

Универзитет у Београду
Технолошко-металуршки факултет

Бојана М. Радојковић

**ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКЕ И МИКРОХЕМИЈСКЕ
ПРОМЕНЕ НА ПОВРШИНАМА КЕРАМИЧКИХ
И МЕТАЛНИХ АРТЕФАКАТА ТРЕТИРАНИХ
ЛАСЕРОМ**

Докторска дисертација

Београд, 2017

University of Belgrade
Faculty of technology and metallurgy

Bojana M. Radojković

**PHYSICO-MECHANICAL AND MICRO-CHEMICAL
CHANGES ON THE CERAMIC AND METAL
ARTIFACTS SURFACES TREATED WITH LASER**

Doctoral Disertation

Belgrade, 2017

МЕНТОР:

Др Радмила Јанчић-Hainemann, ред. проф.

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

Др Весна Радојевић, ред. проф.

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Татјана Волков -Хусовић, ред. проф.

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Славица Ристић, научни саветник

у пензији, Београд

Др Душица Стојановић, виши научни сарадник

Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Боре Јегдић, виши научни сарадник

Институт за хемију, технологију и металургију, Београд

Докторанд:

Датум одбране:

Бојана Радојковић, дипл. инж. технологије

Захвалница

Захваљујем се менторки **Др Радмили Јанчић-Напетанп**, редовном професору Катедре за конструкционе и специјалне материјале, Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду на корисним стручним саветима и великој и несебичној помоћи и сарадњи приликом израде ове докторске тезе.

Неизмерну захвалност дугујем својој колегиници **Др Славици Ристић**, научном саветнику у пензији, идејном творцу дисертације, под чијим стручним руководством су урађена целокупна истраживања и обрада резултата дисертације, на помоћи, стручним и пријатељским саветима које ми је несебично пружила у свим фазама израде ове дисертације. Хвала на свесрдној посвећености и стрпљењу.

Такође бих желела да се захвалим **Др Милораду Зрилићу**, ванредном професору у пензији, Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду на срдочној помоћи у раду током докторских студија.

Велику захвалност дугујем **Др Сузани Полић**, вишем научном сараднику, директору Централног института за конзервацију у Београду. Њена стручност и несебична подршка и помоћ приликом извођења експерименталног рада су у многоме допринели квалитету ове дисертације. Захваљујем се на увек срдочној добродошлицу у Централном институту за конзервацију и увек доброј вољи и расположењу за уступање лабораторије и ласера за извођење експеримената.

Захваљујем се **Др Борету Јегдићу**, вишем научном сараднику Института за хемију, технологију и металургију у Београду, за искрену подршку и стручну помоћ и савете током рада на дисертацији.

Захваљујем на помоћи у раду **Др Јоакиму Стриберу** научном сараднику и **Др Александру Ковачевићу**, вишем научном сараднику Института за Физику у Београду, на помоћи при експерименталном третирању узорака ласером.

Такође се захваљујем **Др Александру Крмпоту** вишем научном сараднику Института за Физику у Београду и **Браниславу Салатићу** истраживачу сараднику Института за Физику у Београду на великој помоћи, корисним стручним саветима и несебично одвојеном времену приликом спровођења експеримента са ласерима и LIBS анализом у Лабораторији за фотонику Института за Физику у Београду.

Захваљујем се **Етнографском музеју** у Београду за уступљене музејске узорке текстила са металним везом што је омогућило спровођење експеримента на оригиналним артефактима и чиме је употпуњена дисертација.

Захваљујем се **Јовани Орлић**, истраживачу приправнику Иновационог центра Хемијског факултета Универзитета у Београду за анализу и помоћ при тумачењу резултата узорака XRF методом.

Такође се захваљујем **Филипу Вучетићу**, истраживачу сараднику Иновационог центра Машинског факултета Универзитета у Београду за помоћ при мерењима и тумачењу резултата тврдоће и хрупавости узорака.

Захваљујем се и господину **Миловану Јанићијевићу**, дипл. инж. електротехнике за израду нумеричких модела ширења топлоте на узорцима.

Желела бих да се захвалим и **Министарству просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије** на финансијској помоћи у изради дисертације кроз пројекат "Истраживање и оптимизација технолошких и функционалних перформанси вентилационог млина термоелектране Костолац Б" број ТР 34028/2011.-2017. год.

Срећна сам што имам дивне пријатеље који су ми својом љубављу и пажњом помогли да овај рад доведем до краја.

Мојим милим родитељима, **мајци Гордани** и **оцу Миливоју**, мојој **браћи Немањи** и **Бојану** и породици никада довољно не могу рећи **НА СВЕМУ ХВАЛА**.

ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКЕ И МИКРОХЕМИЈСКЕ ПРОМЕНЕ НА ПОВРШИНАМА КЕРАМИЧКИХ И МЕТАЛНИХ АРТЕФАКАТА ТРЕТИРАНИХ ЛАСЕРОМ

ИЗВОД

Чишћење је један од најважнијих процеса у конзервацији предмета културне баштине, али такође и један од најосетљивијих процеса са могућношћу оштећивања оригиналних материјала. Микроморфолошке и микрохемијске анализе на површинама артефаката пре и после процеса чишћења указују на ефикасност методе чишћења, а представљају и користан податак о пореклу и степену деградације артефакта.

Значај ласерских техника код чишћења предмета културне баштине почива на особинама ове технике као што су висока осетљивост, недеструктивност, селективност, прилагодљивост, применљивост на лицу места и др. Ове технике се данас широко користе у рестаурацији и чишћењу, архитектонских камених површина. Код других предмета културне баштине (слика, вишебојних папирних докумената, керамичких предмета, стакла, метала, текстила итд.) њихова примена се још увек испитује због комплексног процеса деловања ласерског снопа на ове осетљиве материјале. За безбедно и ефикасно чишћење веома је важно одабрати одговарајуће параметаре ласера и оптимизовати методу ласерског чишћења. Због разноликости материјала који се срећу у културној баштини сваки допринос у овој области је изузетно значајан.

У овом раду приказани су принципи методе чишћења ласером, као и резултати примене CO₂, Nd:YAG и Er:Glass ласера код чишћења предмета културне баштине од керамике, метала и предмета сложеног састава (комбинације метал-текстил). Испитивања су спроведена на савременим и археолошким узорцима мењањем параметара ласера као што су таласна дужина, број импулса и енергија снопа. За дијагностику микроморфолошких промена на површини озрачених узорака коришћене су оптичка и СЕМ микроскопија. EDX, LIBS, XRF и XRD анализе коришћене су за испитивање хемијског саства узорака и промена састава које, услед деловања ласера, настају у саставу материјала на зонама третираним ласером. Мерење микро и нано тврдоће спроведено је ради испитивања промене микротврдоће узорка након

деловања ласером на површину. Профилометријским испитивањима одређена је хрпавости озрачених површина узорака пре и након озрачавања. Анализом микроснимака добијених оптичким микроскопом методом анализе слике одређен је степен чишћења површина као и промена овог степена у односу на промену параметара чишћења. Математичко моеловање COMSOL Multiphysics софтверским пакетом коришћено је за моделовање интеракције материјала и ласерског импулса и добијање температурне расподеле на површини материјала услед деловања ласера. Ширења топлоте индуковане ласером спроведено је методом термографије.

Прелиминарна испитивања изведена су на савременим материјалима како би се омогућило успостављање математичког модела који омогућава сагледавање критичких параметара ласерског снопа у погледу сигурности рада са гледишта локалног загревања материјала на месту дејства ласерског снопа. Експериментално су испитани услови уклањања нечистоћа и одређени су параметри сигурног рада ласера. Добијени резултати показују да је примена ласера у чишћењу ових предмета метода будућности јер се помоћу ње могу решити многи проблеми који нису могли бити превазиђени применом класичних метода.

Кључне речи: ласерско чишћење, керамика, метал, металне нити, артефакти, SEM, EDX, XRF, термографија, нумеричко моделовање, анализа слике

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Инжењерство материјала

UDK број: 544.53 : 903.2

PHYSICO-MECHANICAL AND MICRO-CHEMICAL CHANGES ON THE CERAMIC AND METAL ARTIFACTS SURFACES TREATED WITH LASER

ABSTRACT

Cleaning is one of the most important processes for the conservation of cultural heritage artifacts, but also one of the most delicate and potentially damaging to the original materials. Micromorphological and microchemical analyzes of artefacts surfaces material before and after cleaning process indicates on cleaning effectiveness and can also be useful information for determination of artefacts provenience and degradation degree.

Importance of laser techniques in cleaning of cultural heritage objects is based on the properties of these techniques, such as high sensitivity, nondestructivity, selectivity, flexibility, applicability on the spot and others. These techniques are now widely used in the restoration and clean, architectural stone surfaces. In other objects of cultural heritage (picture multicolored paper documents, pottery, glass, metal, textiles, etc.). For reliable and efficient cleaning, selection of the appropriate laser parameters and laser cleaning method optimization is of great significance. Due to the diversity of materials that can be found in cultural heritage, each contribution in this area is extremely important.

In this dissertation, the principles of the laser cleaning method, as well as the results of applying the CO₂, Nd: YAG and Er:Glass lasers in cleaning of cultural heritage objects made of ceramic, metal and complex (metal-textile combination) materials are presented. Laser cleaning investigations are carried out on contemporary and archaeological samples by varying laser parameters such as wavelength, number of pulses and laser beam energies. For the diagnostics of micromorphological changes on the surface of irradiated samples, optical and SEM microscopy were used. EDX, LIBS, XRF and XRD methods were used for the analysis of changes in samples treated zones chemical compositions caused by lasers irradiation. Measurement of micro and nano hardness was carried out to test the change in the microhardness of the sample after laser action on the surface. By profilometry tests the roughness of the irradiated surfaces of samples before and after irradiation are determined. By image analysis the degree of surface cleaning were determined. For laser-material interaction mathematical modeling and obtaining of surface temperature distribution

profiles on samples surfaces, the COMSOL Multiphysics software package was used. The heat induced by the laser was carried out using the thermography method.

Preliminary tests were carried out on contemporary samples with the aim to determine mathematical model that allows the perception of critical laser beam parameters in terms of safety from the point of view of local heating of materials at the point of the laser beam action. The conditions for the laser cleaning were experimentally examined and certain parameters for the safe cleaning were determined. The obtained results show that the application of lasers in the cleaning of these objects is a method of the future because it can solve many problems that could not be overcome by the use of classical methods.

