycja 10 Hz, gęstość energii 3,5 J/cm² (po lewej) i 1,9 J/cm² (po prawej)

Badana próbka kości rogu wołowego, pokazana na rysunku 2d), podobnie do kości słoniowej, charakteryzowała się dużym progiem uszkodzenia. Pojedyncze impulsy promieniowania uszkadzały ją dopiero przy gęstościach energii powyżej 8 J/cm². Mniejsze poziomy ekspozycji powodowały jedynie rozjaśnienie powierzchni próbki. Po zwiększeniu częstotliwości repetycji impulsów do 10 Hz, próg uszkodzenia znacząco zmalał do wartości 4,8 J/cm². Stosowanie w tym

wypadku mniejszych gęstości energii, przykładowo $3,5 \text{ J/cm}^2$, prowadziło po 24 impulsach do zmiany kolorystyki i zmatowienia powierzchni. Takie samo zachowanie obserwowano w przypadku próbki kła dzika, której nie uszkodzono nawet przy gęstościach energii rzędu 16 J/cm^2 . Zauważalne były jedynie przebarwienia powierzchni. Dalsze zwiększanie gęstości energii powodowało przebicia w powietrzu, efektywnie ekranujące próbkę przed promieniowaniem laserowym. Tak duża odporność na impulsowe promieniowanie laserowe obu próbek, zbliżona do wytrzymałości kości słoniowej, jest wynikiem ich pochodzenia od tego samego rodzaju tkanki co kość słoniowa, od tkanki zębowej. Zatem ich struktura jak i skład są do siebie zbliżone [6].

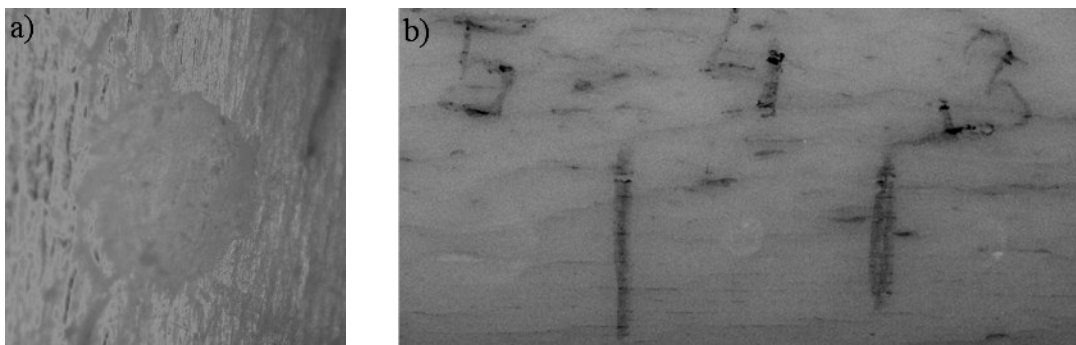
Inaczej wyglądało oddziaływanie promieniowania drugiej harmonicznej lasera Nd:YAG z kością piszczelową wołu, której wygląd pokazano rysunku 2e). Ze względu na grube, szaro-czarne nawarstwienia na jej powierzchni, nie można było określić precyzyjnie progu uszkodzenia, gdyż pojedynczy impuls w pierwszej kolejności je właśnie usuwał. Jednak kilkukrotna już ekspozycja tego samego miejsca, szczególnie gdy laser pracował z częstotliwością repetycji 10 Hz, nawet przy stosunkowo niewielkich gęstościach energii, dawała w wyniku wyraźne, głębokie uszkodzenia powierzchni. Stwierdzono, że bezpieczne czyszczenie tego typu kości promieniowaniem impulsowym o podwyższonej repetycji, można zrealizować przy gęstościach energii poniżej 2 J/cm^2 .

