

УДК 621.375.826

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ОКИСЛОВ С МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Любовь Николаевна Баландина, Кирилл Леонидович Попов

*Студенты 5 курса,
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»,
Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

*Научный руководитель: М.А. Коротаева,
аспирант кафедры «Лазерные технологии в машиностроении»,
Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана*

Введение. Одним из самых перспективных направлений лазерной обработки стало использование лазеров в реставрации археологических находок и произведений искусства, в том числе различных металлических артефактов. В данной области лазер применяется в качестве инструмента для очистки поверхности от окислов органических загрязнений, при этом, не изменяя ни фазовый состав металла, ни рельеф поверхности.

Металлические изделия, незащищённые перед воздействием воздуха, почвы (например, археологические находки) или воды, могут иметь на своей поверхности различные коррозионные слои. Бронза, медь и серебро имеют относительно высокую сопротивляемость окружающей среде, но, несмотря на это, с течением времени покрываются тонкой сложной по составу коркой оксидов. Железные же объекты сравнительно больше подвержены коррозии [1].

Основными проблемами, возникающими при очистке металла лазером, являются локальное микроплавление и обесцвечивание металлической поверхности.

При взаимодействии лазерного излучения со сложным по составу загрязнением, которое образовалось под действием окружающей среды, будут происходить процессы, зависящие как от параметров лазерного излучения (длина волны, длительность импульса, мощность излучения, положение фокуса), так и от оптических свойств загрязнения (коэффициент отражения, коэффициент поглощения). Таким образом, перед очисткой металлической поверхности необходимо оптимизировать параметры лазера на основе анализа оптических свойств очищаемой поверхности. А мощность лазерного излучения должна быть такой, чтобы испарять загрязнения и окислы, но при этом минимальным образом воздействовать на основной металл. Существует ещё один способ обеспечения большей сохранности изделия при лазерной обработке. Он заключается в нанесении на поверхность изделия перед обработкой тонкого слоя воды или спиртосодержащей жидкости, которая проникает внутрь загрязнённого слоя. При этом часть энергии поглощается жидкостью и при быстром температурном расширении жидкости слой загрязнения удаляется. Такая очистка называется влажной. По сравнению с сухой взаимодействие лазерного излучения с основным металлом уменьшается, что благотворно влияет на сохранность. Также следует сказать, что в процессе взрывообразного испарения участвуют используемые для защиты поверхности, вещества с низкой температурой плавления (например, воск, масла) [2].

Лазерная очистка заключается в местном нагреве загрязнения лазерным излучением. При этом слой удаляется по причине процессов быстрого термического расширения и абляции структур, имеющих более высокий коэффициент поглощения излучения и меньшую температуру испарения, чем основной металл.

В данной работе будет рассмотрено воздействие лазерного излучения на оксиды меди на примере окисленных медных монет, на которых имеется множество очагов

окисления. Они образуются под воздействием влажной атмосферы, сернистых и солевых соединений в почве. При этом медь разрушается с образованием продуктов коррозии, которые представлены в табл. 1. На археологических находках из меди продукты коррозии имеют сложное строение и состав. В основном это оксиды и соли меди, но также могут присутствовать и оксиды олова и других элементов, входящих в сплав, из которого сделано изделие [3].

Табл. 1. Типичные продукты коррозии меди

Химическое и минералогическое название	Химическая формула	Цвет
Гидрокарбонат (азурит)	$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	синий
Гидрокарбонат (махахит)	$Cu_2(OH)_2CO_3$	зеленый
Закись меди (куприт)	Cu_2O	красный
Черновая медь (тенорит)	CuO	серый и черный
Хлористая медь (нантоцит)	$CuCl$	белый
Хлорид меди (II)	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	синий
Гидрооксихлорид меди	$Cu_2(OH)_3Cl$	зеленый
Сульфид меди (халькоцит)	Cu_2S	черный
Сульфид меди (ковеллин)	CuS	сине-черный
Сульфат меди (гидрокианит)	$CuSO_4$	зеленый
Гидросульфат (антлерит)	$Cu_3(SO_4)(OH)_4$	зеленый
Гидросульфат (брошантит)	$Cu(SO_4) \cdot 3Cu(OH)_2$	зеленый
Силикат меди (хризоколла)	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	сине-зеленый