Keywords: laser cleaning, ceramics, metal, metal threads, artifacts, SEM, EDX, XRF, thermography, numerical modeling, image analysis

Scientific field: Technological Engineering

Field of Academic Expertise: Material Engineering

UDC Number: 544.53 : 903.2

САДРЖАЈ

1	УВОД.....	1
1.1	Предмет и методе научног истраживања	1
1.1	Циљ и очекивани резултати истраживања	6
2	ЗАШТИТА КУЛТУРНЕ БАШТИНЕ И ТЕХНОЛОШКЕ ИНОВАЦИЈЕ	8
2.1	Увод заштити културне баштине	8
2.2	Ласери у заштити културне баштине	9
2.2.1	Ласери у дијагностици стања предмета културне баштине	11
2.2.1.1	Ласерске спектроскопске технике.....	12
2.2.1.2	Ласерске интерферометријске технике	16
2.2.2	Улога ласера у дигитализацији културне баштине	18
2.2.3	Ласери у конзервацији културне баштине.....	19
2.3	Приказ најзначајнијих истраживања у свету и код нас у овој области ...	23
3	ЛАСЕРИ И ЛАСЕРСКИ СИСТЕМИ.....	34
3.1	Принцип рада ласера	34
3.2	Параметри ласера.....	40
3.3	Врсте ласера у културној баштини	42
3.3.1	Nd:YAG ласери	43
3.3.2	CO ₂ ласери	46
3.3.3	Er:Glass ласери	48
4	ИНТЕРАКЦИЈЕ ЛАСЕР-МАТЕРИЈАЛ	50
4.1	Механизми интеракције ласер-материјал	51
4.1.1	Механизам апсорпције енергије.....	53
4.1.2	Топлотне једначине.....	57
4.1.3	Механизми ласерског чишћења.....	59
4.2	Ласерска аблација	63
4.2.1	Механизам аблације	66

4.3	Праг оштећења	70
4.4	Чишћење предмета од метала	71
4.5	Чишћење предмета од керамике.....	77
4.6	Чишћење предмета сложеног састава.....	81
5	МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ЕФЕКТА ДЕЛОВАЊА ЛАСЕРСКОГ ЗРАЧЕЊА НА ПОВРШИНИ МАТЕРИЈАЛА.....	84
5.1	Оптичка Микроскопија	84
5.2	SEM и EDX	85
5.3	LIBS	86
5.4	XRF	86
5.5	XRD	87
5.6	Мерење микротврдоће	88
5.7	Микропрофилометрија	90
5.8	Метода анализе дигиталне слике	92
5.9	Нумеричка симулација.....	92
5.10	Термографија	94
6	ЕКПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО	97
6.1	Карактеристике коришћених ласера	98
6.2	Узорци третирани ласерским зрачењем	99
6.2.1	Савремени материјали	99
6.2.2	Музејски експонати	99
7	АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ	101
7.1	Увод.....	101
7.2	Резултати и дискусија.....	103

7.2.1	Плочица од месинга.....	103
7.2.1.1	ОМ и SEM анализа	104
7.2.1.2	EDX анализа.....	114
7.2.1.3	LIBS анализа.....	119
7.2.1.4	Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом.....	120
7.2.1.5	Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће.....	123
7.2.1.6	Нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером у узорку плочице од месинга.....	125
7.2.1.7	Термографско одређивање зоне ширења топлоте ииндуковане ласером	129
7.2.1.8	Одређивање прага оштећења	132
7.2.2	Бакарна плочица	134
7.2.2.1	ОМ и SEM анализа	136
7.2.2.2	Испитивање микрохемијских промена EDX анализом.....	141
7.2.2.3	LIBS анализа.....	143
7.2.2.4	Одређивање прага оштећења	144
7.2.3	Посребрена бакарна плочица ИГБП 1.....	146
7.2.3.1	ОМ и SEM анализа	147
7.2.3.2	Испитивање микрохемијских промена EDX анализом.....	151
7.2.3.3	Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом.....	153
7.2.3.4	Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће.....	155
7.2.3.5	Одређивање прага оштећења	158
7.2.4	Посребрена бакарна плочица ИГБП 4.....	159
7.2.4.1	ОМ и SEM анализа	160
7.2.4.2	Испитивање микрохемијских промена EDX анализом.....	164
7.2.4.3	Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом.....	168

7.2.4.4	Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће	169
7.2.4.5	Одређивање прага оштећења	171
7.2.5	Посребрена бакарна плочица ИГБП 7.....	172
7.2.5.1	ОМ и SEM анализа	173
7.2.5.2	Испитивање микрохемијских промена EDX анализом	176
7.2.5.3	Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом.....	179
7.2.5.4	Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће	181
7.2.5.5	Нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером у узорку посребрене бакарне плочице	183
7.2.5.6	Термографско одређивање зоне ширења топлоте ииндуковане ласером 186	
7.2.5.7	Одређивање прага оштећења	188

8 АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ..... 190

8.1	Увод.....	190
8.2	Резултати и дискусија.....	192
8.2.1	Савремена керамика.....	192
8.2.1.1	ОМ анализа	194
8.2.1.2	Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом.....	197
8.2.1.3	Одређивање морфолошких промена у зони деловања ласером испитивање микрохемијских промена XRF анализом	199
8.2.1.4	Испитивање микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће.....	201
8.2.1.5	Нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером у узорку савремене керамике	202
8.2.1.6	Одређивање зоне ширења топлоте индуковане ласером.....	206

8.2.1.7	Одређивање прага оштећења	210
8.2.2	Керамички Артефакти	212
8.2.2.1	Узорак ИГ04, Иран	212
8.2.2.1.1	ОМ и SEM анализа	215
8.2.2.1.2	Испитивање микрохемијских промена EDX и XRF анализом.....	221
8.2.2.1.3	XRF анализа.....	224
8.2.2.2	Узорак ИГ02-3, околина Тира и Сидона, Либан	226
8.2.2.2.1	ОМ и SEM анализа	229
8.2.2.2.2	EDX анализа	235
8.2.2.2.3	Одређивање прага оштећења	240
8.2.2.3	Узорак ИГ02-8, околина Тира и Сидона, Либан	242
8.2.2.3.1	ОМ анализа.....	244
8.2.2.3.2	XRF анализа.....	252
8.2.2.3.3	LIBS анализа.....	253
8.2.2.3.4	Одређивање прага оштећења	255
8.2.2.4	Узорци ИГ203 А и ИГ203 Б, Стублине, Обреновац	258
8.2.2.4.1	ОМ и SEM анализа	260
8.2.2.4.2	Испитивање микрохемијских промена EDX анализом.....	262
8.2.2.4.3	Одређивање прага оштећења	267

9 АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА ПРЕДМЕТИМА СЛОЖЕНОГ САСТАВА (МЕТАЛ-ТЕКСТИЛ) ТРЕТИРАНИХ ЛАСЕРОМ.. 269

9.1	Увод.....	269
9.2	Резултати и дискусија.....	271
9.2.1	Женска кошуља.....	271
9.2.1.1	ОМ анализа	274
9.2.1.2	SEM анализа	276
9.2.1.3	Испитивање микрохемијских промена EDX и XRD анализом	278
9.2.1.4	XRD анализа.....	281
9.2.1.5	Анализа слике	282
9.2.1.6	Одређивање прага оштећења	283

9.2.2 Сукња Бојче	284
9.2.2.1 Металне нити сукња Бојче	284
9.2.2.1.1 ОМ анализа.....	287
9.2.2.1.2 SEM анализа	290
9.2.2.1.3 Испитивање микрохемијских промена EDX анализом.....	291
9.2.2.1.4 Одређивање прага оштећења.....	294
10 ЗАКЉУЧЦИ И ДАЉА ИСТРАЖИВАЊА.....	296
10.1 Закључци	296
10.2 Даља истраживања	298
ЛИТЕРАТУРА.....	300
Изјава о ауторству.....	324
Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада... 	325
Изјава о коришћењу.....	326

ПРЕГЛЕД СЛИКА:

Слика 1.1: Ласерско чишћење у: а) лабораторији музеја у Ливерпулу [8] и б) лабораторији Централног института за конзервацију у Београду [79].....	3
Слика 2.1: Шематски приказ експерименталне поставке система за LIBS анализу.....	14
Слика 2.2: Пример примене LIBS технике при испитивању пигмената на делу слике из XVIII века [16].....	15
Слика 2.3: Приказ резултата испитивања дефеката на керамичком пехару холографском интерферометријом [121].....	18
Слика 2.4: а) Асмус, Италија, Кремона и б) чишћење на Loggia della Mercanzia у Сиени [149].....	26
Слика 3.1: Кохерентност ласерског зрачења.....	34
Слика 3.2: Поједностављена шема три стања која се појављују у ласеру: 1) Спонтано зрачење, 2) Стимулисано зрачење и 3) Појачавање светлости [157].....	35
Слика 3.3: Шема стимулисаног зрачења код ласерског система са четири енергетска нивоа.....	37
Слика 3.4: Шематски приказ рада ласера [163].....	38
Слика 3.5: Шематски приказ компонената Nd:YAG ласера [165].....	44
Слика 3.6: Дијаграм енергетских нивоа и прелаза Nd:YAG ласера [166].....	45
Слика 3.7: Шематски приказ CO ₂ ласера, конструкција са лонгитудиналним протоком гасова [167].....	47
Слика 3.8: Енергетске стања и прелази у ербијумском активном медијуму [167].....	49
Слика 4.1: Дубина оптичке абсорпције за неколико материјала у задатом опсегу таласних дужина [3].....	53
Слика 4.2: Приказ процеса аблације у времену [178].....	66
Слика 4.3: Нетермичка аблација и различите физичке појаве које се могу јавити приликом деловања ултракратких пулсева на материјал [177].....	68
Слика 4.4: Термичка аблација: различите физичке појаве које се јављају деловањем дугих ласерских пулсева [177].....	69

Слика 4.5: Абсорпционе карактеристике различитих метала у зависности од таласне дужине. Обележене су таласне дужине TEA CO ₂ (10600 nm) и Nd:YAG (1064, 532, 355 nm) ласера [27].....	72
Слика 5.1: Оптички микроскопи: а)Olympus CX41, б) NU2 Carl Zeiss Jena [196] в) оптички USB микроскоп	84
Слика 5.2: SEM модел: JEOL JSM-6610LV, коришћен у испитивањима у оквиру дисертације.....	85
Слика 5.3: XRD уређај марке PHILIPS PW 1710.....	88
Слика 5.4: Micro Vickers Hardness Tester: TH710.....	89
Слика 5.5: Механички профилометар TIME Instruments TR200	91
Слика 5.6: Инфрацрвена камера FLIR E40	95
Слика 7.1: Испитивани узорак плочице од месинга	103
Слика 7.2: OM снимци зона 1, 6 и 8 на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином $\lambda=1064$ nm, 40 и 200 пута увећање	105
Слика 7.3: SEM снимци зона на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином 1064 nm, 300, 500 и 700 пута увећање на прелазу зоне на неозрачени део.....	106
Слика 7.4: SEM снимци зона на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином 532 nm, 300 и 500 пута увећање на прелазу зоне на неозрачени део.....	107
Слика 7.5: SEM снимци зона на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином 355 nm, 300 пута увећање на прелазу зоне на неозрачени део.....	108
Слика 7.6: OM и SEM снимци зона 1-7 на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, у центру и на периферији зоне.....	109
Слика 7.7: OM и SEM снимци зона 1-8 на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm	111
Слика 7.8: OM и SEM снимци зона 1, 5, 6, 9 и 10 на узорку плочице од месинга након озрачавања Er:Glass ласером	113