4.3. Trzecia harmoniczna (355 nm)

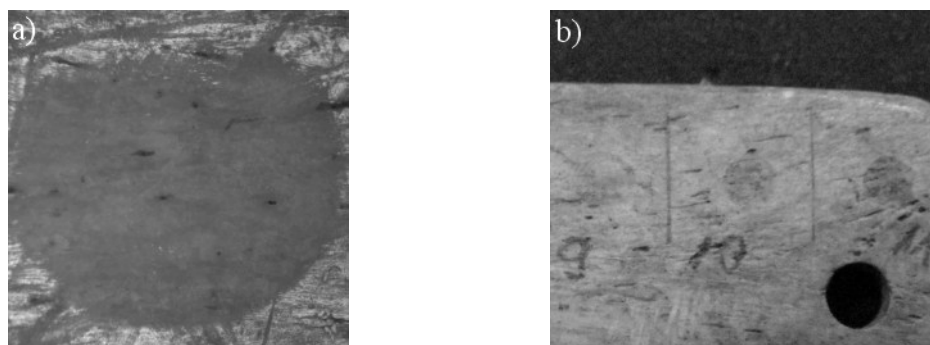
Promieniowanie trzeciej harmonicznej lasera Nd:YAG o długości fali 355 nm, mieszczące się w zakresie bliskiego nadfioletu widma, dawało najniższe progi uszkodzenia. W przypadku „białej” próbki z żebra wołowego, uszkodzenie powierzchni pojedynczym impulsem następowało przy gęstości energii $2,3 \text{ J/cm}^2$, a jego wygląd pokazano na rysunku 11. Zastosowanie niższych poziomów naświetlania nie powodowało wprawdzie widocznych gołym okiem ubytków, prowadziło jednak do żółknięcia powierzchni w obszarze oddziaływania z wiązką laserową, pokazane na rysunku 11b). Identyczne zjawiska występowały przy ekspozycji impulsami o częstotliwości powtarzania 10 Hz, gdzie bezpieczna wartość gęstości energii wynosiła poniżej $1,5 \text{ J/cm}^2$. Tu obserwowano dodatkowo zmiany koloru powierzchni (żółknięcie) w postaci aureoli wokół strefy padania wiązki laserowej, widoczne na lewej części rysunku 11b).

Najniższe progi uszkodzenia promieniowaniem o długości fali 355 nm osiągnięto dla próbki żebra wołowego pokrytej brązową patyną. Zarówno w przypadku pojedynczych impulsów, jak i przy częstotliwości repetycji 10 Hz, uszkodzenie powierzchni pojawiało się już przy gęstości energii wynoszącej zaledwie około 1 J/cm^2 . Nieznaczne jej zwiększenie powodowało powstawanie regular-

nych i głębokich kraterów, takich jak pokazany na rysunku 12a). Przy wielokrotnej ekspozycji z częstotliwością powtarzania 10 Hz obserwowano ciemno brązowe przebarwienia w strefie oddziaływania, typu widocznego na rysunku 12b), nawet, gdy poziom gęstości energii był na tyle niski, że promieniowanie nie dziurawiło powierzchni.



Rys. 11. Uszkodzenia powierzchni „białej” próbki żebra wołowego spowodowane przez promieniowanie trzeciej harmonicznej (355 nm): a) pojedynczy impuls, $2,3 \text{ J/cm}^2$ (powiększenie $12\times$), b) po prawej – 35 impulsów, 10 Hz, 1 J/cm^2 , w środku – pojedynczy impuls, $2,3 \text{ J/cm}^2$, po prawej – pojedynczy impuls, $4,8 \text{ J/cm}^2$



Rys. 12. Uszkodzenia powierzchni „brązowej” próbki żebra wołowego spowodowane przez promieniowanie trzeciej harmonicznej (355 nm): a) pojedynczy impuls, $2,8 \text{ J/cm}^2$ (powiększenie $12\times$), b) po lewej – 40 impulsów, 10 Hz, $0,6 \text{ J/cm}^2$, w środku – 35 impulsów, 10 Hz, $1,0 \text{ J/cm}^2$, po prawej – 65 impulsów, 10 Hz, $1,0 \text{ J/cm}^2$

Najwyższe progi uszkodzenia dla promieniowania trzeciej harmonicznej lasera Nd:YAG, podobnie jak dla podstawowej i drugiej, uzyskano dla obu próbek wykonanych z kości słoniowej. Gęstość energii, przy której pojawiało się widoczne gołym okiem uszkodzenia powierzchni pojedynczym impulsem była zbliżona: $2,6 \text{ J/cm}^2$ dla pierwszej próbki, a dla drugiej około 3 J/cm^2 . Podobnie,

przy oddziaływaniu impulsami o częstotliwości powtarzania 10 Hz, próg uszkodzenia w obu przypadkach wynosił $0,9 \text{ J/cm}^2$. Oddziaływanie pojedynczymi impulsami, nawet poniżej progu uszkodzenia, prowadziło do żółknięcia i matowienia strefy oddziaływania. Ciąg impulsów o podwyższonej repetycji powodował dodatkowo, w przypadku drugiej z próbek z rysunku 2c), pojawianie się wyraźnej, zabarwionej na żółto aureoli wokół miejsca padania wiązki laserowej (ślad 6, 7 i 8 na rys. 14a). Przykładowe efekty wywoływane przez promieniowanie laserowe o długości fali 355 nm na powierzchni kości słoniowej zaprezentowano na rysunkach 13 i 14.