В следующей таблице (табл. 2) представлены оптические свойства меди в зависимости от длины волны излучения:

Табл. 2. Оптические свойства меди в зависимости от длины волны излучения

Длина волны (мкм)	Коэффициент поглощения ($см^{-1}$)	Коэффициент отражения
0.266	7.8×10^5	0.23
0.5	7.14×10^5	0.43
0.8	7.7×10^5	0.86
1.06	7.7×10^5	0.90
10.6	7.7×10^5	0.99

Как можно видеть из таблицы, Nd:YAG лазер с длиной волны 1.06 мкм должен подойти для наших исследований, так как высокий коэффициент отражения обеспечивает сохранность изделия от оплавления.

Тепловая модель

Процесс лазерной абляции загрязнений может быть описан только в грубом виде, поскольку оптические свойства удаляемых веществ могут значительно отличаться друг от друга. Как показывает опыт, на поверхности одного и того же изделия могут находиться совершенно различные по составу вещества. Частицы веществ могут быть разной текстуры, размеров и равномерности прилегания к основному металлу. Таким образом, можно заключить, что критическая плотность мощности, при которой начинается процесс абляции, будет меняться от участка к участку очищаемой поверхности [4].

Основным условием безопасного применения метода лазерной реставрации является выборочность и ограничение процесса удаления загрязнений. При оптимизации выходных параметров лазерного излучения должны быть проведены исследования на селективность воздействия излучения [5].

При очистке абляцией оксиды меди облучаются короткими лазерными импульсами с крайне высокой плотностью мощности, и таким образом окислы расплавляются и интенсивно испаряются. Обычно в расчётах лазерного воздействия используется теплопроводностная модель, но она не способна в полной мере отразить взаимодействия лазерного излучения с оксидом. Поэтому в этом случае будет применена двумерная модель для оценки области термического воздействия.

Данная модель была разработана Zhang, и она описывала лазерную абляцию оксидов меди [6].

На рисунке показана двумерная модель, учитывающая двухслойную структуру окисленной медной поверхности.

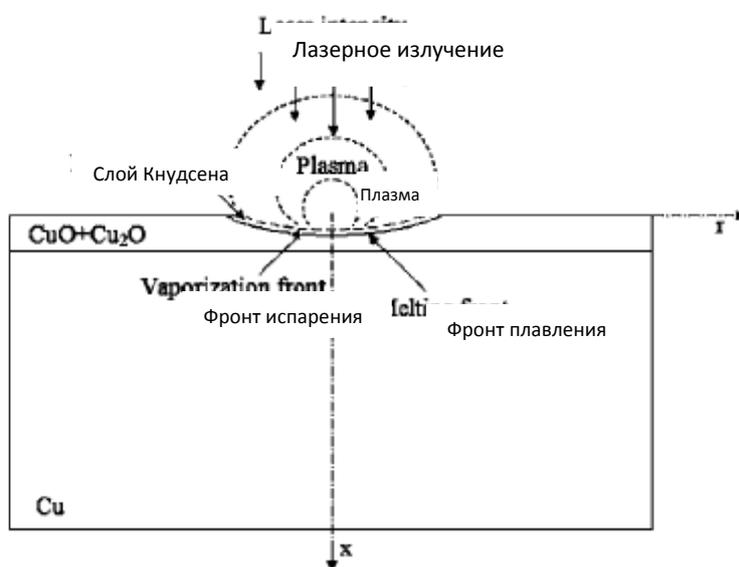


Рис. 1. Двумерная модель абляции оксидов меди

Правильный выбор длительности импульса важен при очистке металлических поверхностей, имеющих низкую температуру плавления.