Слика 7.9: EDX анализа, зона 6 на плочици од месинга, Nd:YAG I ласер (n=60, E=300 mJ)	114
Слика 7.10: EDX анализа, зона 22 на плочици од месинга Nd:YAG I ласер (n=60, E=300 mJ, влажење).....	115
Слика 7.11: EDX анализа, зона 23 на плочици од месинга озрачена Nd:YAG I ласер (n=200, E=300 mJ, влажење)	115
Слика 7.12: EDX анализа, зона 7 на плочици од месинга озрачена Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, (n=10, E=2 mJ)	117
Слика 7.13: EDX анализа, зона 1 на плочици од месинга озрачена Er:Glass ласером (n=11, E=8,1 mJ, влажење).....	118
Слика 7.14: Поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зони 1 озраченој Er:Glass ласером на плочици од месинга након деловања 1 и 11 пулсева.....	119
Слика 7.15: Профили неозрачене површине на испитиваном узорку плочице од месинга.....	120
Слика 7.16: Профили зона а) 1, б) 9, в) 17, г) 23, д) 24 и њ) 25 на испитиваном узорку плочице од месинга	121
Слика 7.17: Поређење вредности средњег аритметичког одступања профила R_a неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку плочице од месинга...	122
Слика 7.18: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку плочице од месинга.....	125
Слика 7.19: Узорак месингане плочице: приказ расподеле етмпературе на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре	128
Слика 7.20: Временска крива добијена нумеричким слимулацијама на узорку месингане плочице.....	128
Слика 7.21: Експериментална поставка термографског испитивања на узорку озрачаном ласером у Централном институту за конзервацију у Београду.....	130
Слика 7.22: Узорак месингане плочице: а) графички приказ и б) снимак термовизијском камером расподеле температуре на узорку у тренутку постизања максималне температуре	131

Слика 7.23: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку месингане плочице	131
Слика 7.24: Испитивани узорак плочице од бакра.....	134
Слика 7.25: OM и SEM снимци зона на узорку бакарне плочице након озрачавања Nd:YAG II ласером $\lambda=1064$ nm; 100, 250 и 700 пута увећање у центру и на периферији зоне.....	137
Слика 7.26: OM и SEM снимци зона на узорку бакарне плочице након озрачавања Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm; 40, 250 и 700 пута увећање у центру и на периферији зоне.....	138
Слика 7.27: OM и SEM снимци зона на узорку бакарне плочице након озрачавања Er:стакло ласером; 100, 300, 700 и 1000 пута увећање у центру и на периферији зоне	140
Слика 7.28: EDX анализа, зона 4 на бакарној плочици озрачена Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, $n=20$, $E=5$ mJ.....	141
Слика 7.29: EDX анализа, зона 1 на бакарној плочици озрачена Er:Glass ласером, $n=10$, $E=8,1$ mJ	142
Слика 7.30: Поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зонама 2 и 5 зраченим Er:Glass ласером на узорку бакарне плочице након деловања 1 импулса .	144
Слика 7.31: Поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зонама 5 и 9 зраченим Er:Glass ласером на узорку бакарне плочице након деловања 1 импулса .	144
Слика 7.32: Испитивани узорак посребрене бакарне плочице ИГБП 1 са корозионим продуктима: а) пре озрачавања, б) означене зоне на лицу узорка и в) озрачене зоне на наличју узорка.....	146
Слика 7.33: OM и SEM снимци зона на лицу узорка ИГБП 1 озрачен са Nd:YAG I, $\lambda= 1064$ nm.....	148
Слика 7.34: OM и SEM снимци зона на лицу узорка ИГБП 1 озрачен са Nd:YAG I, $\lambda= 532$ nm.....	149
Слика 7.35: OM и SEM снимци зона на лицу узорка ИГБП 1 озрачен са Nd:YAG I, $\lambda= 355$ nm.....	150
Слика 7.36: OM и SEM снимци зона на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 након озрачавања Nd:YAG I ласером.....	150

Слика 7.37: EDX анализа, зона 7 на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 1064 nm, n=200, E=750 mJ.....	151
Слика 7.38: EDX анализа, зона 14 на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 532nm, n=200, E=375 mJ	152
Слика 7.39: EDX анализа, зона 19 на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 355 nm, n=200, E=200 mJ	152
Слика 7.40: EDX анализа, зона 4 на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 355 nm, n=1200, E=800 mJ.....	153
Слика 7.41: Профили зона а) 2, б) 9, в) 18, г) 19 на лицу испитиваног узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1.....	154
Слика 7.42: Поређење вредности средњег аритметичког одступања профила R_a неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 1.....	155
Слика 7.43: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1.....	156
Слика 7.44: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1... ..	157
Слика 7.45: Испитивани узорак посребрене бакарне плочице ИГБП 4 а) пре озрачавања, б) означене зоне на лицу узорка и в) озрачене зоне на наличју узорка	159
Слика 7.46: OM и SEM снимци зона на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4 након озрачавања Nd:YAG I ласером.....	161
Слика 7.47: OM и SEM снимци зона на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4 након озрачавања Nd:YAG I ласером.....	162
Слика 7.48: EDX анализа, зона 3 на лицу узорка ИГБП 4, n=200, E=300 mJ, $\lambda=1064$ nm	165
Слика 7.49: EDX анализа, зона 8 на лицу узорка ИГБП 4, n=1200, E=800 mJ, $\lambda=1064$ nm	167
Слика 7.50: EDX анализа, зона 4 на наличју узорка ИГБП 4, n=200, E=375 mJ, $\lambda=532$ nm	167
Слика 7.51: EDX анализа, зона 10 на наличју узорка ИГБП 4, n=200, E=270 mJ, $\lambda=355$ nm.....	168

Слика 7.52: Профил зоне 8 на лицу испитиваног узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4, $\lambda=1064$ nm, $n= 1200$, $E=800$ mJ	168
Слика 7.53: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на лицу узорка ИГБП 4.....	170
Слика 7.54: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на наличју узорка ИГБП 4.....	170
Слика 7.55: Испитивани узорак посребрене бакарне плочице ИГБП 7 а) пре озрачавања и б) после означавања.....	172
Слика 7.56: ОМ и SEM снимци зона на узорку ИГБП 7 након озрачавања Nd:YAG I ласером, таласне дужине 1064 nm.....	174
Слика 7.57: ОМ и SEM снимци зона на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7 након озрачавања Nd:YAG I ласером таласним дужинама 532 nm и 355 nm.....	175
Слика 7.58: EDX анализа зона 2 на лицу узорка ИГБП 7, $n=200$, $E=200$ mJ, $\lambda=1064$ nm	176
Слика 7.59: EDX анализа зона 6 на лицу узорка ИГБП 7, $n=200$, $E=800$ mJ, $\lambda=1064$ nm	177
Слика 7.60: EDX анализа зона 14 на наличју узорка ИГБП 7, $n=200$, $E=375$ mJ, $\lambda=532$ nm.....	177
Слика 7.61: EDX анализа зона 16 на наличју узорка ИГБП 7, $n=1200$, $E=375$ mJ, $\lambda=532$ nm.....	178
Слика 7.62: EDX анализа зона 22 на наличју узорка ИГБП 7, $n=1200$, $E=250$ mJ, $\lambda=355$ nm.....	178
Слика 7.63: Профили зона а) 6, б) 7, в) 8, г) 11 и д) 12 испитиваног ИГБП 7.....	179
Слика 7.64: Поређење вредности средњег аритметичког одступања профила R_a неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7.....	181
Слика 7.65: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7.....	182
Слика 7.66: Узорак посребрене бакарне плочице: приказ расподеле температуре на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре	185

Слика 7.67: Временска крива добијена нумеричким симулацијама на узорку посребрене бакарне плочице.....	185
Слика 7.68: Узорак ИГБП 7: а) графички приказ и б) снимак термовизијском камером расподеле температуре на узорку у тренутку постизања максималне температуре	187
Слика 7.69: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7	187
Слика 8.1: Испитивани узорак савремене керамике а) глазирана и б) неглазирана страна.....	193
Слика 8.2: ОМ снимци зона 2 и 6 на предњој (глазираној страни) узорка савремене керамике након озрачавања Nd:YAG I ласером.....	195
Слика 8.3: ОМ снимци зона 1, 2, 6 и 7 на задњој (неглазираној страни) узорка савремене керамике након озрачавања Nd:YAG ласером (стрелице указују на границу између озрачене и неозрачене површине).....	196
Слика 8.4: Профили зона а) 2 и б) 6 на глазури испитиваног узорка савремене керамичке плочице.....	198
Слика 8.5: Профили зона а) 1 и б) 2 на неглазираној страни испитиваног узорка савремене керамичке плочице	198
Слика 8.6: XRF анализа глазиране стране узорка савремене керамичке плочице	200
Слика 8.7: XRF анализа неглазиране стране узорка савремене керамичке плочице .	200
Слика 8.8: Узорак савремене керамике глазирана страна: приказ расподеле температуре на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре	204
Слика 8.9: Временска крива добијена нумеричким симулацијама на узорку савремене керамике на глазираној страни	205
Слика 8.10: Узорак савремене керамике неглазирана страна: приказ расподеле температуре на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре	205
Слика 8.11: Временска крива добијена нумеричким симулацијама на узорку савремене керамике на неглазираној страни	206

Слика 8.12: Расподела температуре на узорку савремене керамике на глазираној страни у тренутку постизања максималне вредности: а) снимак термовизијском камером и б) графички приказ.....	207
Слика 8.13: Расподела температуре на узорку савремене керамике на неглазираној страни у тренутку постизања максималне вредности: а) снимак термовизијском камером и б) графички приказ.....	208
Слика 8.14: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку савремене керамике на глазираној страни.....	209
Слика 8.15: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку савремене керамике на неглазираној страни.....	209
Слика 8.16: керамика Иран а) лице, б) наличје.....	213
Слика 8.17: 3D фотографије озрачени зона на глазираној а), неглазираној б) страни узорка и в) попречни пресек узорка.....	213
Слика 8.18: Приказ зона 23-26 на предњој (глазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO ₂ ласером енергије $E^{TEA} = 30 \text{ mJ}$, $\lambda=10600 \text{ nm}$	216
Слика 8.19: Приказ зона 13-16 на задњој (неглазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO ₂ ласером енергије $E^{TEA} = 30 \text{ mJ}$, $\lambda=10600 \text{ nm}$	217
Слика 8.20: Приказ зона 26-30 на предњој (глазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO ₂ ласером енергије $E^{TEA} = 70 \text{ mJ}$, $\lambda=10600 \text{ nm}$	218
Слика 8.21: Приказ зона 17-20 на задњој (неглазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO ₂ ласером енергије $E^{TEA} = 70 \text{ mJ}$, $\lambda=10600 \text{ nm}$	219
Слика 8.22: Изглед предње стране керамике након озрачавања Nd:YAG III ласером енергије $E = 50 \text{ mJ}$, $\lambda=1064 \text{ nm}$	220
Слика 8.23: Изглед задње стране керамике након озрачавања Nd:YAG III ласером енергије $E = 50 \text{ mJ}$, $\lambda=1064 \text{ nm}$	221
Слика 8.24: SEM слика површина величине $2 \times 2,5 \text{ mm}^2$, на којима су извршене EDX анализе: а) задња страна, б) глазирана страна и в) попречни пресек керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран.....	222
Слика 8.25: EDX анализа глазирана страна керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран зона 26, CO ₂ ласер, $\lambda_1=10,6 \text{ }\mu\text{m}$, $\sigma=100 \text{ ps}$, $n=1000 \text{ p}$, $E^{TEA}= 30 \text{ mJ}$	223
Слика 8.26: EDX анализа попречног пресека узорка ИГ04.....	224