Rys. 13. Efekty oddziaływania trzeciej harmonicznej (355 nm) z próbką kości słoniowej z rys. 2b): a) ślad 1 – pojedynczy impuls, $1,6 \text{ J/cm}^2$, ślad 2 – pojedynczy impuls, $2,3 \text{ J/cm}^2$, ślad 3 – pojedynczy impuls, $4,9 \text{ J/cm}^2$, ślad 4 – 40 impulsów, 10 Hz, $0,6 \text{ J/cm}^2$, ślad 5 – 50 impulsów, 10 Hz, $0,9 \text{ J/cm}^2$, b) pojedynczy impuls, $4,9 \text{ J/cm}^2$ (powiększenie 12×)



Rys. 14. Efekty oddziaływania trzeciej harmonicznej (355 nm) z próbką kości słoniowej z rys. 2c): a) ślad 4 – pojedynczy impuls, $6,8 \text{ J/cm}^2$, ślad 5 – pojedynczy impuls, $26,8 \text{ J/cm}^2$, ślad 6 – 55 impulsów, 10 Hz, $1,0 \text{ J/cm}^2$, ślad 7 – 55 impulsów, 10 Hz, $1,3 \text{ J/cm}^2$, ślad 8 – 55 impulsów, 10 Hz, $2,2 \text{ J/cm}^2$, b) pojedynczy impuls, $6,8 \text{ J/cm}^2$ (powiększenie 12×)

W uzupełnieniu należy nadmienić, że we wszystkich eksperymentach z trzecią harmoniczną lasera Nd:YAG, obserwowano pojawianie się chmury ciemnego i gęstego dymu podczas oddziaływania promieniowania z badanymi próbkami. W przypadku wykorzystywania promieniowania nadfioletowego do czyszczenia obiektów wykonanych z kości należy zwrócić na to uwagę i zastosować odpowiednie systemy wychwyty i filtracji, gdyż obecność dymów może

z jednej strony spowodować zmniejszenie efektywności ablacji, a z drugiej, może stanowić potencjalne zagrożenia dla zdrowia ludzi znajdujących się w pobliżu [7].

5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pokazały, że promieniowanie laserowe wywołuje różne efekty na powierzchni czyszczonych obiektów z kości. Ich natura zależy od długości fali promieniowania, jak i od rodzaju kości, które jako materiał pochodzenia biologicznego, mają bardzo zróżnicowany skład i strukturę. Dlatego, prezentowane tu wyniki powinny być interpretowane jako ogólnie zarysowujące się tendencje i traktowane jako wskazówki, którymi należy kierować się podczas czyszczenia rzeczywistych obiektów.

Uzyskane w trakcie eksperymentu wyniki podsumowano w tabeli 2. Wynika z nich, że najbezpieczniejszym przy czyszczeniu obiektów z kości jest promieniowanie zielone, o długości fali 532 nm. Progi uszkodzeń są tu wyraźnie większe, z wyjątkiem kości słoniowej, dla której korzystniejsze jest stosowanie podstawowej harmonicznej lasera Nd:YAG, o długości fali 1064 nm. Najmniej korzystne pod tym względem okazało się leżące w bliskim nadfiolecie promieniowanie trzeciej harmonicznej o długości fali 355 nm. Oprócz znacząco mniejszych progów uszkodzenia, impulsy laserowe powodowały przebarwienia, wzrost chropowatości i utratę połysku czyszczonej powierzchni. Należy zaznaczyć, że duży wpływ na oddziaływanie promieniowania laserowego z próbkami miały także niejednorodności patyny i nawarstwień obecnych na ich powierzchniach.

TABELA 2

Progi uszkodzeń badanych próbek kości.

	pojedyncze impulsy			10 Hz		
	1064 nm	532 nm	355 nm	1064 nm	532 nm	355 nm
“białe” żebro wołowe	4,9 J/cm ²	7,7 J/cm ²	1 J/cm ²	4,1 J/cm ²	-	< 1,5 J/cm ²
“brązowe” żebro wołowe	5,2 J/cm ²	8,6 J/cm ²	2,6 J/cm ²	3,8 J/cm ²	-	1 J/cm ²
kość słoniowa (próbka 1)	> 20 J/cm ²	18,6 J/cm ²	3 J/cm ²	7 J/cm ²	5 J/cm ²	0,9 J/cm ²
kość słoniowa (próbka 2)	-	>> 9 J/cm ²	-	-	3,5 J/cm ²	0,9 J/cm ²
róg bawoli	-	8 J/cm ²	-	-	4,8 J/cm ²	-
kieł dzika	-	> 16 J/cm ²	-	-	-	-
piszczel wołowa	-	2 J/cm ²	-	-	-	-

Eksperyment pokazał, że duży wpływ na próg uszkodzenia kości ma częstotliwość powtarzania impulsów. Dla wszystkich trzech długości fal, zmiana trybu pracy z pojedynczych impulsów na pracę z repetycją 10 Hz, powodowała znaczące zmniejszenie gęstości energii powodującej uszkodzenie powierzchni. Zjawisko to jest w trakcie badania, a wyniki opublikowane będą w niedalekiej przyszłości.