С помощью соотношения баланса энергии может быть получена приблизительная оценка температуры:

$$\Delta T = \frac{F_a}{\rho_g C_g l},$$

где $F_a = C(1-R)Ie^{-(r/b)^2}$ - плотность энергии поглощения, образующаяся в результате фототермического преобразования световой энергии лазерного пучка при падении на металлическую поверхность, b — радиус луча, падающего на поверхность, C — корректирующий коэффициент от воздействия плазмы. $C = 1$, если интенсивность падающего излучения будет меньше, чем необходимо для формирования плазмы (3×10^7).

Экспериментальная часть

Для экспериментов использовалась установка LRS-150A на базе активного элемента из алюмоиттриевого граната с неодимом с длиной волны 1064 нм. Минимально возможная длительность импульса 100 нс.

Представленный результат получен при воздействии одного импульса на каждый из участков медной поверхности с энергией 3 Дж, длительностью импульса 0,2 мс, диаметром пятна 0,5 мм. С цифры 0 удаление, предположительно, малахита, который с течением времени разрушает поле монеты, осуществилось посредством трёх импульсов.



Рис. 2. До и после лазерного воздействия на окисленную поверхность меди



Рис. 3. До и после лазерного воздействия на окисленную поверхность меди

Однако при этом участки, на которых не было зелёного окисла, покрылись окислом, образовавшегося вследствие реакции меди с окислителями под воздействием высокой температуры. Таким образом, можно заключить, что для более безопасной обработки необходимо снижать длительность импульса, чтобы медь не успела вступить в реакцию окисления.

При уменьшении длительности импульса до минимально возможного значения (0,1 мс) и увеличении его мощности до 100 % можно добиться следующих результатов:



Рис. 4. До и после лазерного воздействия на поверхность окисла при минимально возможной длительности импульса на данной установке

Видно, что значительных изменений на окисленной поверхности не произошло даже при воздействии лазерного излучения в одну и ту же точку.

При увеличении плотности мощности, путём уменьшения диаметра пятна до 0,2 мм можно увидеть, что начинается микроплавление металла:



Рис. 5. Микроплавление поверхности при уменьшении диаметра пятна 0,2 мм

Применяя метод влажной очистки, можно заметить значительное улучшение воздействия лазерного излучения на окисленную поверхность. Дополнительного окисления почти не происходит. На поверхности обнажаются рытвины, в которых находились очаги окисления. В качестве жидкости для смачивания поверхности использовалась обычная водопроводная вода.



Рис. 6. До и после лазерного воздействия при использовании влажного метода очистки

Выводы:

Были исследованы различные способы лазерного удаления окислов с медной поверхности. Самым удачным на данной установке, как и ожидалось, оказался метод влажной очистки лазерным излучением.

В дальнейших работах необходимо провести подобные исследования, но на других лазерных установках с длительностью импульса порядка нескольких нанометров и высокой мощностью, а также провести сравнение между полученными результатами. Кроме этого, необходимо изучить воздействие лазерного излучения другой длины волны (например, 532 нм) на окисленную медную поверхность.

Литература

1. *P. Pasquet, P. Psyllaki, R. Oltra, J.P. Boquillon, P. Leiderer, J. Boneberg, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff.* Laser Cleaning of Oxidised Metallic Materials: Role of the Optical Properties of the Oxide Films. - Laser Techniques and Systems in Art Conservation, Renzo Salimbeni, Editor, 2001, pp 38-41.

2. *Lee J. M., Watkins K. G.* Laser removal of oxides and particles from copper surfaces for microelectronic fabrication. //Optics Express, Vol. 7, No. 2, 2000, pp 68-76.

3. *Siano S., Grazzi F., Парфёнов В.А.* Лазерная очистка позолоченных бронзовых поверхностей // Оптический журнал. – 2008, №7, том 75, с. 18-29.

4. *Геращенко М.Д.* Лазерная очистка медных поверхностей. – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет.

5. *Salimbeni R., Pini R., Siano S.* Controlled laser ablation for the restoration of artworks: principles and applications. - Institute of Quantum Electronics, Florence, Italy, pp 18-26.

6. *Jie Zhang, Youneng Wang, Peng Cheng, and Y. Lawrence Yao.* Effect of pulsing parameters on laser ablative cleaning of copper oxides // Journal of applied physics 99, 064902, 2006.