Слика 8.27: XRF спектри а) глазиране и б) неглазиране стране керамичког узорка из Јазда, Иран	225
Слика 8.28: керамика IG02-3 Либан а) лице, б) наличје.....	227
Слика 8.29: OM и SEM анализа зона 1-4 на лицу керамичког узорка ИГ02-3, Либан, озрачених Nd:YAG III ласером, таласном дужином 1064 nm	229
Слика 8.30: OM и SEM снимци зона 5-8 на лицу керамике ИГ02-3, Либан, озрачених Nd:YAG III ласером	230
Слика 8.31: OM и SEM снимци зона 10-12 на лицу керамике ИГ02-3, Либан, озрачених TEA CO ₂ ласером	231
Слика 8.32: OM и SEM снимци зона 13-16 на лицу керамике ИГ02-3, Либан, озрачених TEA CO ₂ ласером	232
Слика 8.33: OM и SEM анализа зона 18-20 на лицу керамичког узорка ИГ02-3 озрачених Nd:YAG III ласером, 40 пута увећање	232
Слика 8.34: OM и SEM анализа зона 1-4 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених TEA CO ₂ ласером.....	233
Слика 8.35: OM и SEM анализа зона 5-8 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених TEA CO ₂ ласером.....	234
Слика 8.36: OM SEM анализа зона 9 и 10 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених Nd:YAG III ласером.....	235
Слика 8.37: OM и SEM анализа зона 11 и 12 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених Nd:YAG III ласером.....	235
Слика 8.38: EDX анализа неозрачених зона на лицу узорка ИГ02-3: а) и б) неглазирани део површине, в) и г) глазирани део површине	236
Слика 8.39: EDX анализа зоне 7 на лицу узорка ИГ02-3, Nd:YAG ласер, $\lambda=1064$ nm, $n=200$, $E=10$ mJ	237
Слика 8.40: EDX анализа зоне 16 на лицу узорка ИГ02-3, TEA CO ₂ ласер, $\lambda=10,6$ μ m, $n=1000$, $E=120$ mJ.....	237
Слика 8.41: EDX анализа неозрачене површине на наличју узорка ИГ02-3.....	238
Слика 8.42: EDX анализа зоне 6 на наличју узорка ИГ02-3, TEA CO ₂ ласер, $\lambda=10,6$ μ m, $n=200$, $E=70$ mJ.....	239

Слика 8.43: EDX анализа зоне 12 на наличју узорка ИГ02-3, Nd:YAG, $\lambda=1064$ nm, $\tau=150$ ps.....	239
Слика 8.44: керамика ИГ02-8 Либан: а) лице, б) наличје узорка.....	242
Слика 8.45: ОМ снимак лица узорка ИГ02-8, 40 пута увећање	244
Слика 8.46: ОМ анализа зона на лицу керамичког узорка ИГ02-8 озрачених CO ₂ ласером, 40 пута увећање	245
Слика 8.47: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених CO ₂ ласером, 40 пута увећање	246
Слика 8.48: ОМ анализа зона на лицу керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Nd:YAG III ласером, 40 пута увећање	247
Слика 8.49: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Nd:YAG III ласером, 40 пута увећање	248
Слика 8.50: ОМ анализа зона на лицу керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Er:Glass ласером, 100 пута увећање	249
Слика 8.51: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Er:Glass ласером, 100 пута увећање	250
Слика 8.52: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Nd:YAG I ласером, зоне 3 и 4 таласном дужином 1064 nm, зоне 5, 6 и 8 таласном дужином 532 nm и зона 10 таласном дужином 355 nm.....	251
Слика 8.53 XRF мапирање површине узорка ИГ02-8.....	253
Слика 8.54: поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зони 1 на лицу узорка ИГ02-8 након деловања 1 и 10 импулсва.....	253
Слика 8.55: поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зони 1 на наличју узорка ИГ02-8 након деловања 1 и 10 пулсева	254
Слика 8.56: поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зонама 3 и 7 на наличју узорка ИГ02-8.....	255
Слика 8.57: керамика ИГ203 А Стублине, Обреновац а) лице, б) наличје	258
Слика 8.58: керамика ИГ203 Б Стублине, Обреновац а) лице, б) наличје	258
Слика 8.59: ОМ и SEM снимци зона С1-С2 озрачених Nd:YAG ласером на узорку ИГ203 А неолитске керамике са налазишта Стублине, Обреновац.....	260

Слика 8.60: OM и SEM снимци и зона P2-P4 озрачених ТЕА CO ₂ ласером на керамици ИГ203 А, Стублине, Обреновац	261
Слика 8.61: OM и SEM снимци зона C1-C2 озрачених Nd:YAG ласером на узорку ИГ203 Б неолитске керамике са налазишта Стублине, Обреновац.....	262
Слика 8.62: OM и SEM снимци зона P1-P4 озрачених ТЕА CO ₂ ласером на керамици ИГ203 Б, Стублине, Обреновац.....	262
Слика 8.63: EDX анализа зона C2 ($\phi=3,3 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 200 импулса) на узорку ИГ203 А озраченом Nd:YAG ласером.....	263
Слика 8.64: SEM снимак површине на керамици ИГ203 А Стублине, Обреновац, близу зоне P1 озрачене ТЕА CO ₂ ласером, са приказаним истопљених и поново очврснутих делова материјала након озрачавања	264
Слика 8.65: SEM снимак површине на керамици ИГ203 А Стублине, Обреновац, зона P1 ($\phi=7,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 50 импулса)озрачена ТЕА CO ₂ ласером а) 100 и б) 2000 пута увећање	264
Слика 8.66: EDX анализа зона P2 ($\phi=7,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 200 импулса) на узорку ИГ203 А озраченом CO ₂ ласером	265
Слика 8.67: EDX анализа зона C1 ($\phi=20 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 50 импулса) на узорку ИГ203 Б озраченом Nd:YAG ласером.....	265
Слика 8.68: EDX анализа зона P2 ($\phi=1,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 200 импулса) на узорку ИГ203 Б озраченом CO ₂ ласером.....	266
Слика 9.1: Кошуља, Доња Брњица, Косово и Метохија, Србија, почетак XX века: а) и б) снимљене 1964. године и в), г) и д) снимљене 2013	271
Слика 9.2: Део веза кошуље са озраченим зонама.....	274
Слика 9.3: Ласерски озрачене зоне 1-5 на везу кошуље	274
Слика 9.4: Ласерски озрачене зоне 6-8 на везу кошуље	275
Слика 9.5: SEM фотографија изабраних зона на нитима узорка кошуље.....	277
Слика 9.6: Зона 2 ($\phi=200 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=532 \text{ nm}$, 100 импулса) кошуље: а- SEM слика и б, в, г- EDX анализа	278
Слика 9.7: Зона 5 ($\phi=200 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 300 импулса) кошуље: а- SEM слика и б, в, г-EDX анализа.....	279

Слика 9.8: Зона 6 ($\Phi=200 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 300 импулса, влажење) кошуље: а- SEM слика и б, в, г-EDX анализа	280
Слика 9.9: Зона 7 ($\Phi=290 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 300 импулса) кошуље: а- SEM слика и б, в, г-EDX анализа.....	280
Слика 9.10: XRD дијаграм корозионих производа на кошуљи, Милерови индекси	281
Слика 9.11: Анализа ласерски очишћених зона Image Pro Plus програмом	282
Слика 9.12: Сукња бојче; а) – нова, отворена сукња Бојче, Косово иметохија, Србија [240]; б) сукња са оштећењима из фондуса Етнографског музеја у Београду	285
Слика 9.13: сукња бојче А, зоне 4 и 5 озрачене Nd:YAG ласером EKSPLA; а – шематски приказ зоне деловања ласером; б – изглед узорка припремљеног за SEM-испитивања; ц – зумиран део узорка са израженим оштећењима; д – с релативно очуваном структуром	286
Слика 9.14: а-Сукња бојче, узорак припремљен за чишћење, б-узорак са зонама чишћења Nd:YAG I ласером	287
Слика 9.15: Узорак сукње В који је чишћен помоћу Thunder Art ласера, Quanta System	287
Слика 9.16: Оптичка микроскопија, узорак А сукња бојче: а) зона 4, увећање 25 пута, $\lambda=532 \text{ nm}$, $\Phi=57 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ пулсева; б – зона 5, увећање 25 пута, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\Phi=55 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ пулсева.....	288
Слика 9.17: Оптичка микроскопија зона деловања ласером на узорак Б сукње бојче, све зоне су озрачене са $n=400$ импулса	289
Слика 9.18: SEM снимци зона 4: $\lambda=532 \text{ nm}$, $\Phi=57 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ импулса, а-г: фотографије са различитим увећањима.....	290
Слика 9.19: SEM снимци зона 5, Nd:YAG ласер, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\Phi=55 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ импулса	291
Слика 9.20: SEM фотографија и EDX спектри нечишћеног дела узорка А сукње бојче с корозионим продуктима	292
Слика 9.21: SEM фотографија и локација EDX спектра, зона 4, узорак А сукња бојче	293
Слика 9.22: EDX анализа зона 5 узорак А сукња бојче, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\Phi=55 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ импулса	293

ПРЕГЛЕД ТАБЕЛА:

Табела 2.1: Преглед ласера најчешће коришћених у конзервациском чишћењу	23
Табела 2.2: Европске установе са опремом за ласерског чишћења предмета културне баштине	33
Табела 7.1: експериментални услови озрачавања узорка плочице од месинга Nd:YAG I ласером.....	104
Табела 7.2: експериментални услови озрачавања узорка плочице од месинга Nd:YAG II ласером.....	104
Табела 7.3: експериментални услови озрачавања узорка плочице од месинга Er:Glass ласером.....	104
Табела 7.4: Масени удели елемената у %, зоне 6, 9, 17, 22 и 23 на плочици од месинга озрачене Nd:YAG I ласером.....	116
Табела 7.5: Масени удели елемената у %, зона 3 и 8 на плочици од месинга озрачене Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm.....	116
Табела 7.6: Масени удели елемената у %, зона 2 и 7 на плочици од месинга озрачене Nd:YAG II ласером таласним дужинама 1064 nm.....	117
Табела 7.7: Масени удели елемената у %, зона 1 и 10 на плочици од месинга озрачене Er:Glass ласером	118
Табела 7.8: Средња аритметичко одступање профила R_a и средња висина неравнина R_z на зонама озраченим Nd:YAG I ласером на узорку плочице од месинга.....	122
Табела 7.9: Резултати мерења микротврдоће узорка плочице од месинга	125
Табела 7.10: Особине материјала плочице од месинга, коришћене у симулацији	127
Табела 7.11: Параметри ласера коришћени у симулацији ширења топлоте на плочици од месинга.....	127
Табела 7.12: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Nd:YAG I ласером, таласном дужином 1064 nm.....	133
Табела 7.13: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm.....	133
Табела 7.14: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Nd:YAG I ласером, таласном дужином 532 nm.....	134