^{*)} *Praca częściowo dofinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu EUREKA E!3843 EULASNET LASCAN projekt 120/E-410/SPB/EUREKA/KG/DWM 97/2005-2007.*

LITERATURA

1. Jones R.D., Scott T.R., Error propagation in laser beam spatial parameters, *Opt. Quant. Electron.* **26**, 25-34, 1994.
2. Koechner W., *Solid-State Laser Engineering*, 4th edition, Springer, Berlin, 1999.
3. Landucci F., Pecchioni E., Torre D., Mazza P., Pini R., Siano S., Salimbeni R., Toward an optimized laser cleaning procedure to treat important palaeontological specimens, *J. Cult. Heritage* **4**, 106s-110s, 2003.
4. Landucci F., Pini R., Siano S., Salimbeni R., Pecchioni E., Laser clearing of fossil vertebrates: a preliminary report, *J. Cult. Heritage* **1**, S263-S267, 2000.
5. Madden O., Pouli P., Abraham M., Fotakis C., Removal of dye-based ink stains from ivory: evaluation of cleaning results based on wavelength dependency and laser type, *J. Cult. Heritage* **4**, 98s-105s, 2003.
6. Mann E.O., Espinoza M.J., *Identification Guide for Ivory and Ivory Substitutes*, 2nd edition, WWF Publications, Baltimore, 1992.
7. Ostrowski R., Barcikowski S., Marczak J., Ostendorf A., Strzelec M., Walter J., Nanoparticles during laser cleaning of lime stone of the Krakow Wawel Castle, in *Laser Cleaning II*, World Scientific, D. Kane (Ed), Ch. 9, 197-208, 2007.
8. Su X.W., Cui F.Z., Hierarchical structure of ivory: from nanometers to centimeters, *Mat. Sci. Engin.* **C7**, 19-29, 1999.

Rękopis dostarczono, dnia 10,04.2008 r.

Opiniował: prof. dr hab. inż. Władysław Dybczyński

SAFE LASER CLEANING OF BONE OBJECTS

Roman OSTROWSKI, Jan MARCZAK

ABSTRACT *Art objects are often made of fragile and susceptible to fracture materials, for which laser cleaning is an irreplaceable technique. The same applies to figures and sculptures made of different kinds of bones, so it is needed to determine damage threshold values of laser fluence. The paper, therefore, presents the results of investigations of pulse laser radiation interaction with bovine bones, ivory and boar tusk, utilizing different harmonic wavelengths of Nd:YAG laser in a wide range of fluencies. It includes fundamental wavelength of 1064 nm with maximum energy of 500 mJ and harmonics: 532 nm (250 mJ) and 355 nm (90 mJ), emitted by ReNOVALaser 5 system. Laser fluence has been controlled by direct energy variations or by radiation focusing at the object (spot size from 8 mm to 300 μm), using constant pulse duration of 15 ns. Exact determination of bones damage threshold was based on microscopic investigation of the results of laser pulse irradiation.*

Dr inż. Roman Ostrowski jest specjalistą w dziedzinie fizyki i techniki laserów na ciele stałym, oddziaływania impulsowego promieniowania laserowego z materią oraz metrologii optoelektronicznej. Obecnie prowadzi badania w zakresie zastosowań laserów impulsowych w renowacji dzieł sztuki oraz generacji nanocząstek i nanokoloidów metodą ablacji laserowej. Bierze lub brał udział w realizacji programów międzynarodowych SPB „POLLASNET”, COST Akcja G8, COST Akcja G7, projektów inicjatywy EUREKA E!2542 i E!3483, oraz dwustronnych prac badawczo-rozwojowych we współpracy z "Hannover Laser Centre" (Niemcy). Jest członkiem SPIE. Autor lub współautor kilkudziesięciu publikacji, referatów i komunikatów prezentowanych w czasopiśmie i na konferencjach naukowych.





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. Był lub jest członkiem zespołów, które otrzymały nagrody Dyrektora Instytutu Fizyki Plazmy i Laserowej Mikrosyntezy, Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego, Rektora WAT oraz Dyrektora Instytutu Optoelektroniki. Jest rzeczoznawcą Ministra Kultury i Dziedzictwa Narodowego.