Табела 7.15: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Er:Glass ласером.....	134
Табела 7.16: Експериментални услови озрачавања узорка бакарне плочице Nd:YAG II и Er:Glass ласером	135
Табела 7.17: Масени удели елемената у %, зона 4 на бакарној плочици озрачене Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, n=20, E=5 mJ.....	141
Табела 7.18: Масени удели елемената у %, зоне 5 и 6 на бакарној плочици озрачене Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm.....	142
Табела 7.19: Масени удели елемената у %, зоне 1 и 8 на бакарној плочици озрачене Er:Glass ласером	143
Табела 7.20: Шематски приказ резултата озрачавања бакарне плочице Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm.....	145
Табела 7.21: Шематски приказ резултата озрачавања бакарне плочице Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm.....	145
Табела 7.22: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Er:Glass ласером.....	145
Табела 7.23: Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 Nd:YAG I ласером	147
Табела 7.24: Средња аритметичко одступање профила Ra и средња висина неравнина Rz на зонама озраченим Nd:YAG I ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 1.....	154
Табела 7.25: Резултати мерења микротврдоће узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1.....	156
Табела 7.26: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm.....	158
Табела 7.27: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm.....	158
Табела 7.28: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 355 nm.....	159
Табела 7.29: Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4 Nd:YAG I ласером	160

Табела 7.30: Резултати мерења микротврдоће узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4.....	169
Табела 7.31: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm.....	171
Табела 7.32: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm.....	171
Табела 7.33: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 355 nm.....	172
Табела 7.34: Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 7.....	173
Табела 7.35: Средња аритметичко одступање профила Ra и средња висина неравнина Rz на зонама озраченим Nd:YAG I ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7.....	180
Табела 7.36: Резултати мерења микротврдоће узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 7.....	182
Табела 7.37: Особине материјала посребрене бакарне плочице, коришћене у симулацији.....	184
Табела 7.38: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm.....	189
Табела 7.39: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm.....	189
Табела 8.1: Експериментални услови чишћења на узорку савремене керамике.....	194
Табела 8.2: резултати XRF анализе глазиране и неглазиране стране узорка савремене керамичке плочице.....	199
Табела 8.3: Резултати мерења тврдоће узорка савремене керамике.....	202
Табела 8.4: Особине материјала керамичке плочице коришћене у симулацији.....	203
Табела 8.5: Параметри ласера коришћени у симулацији ширења топлоте на узорку савремене керамике.....	204
Табела 8.6: Шематски приказ резултата озрачавања глазиране стране узорка савремене керамике Nd:YAG I ласером.....	211

Табела 8.7: Шематски приказ резултата озрачавања неглазиране стране узорка савремене керамике Nd:YAG I ласером.....	211
Табела 8.8: експериментални услови чишћења керамичког узорка ИГ04	214
Табела 8.9: Резултати EDX анализе на лицу, наличју и попречном пресеку испитиваног керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран (wt%).....	222
Табела 8.10: Резултати EDX анализе испитиваног керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран зона 26 (wt%).....	223
Табела 8.11: Резултати EDX анализе попречног пресека испитиваног керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран (wt%)	224
Табела 8.12: резултати XRF анализе глазиране и неглазиране површине керамичког узорка ИГ04, wt%.....	226
Табела 8.13: Експериментални услови озрачивања лица узорка ИГ02-3	228
Табела 8.14: Експериментални услови озрачавања наличја узорка ИГ02-3	228
Табела 8.15: EDX резултати зона неозрачених зона на лицу узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%).....	236
Табела 8.16: EDX резултати зоне 7 на лицу узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)	237
Табела 8.17: EDX резултати зоне 16 на лицу узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)	238
Табела 8.18: EDX резултати зона неозрачених зона на наличју узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%).....	238
Табела 8.19: EDX резултати зоне 6 на наличју узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)	239
Табела 8.20: EDX резултати зоне 12 на наличју узорка ИГ02-3 (wt,%), Nd:YAG ласер, $\lambda=1064$ nm, $n=1000$, $E=5$ mJ	240
Табела 8.21: Шематски приказ резултата озрачавања лица керамичког узорка ИГ02-3 Nd:YAG II ласером.....	240
Табела 8.22: Шематски приказ резултата озрачавања лица керамичког узорка ИГ02-3 TEA CO ₂ ласером	241
Табела 8.23: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-3 Nd:YAG II ласером	241

Табела 8.24: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-3 ТЕА CO ₂ ласером	242
Табела 8.25: Експериментални услови чишћења лица и наличја керамичког узорка ИГ02-8, Nd:YAG III и ТЕА CO ₂ ласерима	243
Табела 8.26: Експериментални услови чишћења лица и наличја керамичког узорка ИГ02-8 Er:Glass ласером.....	244
Табела 8.27: Експериментални услови чишћења лица и наличја керамичког узорка ИГ02-8 Nd:YAG I ласером.....	244
Табела 8.28: XRF анализа лица керамичког узорка ИГ02-8.....	252
Табела 8.29: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 Nd:YAG III ласером.....	256
Табела 8.30: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 ТЕА CO ₂ ласером	256
Табела 8.31: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 Er:Glass ласером.....	257
Табела 8.32: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 Nd:YAG I ласером.....	257
Табела 8.33: Експериментални параметри ласера при озрачавању узорака са налазишта Стублине	259
Табела 8.34: EDX резултати зона C1 и C2 на узорку ИГ203 А озраченом Nd:YAG ласером (сви резултати су дати у wt,%)	263
Табела 8.35: EDX резултати зона P1 и P2 на узорку ИГ203 А озраченом CO ₂ ласером (сви резултати су дати у wt,%)	265
Табела 8.36: EDX резултати зона C1, C2 и C3 на узорку ИГ203 Б озраченом Nd:YAG ласером (сви резултати су дати у wt,%)	266
Табела 8.37: EDX резултати зона P1 и P2 на узорку ИГ203 Б озраченом CO ₂ ласером (сви резултати су дати у wt,%)	267
Табела 8.38: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГ203 А, Nd:YAG III и ТЕА CO ₂ ласером	267
Табела 8.39: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГ203 Б, Nd:YAG III и ТЕА CO ₂ ласером.....	268

Табела 9.1: Експериментални услови чишћења металних нити веза на узорку кошуље	273
Табела 9.2: EDX резултати, анализа елемената.....	278
Табела 9.3: Шематски приказ резултата озрачавања металних нити на узорку женске кошуље Nd:YAG I ласером.....	284
Табела 9.4: Параметри чишћења узорка В сукње Бојче	288
Табела 9.5: Масени удели елемената у %, нечишћеног дела узорка А сукње бојче с корозионим продуктима	292
Табела 9.6: Масени удели елемената у %, зона 4 узорка А сукње бојче	293
Табела 9.7: Масени удели елемената у %, зона 5 узорка А сукње бојче	294
Табела 9.8: Шематски приказ резултата озрачавања металних нити узорка сукње Бојче Nd:YAG I ласером.....	295

КОРИШЋЕНЕ ОЗНАКЕ И СКРАЋЕНИЦЕ

c – брзина светлости, $2.99 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

E - енергија ласерског импулса, mJ

EDX - енергетско-дисперзивни спектрометар

F - флуенца ласерског снопа (енергија импулса по јединици површине), J/cm²

h – Планкова константа (Planck's constant), $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js}$

I - интензитет импулса (снага импулса по јединици површине)

IR- инфрацрвени спектар светлости

LIBS - спектроскопија ласерски произведене плазме (engl. Laser induced breakdown spectroscopy)

LIF – ласерски индукована флуоресценција (engl. laser-induced fluorescence)

LMS - ласерска масена спектроскопија (engl. Laser mass spectroscopy).

LRS - ласерска Раман спектроскопија (engl. Laser Raman spectroscopy)

n - број импулса ласера

OM - оптички микроскоп (оптичка микроскопија)

P - снага импулса, W

R - коефицијент рефлексije материјала

R_a - средње аритметичко одступање профила критеријум храпавости је T_0 је аритметичка средина апсолутних вредности размака профила од средње линије унутар дужине мерења l_m .

R_{max} - максимална висина профила је растојање између највише и најниже ординате на референтној дужини.

R_t - укупна висина профила храпавости је размак између највише и најниже тачке ефективног профила унутар дужине мерења l_m .

R_z - средња висина неравнина је разлика између средње аритметичке средине вредности висина пет највиших и средње аритметичке средине вредности висина пет најнижих тачака унутар дужине мерења l_m .

SEM - скенирајућа електронска микроскопија

T - коефицијентом трансмисије материјала

t_i - дужина трајања импулса ласера, s

UV - Ултраљубичасти спектар светлости

XRD - Рентгенска дифракција (енг. X-ray diffraction)

XRF - Рентгенско флуоресцентна спектрометрија (engl. X-ray fluorescence spectrometry)

α - коефицијент абсорпције материјала

λ - таласна дужина светлосног снопа ласера, nm

ν - фреквенција светлосног таласа, Hz

τ_e - време термализације електрона

τ_l - дужина трајања ласерског пулса

τ_L - време загревања решетке

1 УВОД

1.1 Предмет и методе научног истраживања

Истраживања у области интеракције ласерске светлости са материјалима и испитивање физичко-механичких и микрохемијских промена на површинама третираних ласером су веома интересантна и спадају у домен мултидисциплинарних проблема. За њихово успешно решавање потребно је обједињавање знања из више области: инжењерства материјала, испитивања материјала, оптоелектронике, а посебно ласерских техника [1-11].

Последњих четрдесетак година развијају се нови ласерски системи и истражују се нова подручја њихове примене. Ласери се користе као извори светлости у методама за дијагностику и обраду материјала, незаобилазна су опрема у научним лабораторијама и алати у погонима савремене индустрије, у медицини, телекомуникацијама и многим другим делатностима [2,12,13]. Поред овога, ласери су значајану примену нашли и у области заштите културне баштине [14-22], посебно у конзервацији артефаката.

Конзервација у заштити културне баштине обухвата анализу оштећења предмета, чишћење (уклањање непожељних материјала и материјала који не припадају оригиналном узорку), састављање (стабилизација и причвршћивање) и превентивну заштиту од даљег уништења [23-26]. Ласери се, у превентивној и санационој конзервацији културне и историјске баштине користе за испитивање, чишћење и репарацију археолошких и уметничких предмета, у стварању нове визуелне документације, за прављење неконтактних реплика, за утврђивање аутентичности уметничких дела, као и у другим, бројним областима заштите [14-23,27,28]. Истраживање деловања ласерског зрачења на материјале, од којих су израђени различити предмети културне баштине, веома је важно јер добијени резултати могу да унапреде заштиту наслеђа непроцењиве вредности.

Ласерско чишћење је комплексна појава коју прате ефекти формирања плазме, ударни таласи, унутрашња напрезања у материјалу, загревање материјала, топљење, испаравање, хемијске модификације итд. Ови процеси

су веома сложени и зависе од низа фактора [2,7,15,27,29-32]. Основни утицај имају: карактеристике ласерског снопа, физичка и хемијска својства материјала и околина. Ласерско чишћење у конзервацији представља интеракцију ласерског снопа са слојевима нечистоћа, црне скраме, корозије, органских наслага и нечистоћа које су последица претходних третмана.

Ласерско чишћење је метода која даје најбоље резултате када се ради о предметима сложене геометрије и сложеног састава [3,33-39]. У класичним методама конзервацијског чишћења површина користе се механички третмани, електролиза, ултразвучна технологија, органски растварачи и сл. У великом броју случајева ове методе могу оштетити површину узорка, променити њен састав и изглед, а у неким случајевима бити опасне по здравље конзерватора. Одговарајућим третманом чишћења сматра се онај којим се може уклони слој нечистоће без оштећења основног материјала површине која се чисти. Селективност и прецизност у интеракцији ласерског снопа са материјалом је основна предност ове методе чишћења. Поред тога могућа је тренутна промена параметара ласера при раду, што их чини брзо прилагодљивим за различите услове подлоге. Посебну пажњу захтева оптимизација радних параметара ласера како би се обезбедило ефикасно и безбедно чишћење без било каквих негативних ефеката на основном материјалу.

Ласерске технике се данас широко користе у рестаурацији и чишћењу архитектонских, камених површина. У ту сврху се најчешће користе Nd:YAG ласери са три таласне дужине и дужинама импулса од неколико ns до неколико μ s.

На слици 1.1 је приказан снимак ласерског чишћења артефаката у лабораторији музеја у Ливерпулу (Слика 1.1 1.1 а) и у Централном институту за конзервацију у Београду (Слика 1.1 б) са опремом за ласерско чишћење..

Код других предмета културне баштине, слика [14,17,40-43], вишебојних папирних докумената [44-46], керамичких предмета [30,47-59], метала [17,27,33-35,41,60-69], текстила [70-72], стакла [50,73-77] и остало, њихова примена се још увек развија због комплексног процеса деловања ласерског снопа на ове хетерогене и веома осетљиве материјале. Најновија

истраживања показују да се најбољи резултати добијају ако се као извори зрачења употребе ласери са субнано секундним импулсима.



а)

б)

Слика 1.1: Ласерско чишћење у: а) лабораторији музеја у Ливерпулу [78] и б) лабораторији Централног института за конзервацију у Београду [79].

Ласерско чишћење је специфичан процес са бројним, потенцијалним компликацијама. За сваки посебан случај интеракције ласер-материјал потребно је одредити најпогоднију методологију, што подразумева оптимизацију ласерских параметара (густина енергије ласерског снопа, флуенца, трајање деловања, односно дужина импулса, таласна дужина, број импулса у секунди и расподела енергије унутар снопа) у складу са својствима материјала (коэффициенти рефлексије и апсорпције, хемијске и физичке особине површине, њена топологија на микро и нано нивоу, хомогеност, температурни коефицијент, температура топљења, и температура кључања). У овом контексту веома су важна систематска испитивања интеракције, као и модификације материјала који настају на макро и микро нивоу, потенцијалних оштећења или споредних ефеката до којих долази током чишћења, применом најсавременијих дијагностичких метода и наменских софтверских пакета [3,16].

Предмет дисертације је истраживање морфолошких, микрохемијских и микромеханичких промена материјала третираних ласером на предмете из студијских збирки културне баштине. Истраживање обухвата примену пет типова ласера на више врста материјала: керамика, метал и комбинације метал-текстил. Експерименти су реализовани променом различитих

ласерских параметара: броја импулса и енергија, таласне дужине и времена деловања и влажности материјала. На тај начин је утицано на тип интеракције и на промене на материјалима, што је омогућило избор оптималних параметара.

Истраживања у оквиру ове дисертације су претежно експерименталне природе и обухватају интеракцију следећих типова ласера са материјалима:

- Nd:YAG ласер 1064 nm (инфрацрвено зрачење)
- Nd:YAG ласер 532 nm (видљиво зрачење-зелена светлост)
- TEA CO₂ ласер 10600 nm (инфрацрвено зрачење)
- Er:Glass ласер 1540 nm (инфрацрвено зрачење)

Ефекти деловања ласера на материјалима испитивани су помоћу неколико аналитичких метода. Оптичка микроскопија (ОМ) и скенирајућа електронска микроскопија (SEM) коришћене су за посматрање микросруктуре и микроморфологије испитиваних узорака. EDX анализом установљен је прелиминарни хемијски састав узорака и промене састава које су, услед деловања ласера, настале у саставу материјала на зонама третираним ласером. XRF спектрометријом је потврђено присуство основних и пратећих елемената у материјалу. XRD анализа је такође коришћена за анализу хемијског састава и кристалографске структуре изабраних узорака. За одређивање геометријских параметара и морфолошких промена у зони деловања ласером коришћена је метода профилометрије. Мерењем микро и нано тврдоће испитане су микромеханичке промене у зонама деловања ласером. Термографском камером снимљена је зона ширења топлоте индуковане ласером. Извршена је нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером, а добијени резултати су упоређени са резултатима добијени термографијом. Анализа напонског стања у материјалу изложеном дејству ласера изведена је коришћењем методе коначних елемената. Анализа слике зоне деловања ласерског зрачења, је спроведена алатима софтверског пакета Image Pro Plus ver. 6.2, Media Cybernetics, Silver Spring. Добијени резултати коришћењем набројаних метода су омогућили избор методе и параметара за оптимизацију ефикасног и безбедног чишћење испитиваних узорака.

Докторска дисертација обухвата следећа поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултате и Дискусију, Закључак и Литературу.

У првом и другом поглављу разматран је значај заштите културне баштине. Приказане су актуелне тенденције развоја и примене ласерских метода у конзерваторским поступцима, и могућности савремених дијагностичких метода које се користе у испитивању резултата интеракције ласера са материјалом.

Треће и четврто поглавље обухватају опис рада ласера и процеса деловања ласера на материјале, са посебним освртом на очекиване резултате у функцији параметара интеракције. Ту су представљене и основе метода нумеричких симулација изабраних феномена.

Експериментални део је комбинација две целине, ласерска интеракција са материјалима и дијагностика добијених ефеката на изабраним материјалима. У експерименталном делу су детаљно описани опрема, услови и ток експеримента као и поступак испитивања насталих промена.

Нумеричке симулације су извршене за процес ширења топлоте индуковане ласерским зрачењем.

У оквиру Резултата и дискусије приказани су и дискутовани експериментални и нумерички резултати који се односе на морфолошке, микромеханичке и микрохемијске промене у зонама које су третиране ласером. Одређени су прагови оштећења за изабране материјале и комбинације материјала.

У Закључку су сумирани резултати добијени у оквиру истраживања, са освртом на њихову иновативност, важност и примену у заштити културне баштине.

Рад је мултидисциплинарног приступа и обухвата експериментална истраживања кроз сарадњу неколико институција: Института Гоша (Међународни центар за заштиту културне баштине), Централног Института за Конзервацију у Београду, неколико факултета Универзитета у Београду (Технолошко-металуршки, Машински, Хемијски), Института Винча и Института за физику.

1.1 Циљ и очекивани резултати истраживања

Циљ ове дисертације је да дâ допринос примени нових техника и технологија у области заштите културне баштине. Познавање механизма и последица деловања ласерског зрачења су предуслов за успешну примену у заштити културне баштине. Истраживања у оквиру ове дисертације допринеће расветљавању механизма и резултата деловања ласера на металним и керамичким материјалима и омогућити оптимизацију ласерских параметара за безбедно и ефикасно чишћење предмета културне баштине.

Посебна пажња је посвећена проучавању феномена интеракције ласерске светлости са материјалима, посебно ласера који имају импулс трајања реда неколико десетина или стотина пикосекунди, који су најмање проучени и најзначајнији за примену у процесу чишћења осетљивих материјала. Примена ових ласера у заштити културне баштине је скоријег датума и отвара нове могућности за безбедно и ефикасно чишћење продуката корозије и седиментираних, непожељних слојева на површини објеката израђених од различитих материјала.

У оквиру експерименталних истраживања одређени су прагови оштећења за изабране материјале, испитана је зависност аблације материјала са површине предмета у функцији таласне дужине, броја, енергије и дужине импулса коришћених ласера, што је један од циљева дисертације. Други циљ је испитивање микро хемијских и микро механичких промена на слојевима који се чисте и на основним материјалима третираним ласером испод и изнад прага оштећења, и одређивање модификације (хемијске, структурне, промене у микро и нано тврдоћи, заостали напони), с циљем примене ласера у рестаурацији, санацији и превентивној заштити културне баштине. На основу стечених сазнања извршена је систематизација оптималних параметара ласера за безбедно и ефикасно чишћење прљавштине и других наслага на површини керамичких, металних и других археолошких материјала.

Најзначајнији доприноси истраживања су у :

-осветљавању механизма деловања ласера на предмете који имају сложен састав и представљају комбинацију материјала са различитим коефицијентима рефлексије и апсорпције ласерског зрачења, топлотне проводљивости, хемијских и механичких својстава.

-оптимизацији и примени параметарске анализе процеса

-развоју метода праћења и квантификацији интеракције ласера са материјалима

-дефинисању ефеката деловања ласерске светлости са нано и субнано секундним импулсима

-одређивању морфолошких, хемијских и физичко механичких промена на материјалима третираних ласером

-одређивању прага оштећења испитиваних материјала, што представља како научни тако и практични допринос

-дефинисању параметара који ће обезбедити очекиване интеракције материјала са ласером и гарантовати безбедну и ефикасну примену ласера

-примени нумеричких метода анализе ласером генерисање топлоте и њено ширење у изабраним материјалима

-афирмацији примене савремених, аналитичких метода и метода анализе слике у испитивању ефеката деловања ласерског зрачења

- афирмацији примене ласера у заштити културне баштине, односно њихово увођење у праксу, у нашим конзерваторским лабораторијама

Неколико типова комерцијалних метода и ласера данас се користе за чишћење камених и мермерних скулптура и других историјских здања. Међутим, постоје велике могућности за даља испитивања јер је широка палета материјала који су заступљени у музејским збиркама. Примена ласера није довољно осветљена са свих аспеката. Осим за чишћење, ласери се користе као извори светлости у различитим дијагностичким методама, као и за санацију насталих оштећења. Различити материјали у културној баштини траже различити приступ у примени ове технике што отвара бројне могућности за научна истраживања.

2 ЗАШТИТА КУЛТУРНЕ БАШТИНЕ И ТЕХНОЛОШКЕ ИНОВАЦИЈЕ

2.1 Увод заштити културне баштине

Културно наслеђе је део материјалне и духовне културе сваког народа и представља потврду његовог постојања. Оно доминира у одређивању националног идентитета земље као целине и њених појединих региона и директно указује на духовни, друштвени, образовни и културни ниво развоја земље. Поред тога, културно наслеђе представља основ развоја културе и образовања и даје могућност да се представе јединствене карактеристике и духовне и историјске вредности одређене земље у развоју светске цивилизације. Заштита и очување културног наслеђа представља један од друштвених приоритета у савременом свету.

Бројни природни фактори (поплаве, земљотреси, клизишта, подземне воде и сл.) и фактори изазвани деловањем човека (отпуштање издувних гасова, формирање смога у градовима, загађење водених токова, загађење земљишта, оружани сукоби) угрожавају културну баштину. Сви они на различит начин и у различитом степену утичу на постепено пропадање предмета културне баштине [80].

Предмети и споменици културне баштине подлежу различитим променама услед изложености старењу и утицају средине у којој се налазе. То утиче на њихов век постојања и целовитост. Њихова превентивна заштита и конзервација захтевају пажљиво изведене интервенције, које обухватају примену различитих метода дијагностике стања и интервенције чишћења, састављања и конзервације. Често су због природе материјала и непоновљивости узорака ове интервенције изузетно сложене и деликатне и због тога је потребно широко знање, одговорност и контрола при раду. Индустријализовано друштво 20. века довело је до промена метода заштите културне баштине и до потребе за сложенијом конзервацијом која је компликован и скуп процес.

Основни принцип конзерваторско-рестаураторске етике заснован је на чињеници да се споменици културе чувају као материјални документи прошлости, у што мање измењеном облику. Дакле, свака интервенција треба да буде процес такав да дело враћа у стање које је што приближније првобитном, без оштећења предмета. Иако ово изгледа као једноставан захтев, у пракси је процес много сложенији. Веома често, предмети који имају уметничку, културну и историјску вредност, налазе се у веома лошем стању, нарочито археолошки материјал, те је потребно вршити значајне интервенције, чистити, појачати, спајати-лепити, консолидовати и сл.

Према бројним савременим ауторима [22,23,81,82] у конзерваторској пракси постоје два приступа: традиционално схватање конзервације, које се примењивало до краја осамдесетих година и модерна конзервација 21. века која се заснива на технолошким и научним иновацијама. Конзерватори, у оквиру својих могућности, прате и примењују нове научне методе и технологије да би превазишли проблеме са којима се свакодневно сусрећу. Постоји обимна литература, бројни часописи, монографије и стручне публикације посвећене овој области [15,21-23,81,83].

Конзерватори треба да имају широка познавања и да су детаљно упознати са савременим методама чишћења материјала, могућим ефектима деловања на материјале, како би избегли нежељене последице и како би могли да се држе принципа минималних интервенција на експонатима [25,26,81,83-85].

2.2 Ласери у заштити културне баштине

Савремене методе и технологије које се користе у заштити културне баштине се најопштије могу поделити на контактне и безконтактне методе заштите. Развој оптоелектронике и компјутерске технике довео је до могућности примене недеструктивних метода у заштити предмета културне баштине где се међу најзначајније сврставају ласерске технике.

Ласери на више начина дају допринос заштити културне баштине. Могу се користити за одређивање састава материјала од којих су уметничка дела сачињена, олакшавајући њихово разумевање и одређивање историјског

порекла. Поред тога могу се користити за процену стања уметничког дела у погледу утицаја претходних интервенција, загађења животне средине и унутрашњих дефеката и недостатака, што је од великог значаја за конзерваторе, историчаре уметности и научнике. Ласери се такође могу користити за обнављање оригиналних артефаката укључујући њихово чишћење од загађења или других материјала који могу угрозити њихов век трајања или естетски утисак. Ласерским техникама могу се добити корисне информације о идентитету, технологији израде и историјској датираности уметничких дела и објеката а такође и допринети њиховом откривању и заштити. Разликују се следеће основне врсте примене:

У аналитичким методама: за одређивање састава атома и молекула материјала. Ова могућност је примењена у ласерским спектроскопским техникама као што су спектроскопија ласерски произведене плазме LIBS (engl. Laser induced breakdown spectroscopy), ласерска флуоресцентна спектроскопија LIF (engl. laser-induced fluorescence), ласерска Раман спектроскопија (engl. Laser Raman spectroscopy) и ласерска масена спектроскопија LMS (engl. Laser mass spectroscopy).

У структурној дијагностици-за одређивање и мапирање дефеката (тј. пукотина, раздвајања, тачака концентрације напона) у унутрашњости артефакта, који иначе нису видљиви али могу изазивати непожељне ефекте што се користи код ласерских интерферометријских метода.

У дигитализацији културне баштине, где се ласери користе као извори светлости за 3D скенирање и формирање 3D модела, односно израду 3D прототипа уметничких дела и за холографско снимање 3D холограма објеката и предмета културне баштине [17,22,86,87].

У рестаурацији и чишћењу. Ласери су ефикасни алати за уклањање нежељених материјала са површине (на пример, оксидованих и полимеризованих лакова), нежељених премаза, прљавштина, корозионих слојева и сл.

Технике које припадају у прве три категорије примене већином су недеструктивне, будући да није потребно узимање узорака или је оно минимално. LIF, Раманска спектроскопија и интерферометријске технике

могу се сматрати недеструктивним док је LIBS минимално деструктивна јер су оштећења микрометарска. Код ласерске масене спектроскопије је потребно узорковање, али на супрот томе ова техника има велику осетљивост што може бити важно код испитивања неких објеката.

Ласери се још могу користити и за репарацију артефаката, као на пример методом микроставаривања [88,89].

Поред предности ласери имају и неке недостатке код примене у заштити културне баштине. Недостаци ласерског чишћења су: скупљи су од традиционалних техника, потребна су прелиминарна испитивања и оптимизација параметара, могући су штетни ефекти, и слично. Код LIBS технике недостатак је тај што је ова метода деструктивна (на микро нивоу), код холографске интерферометрије је потребна изолација од вибрација, примена на лицу места зависи од много фактора и др. [15].

2.2.1 Ласери у дијагностици стања предмета културне баштине

Структурна дијагностика стања предмета културне баштине представља испитивање стања целовитости артефакта. Ова испитивања (структурне целовитости) односе се на проблем постојања деформација невидљивих оку које су последица спољних утицаја, старења материјала и његове изложености променама средине. Сходно томе, развијане су ласерске методе које олакшавају проналажење и испитивање постојања промена на артефакту и њихових узрока и последица.

Дијагностичке технике на бази ласера су углавном недеструктивне и могу се користити за анализе састава објеката и уметничких дела „на лицу места“. Веома је важан и развој ласерских спектроскопских техника које се могу користити за директно одређивање хемијског састава и праћење процеса ласерског чишћења упоредо са испитивањима која се односе на оптимизацију параметара.

2.2.1.1 Ласерске спектроскопске технике

Ласерски-индукована флуоресцентна спектрометрија LIF (Laser Induced Fluorescence), Спектроскопија ласерски произведене плазме LIBS (engl. Laser induced breakdown spectroscopy) и ласерска Раман спектроскопија LRS (engl. Laser Raman spectroscopy) широко се користе не само за анализу пигмената, везивних средстава и састава материјала уметничких дела већ и за одређивање степена старости и оксидације или процеса полимеризације до којих долази. Данас су доступне преносиве радне станице које обухватају ове технике које су погодне за анализе „на лицу места“ без потребе посебног узимања узорка. Посебно LIBS техника има неколико интересантних могућности за анализу елемената. Она може бити комбинована са методом чишћења користећи ласер истовремено за праћење и контролу процеса чишћења.

Ласерски индукована флуоресцентна спектроскопија (LIF) је врста електромагнетне спектроскопије којом се анализира флуоресценција узорка¹. Зраком ласерске светлости, најчешће ултраљубичастог спектра, молекули одређених једињења се побуђују и прелазе у побуђено стање са већим енергетским нивоом. При повратку у основно електронско стање они реемитују електромагнетно зрачење (светлост) веће таласне дужине од оног коме су изложени (веома често видљиву светлост). LIF спектар површине објекта даје информацију која се директно односи на молекулску структуру материјала осветљене површине [16,90,91].

У заштити културне баштине LIF метода се користи за одређивање хемијског састава материјала уметничког дела. Може се користити за карактеризацију оригиналног узорка, продуката пропадања или материјала додатих током рестаурације. LIF емисијом са површине осликаних површина могу се добити информације које се директно односе на молекулску структуру пигмената или других компонената слике, како органских тако и неорганских, како везивних средстава тако и премаза. Биолошки слојеви такође показују

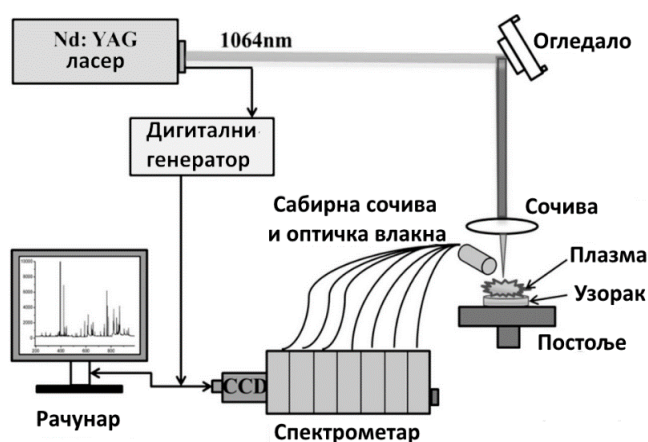
¹ Флуоресценција је појава емисије светлости која настаје услед апсорпције светлосног зрачења и траје само док траје и ово зрачење. Ову особину имају само одређени материјали

сопствене карактеристике LIF спектара. LIF метода се може користити на лицу места и код система за даљинско снимање (нпр. даљинских спектроскопских анализа споменика) [91-95].

Спектроскопија ласерски призоване плазме - (LIBS engl. laser-induced breakdown spectroscopy) је аналитичка метода која даје могућност одређивања хемијског састава материјала на основу карактеристичне атомске флуоресценције емитоване од стране микроплазме која се јавља услед деловања кратких ласерских импулса на површину испитиваног узорка. Енергија ласерског снопа предаје се запремински малој области материјала (мање од $0,1 \text{ mm}^3$) и у кратком временском периоду (5 до 20 ns) што доводи до формирања микроплазме [15,21,96-101]. Плазма настала ласерском аблацијом састоји се од електрона, неутрона и јонизованих атома, малих молекула и скупина честица које су уклоњене са површине материјала, просечне почетне брзине у опсегу 0,5 до 50 km/sec, које се сударају са честицама присутним у атмосфери околине. Убрзо након формирања, плазму карактерише висока температура и густина електрона и као резултат јако побуђених честица она показује емитовање интензивног спектра широког опсега (у ултраљубичастом и видљивом спектру). Овај широкопојасни медијум не носи аналитичке информације, али како се плазма шири у простор, зрачење се развија са временом у спектар са карактеристичним оштрим пиковима који одговарају посебним електронским прелазима различитих честица у облаку плазме. Снимањем овог зрачења спектрометром добија се LIBS спектар, који кроз обраду карактеристичних пикова даје информације о хемијским елементима који се налазе у незнатној количини одстрањеног материјала указујући на хемијски састав узорка у испитиваној области (квалитативна анализа). Интензитети пикова у суштини могу бити повезани са концентрацијом специфичних елемената у одстрањеном материјалу у облаку плазме (квантитативна анализа) [15,96-98].

Основне компоненте LIBS спектрометра су систем за ласерско формирање плазме, систем за оптичко испитивање зрачења плазме и систем за представљање сакупљених спектралних података. Шематски приказ LIBS

система дат је на слици 2.1. Најчешће коришћени ласер који се користи као извор зрачења у овој техници је наносекундни Q-switched Nd:YAG ласер. Фокусирање ласерског снопа постиже се одговарајућим конвергентним сочивима. Сакупљање емитованог зрачења плазме врши се било коришћењем одговарајућег сочива, било системом сочива или директно кроз оптички кабал постављеним у близини облака плазме. Спектрална анализа зрачења облака плазме врши се најчешће спектрометром са CCD детекторима и снима се одговарајућим софтверским системом.

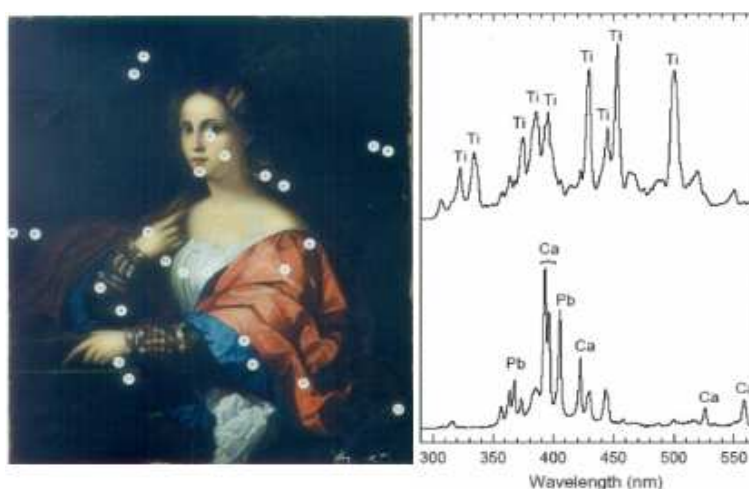


Слика 2.1: Шематски приказ експерименталне поставке система за LIBS анализу.

Овде је веома важно исправно тумачење спектра и тачно препознавање присутних елемената, што се може постићи коришћењем одговарајућих софтвера који поседују податке о спектралним линијама сваког елемента. Са друге стране увидом у базе атомских спектра и поређењем добијених вредности са њима, корисник може доћи до закључка о хемијском саставу испитиваног узорка. Једна оваква база података је NIST Atomic Spectra Database [97,101,102] која даје спектроскопске податке према таласној дужини или нивоу енергије.

Ова једноставна техника примењива је „на лицу места“ и готово да је неструктивна што су важне предности које одговарају примени у испитивањима предмета културне баштине. Овом методом могу се спровести квалитативна и делом квантитативна испитивања пигмената на сликама или керамици [103-105], може се одредити врста керамике [104-107], одредити хемијски сатав на површинама метала [104, 108], и може се

користити за контролу ласерског чишћења [15,75,96,109-111]. Такође је погодна за коришћење у комбинацији са другим техникама као што је Раман микроскопија, Флуоресцентна спектроскопија, масена спектроскопија. На слици 2.2 је приказан пример примене LIBS технике при испитивању пигмената на делу слике из XVIII века [16]. Представљени спектри представљају спектар титанијум беле боје (TiO_2) која се користи у сликарству (горњи спектар) и спектар олово беле боје добијен анализом слике (доњи спектар).



Слика 2.2: Пример примене LIBS технике при испитивању пигмената на делу слике из XVIII века [16]

LIBS метода коришћена у овој дисертацији је некомерцијални систем развијен у Институту за Физику у Београду, у Центру за фотонику. Састављен је од Er:Glass ласера, оптичког система за фокусирање ласерског снопа и спектрометра. Емисија плазме прикупљана је оптичким спектрометром са оптичким влакнима пречника 600 nm. Други крај влакна повезан је са CCD спектрометром (HR2000CG, Ocean Optics) спектралног опсега 200 до 1100 nm, са резолуцијом 1 nm.

Ласерска Раман спектроскопија- Раманова спектроскопија даје информације о хемијској структури испитиваних објеката [15,16,22,112]. Она обухвата осветљавање узорка монохроматском светлошћу (ласерска светлост) и испитивање спектрометром светлости расејане од узорка. Линије

на спектру одговарају вибрационом и ротационом спектру молекула [15,22,112].

Ова метода има велику резолуцију што омогућава анализу веома малих количина материје. Поред тога она је недеструктивна и може се применити “на лицу места”. Мана ове технике је висока цена што је чини тешко доступном многим конзерваторским установама.

Раман спектроскопија користи се у испитивању пигмената, минетрала, везива и премаза на сликама, корозионих продуката на металима, биоматеријала код остатака живих бића, стакла, фаза минерала код керамике на основу чега се могу добити информације о њеном пореклу, начину припреме и старости, и сл.

2.2.1.2 Ласерске интерферометријске технике

Ласерске интерферометријске технике које се у лабораторијама и индустрији примењују код испитивања без разарања [113], могу се специјализовати и оптимизовати за примену у заштити предмета културне баштине [15,22,114,115]. Оне су веома осетљиве на дефекте, како спољашње, тако и унутрашње и могу дати информације о физичком и механичком стању унутрашњости комплексних и нехомогених структура.

У интерферометрији се, за добијање информација користи феномен интерференције таласа (светлосних, радио, звучних). У заштити културне баштине најчешће се користе светлостни таласи. Светлосни сноп се дели на два дела од којих један долази директно у детектор, а други осветљава испитивани објекат. Светлост рефлектована од предмета и директни сноп од извора интерферирају у равни детектора, чијим суперпонирањем се добија интерференциона слика, која зависи од разлике у фази, односно од разлике у пређеним оптичким путевима светлосних снопова. Како је таласна дужина видљиве светлости веома мала, могу се регистровати чак и мале промене у разлици пређених оптичких путева између два таласа, јер ове разлике доводе до значајних промена на интерференционој слици. Ласери се у овим

методама користе као извори кохерентних светлосних таласа, што је основни услов за добијање интерференције.

Настала интерферометријска расподела светлосних снопова (интерферограм) снима се у материјалу, код којег се формира дифракциона решетка, који је у стању да реконструише слику услед накнадног деловања снопа светлости. Из њега се може у потпуности реконструирати тродимензионална слика снимљеног објекта.

На бази ласерских техника развиле су се интерферометријске дијагностичке методе као што су: холографска интерферометрија, спекле интерферометрија, шиерографија и *moirè* интерферометрија.

Холографска интерферометрија - Холографско снимање и реконструкција поља таласа су довољно прецизни да се холографски реконструисана поља могу интерферометријски упоредити било са пољем таласа расејаних директно од објекта који се снима, било са другим холографски реконструисаним пољем таласа. Према томе холографска интерферометрија се може дефинисати као интерферометријско поређење два или више поља таласа од којих је макар један холографски реконструисан [16,116].

Уколико се холограм поново осветли оригиналним референтним светлосним таласом, он реконструише таласе објекта који као такви долазе до чула вида посматрача. Посматрач који гледа холограм види веродостојну тродимензионалну слику објекта [16].

Ако је дошло до неке промене на предмету у интервалу пре експонирања, реконструисани лик (холографски интерферограм) биће прекривен интерференционим линијама које описују настале промене. Ова метода се широко користи за недеструктивна испитивања, анализе деформација, анализу вибрација и др [16,116,117-119].

У испитивањима у области заштите културне баштине интерферометријске методе се користе за откривање површинских оштећења, процену ефикасности чишћења уметничких дела и сл (Слика 2.3 2.3). [16,17,22,120,121]

Спекле интерферометрија - Спекле интерферометрија је блиско повезана са принципима и применом холографске интерферометрије и може се рећи

да имају исту осетљивост, методологију и ограничења. Оно у чему се ова метода разликује од холографске интерферометрије је то што се код ње за снимање и обраду слике користи CCD камера. Резултујући интерферограм се меморише директно на рачунару и има грубу структуру мрља (speckle) [16,22,113,117].

Ширографија - Ширографија је ласерска недеструктивна мерна метода која је слична холографској и спекле интерферометрији. Она и може детектовати веома мале (субмикрометарске) промене на површини. Ова метода, за разлику од холографске и спекле интерферометрије, мери градијент промена које настају на површини а не саме промене [22,122]. Са широграма директно могу да се лоцирају дефекти који су довели до промене градијента напона у објекту [113,122,123].



Слика 2.3: Приказ резултата испитивања дефеката на керамичком пехару холографском интерферометријом [121].

Moirè интерферометрија - Moirè интерферометрија се користи за мерење малих деформација (реда величине 10-100 μ m) чврстих тела, изазваних механичким силама, променама температуре или другим променама у околини. Мере се деформације „у равни“ тј. помераји који су паралелни површини објекта из којих се одређује напон. Ова техника се мери геометријске промене, она подједнако врши мерења еластичних, вискозних и пластичних деформација код изотропних, ортотропних и анизотропних материјала и код механичких, термичких и динамичких оптерећења [22,124].

2.2.2 Улога ласера у дигитализацији културне баштине

Поред аналитичких и дијагностичких метода, ласери су нашли примену и у области дигитализације и тродимензионалне (3D) визуализације предмета и

објеката културне баштине. Дигитално документовање је данас неизоставно средство у заштити предмета културне баштине и остварује се употребом савремених технологија које омогућавају виртуелну презентацију елемената или целог објекта и културно-историјских локалитета. Једна од тих метода је ласерско скенирање.

Принцип ласерског скенирања заснива се на систему триангулације (систем три референтне тачке за рачунање растојања било које тачке на површини), при чему се пројектује светлосна линија или ласерска тачка слабог интензитета на предмет који се скенира и након тога се помоћу камере (сензора) снима његова рефлексја назад у скенер. Глава скенера истовремено мери боју и геометрију, снимајући камером рефлексју ласера у свакој тачки која је озрачена ласером. Стога свака тачка има XYZ координате положаја и RGB вредност боје.

Резултат 3D скенирања је 3D архива топографије површине објекта који се снима у кратком временском периоду. Ова архива има добар квалитет, велику резолуцију и тачност на суб-милиметарском нивоу [16,22,125,126].

3D ласерско скенирања је једна од техника снимања која даје могућност за посматрање и представљање предмета културне баштине „са даљине“ тј. преко виртуалних музеја [127,128]. Виртуелни музеји се генерално могу представити на три начина: у облику брошура, поставки у музејима и музеја учионица. Помоћу одређених техника експонати се могу повећавати, удаљавати, заокретати у простору тако да је заинтересованом кориснику омогућено да испитује аутентичност, да процени било какву промену која постоји на узорку итд. [22,127,128].

2.2.3 Ласери у конзервацији културне баштине

Процес конзервације обухвата све мере изведене на уметничком делу које су предузете ради санирања било каквих оштећења, а које продужавају век трајања уметничког дела, успоравају његово даље пропадање или га штите од разних врста оштећења. Конзервација може бити превентивна и санациона, подразумева више активности као што су: специјално чишћење,

састављање и заштиту од даљег уништења. За сваког конзерватора, основно правило које прати његов рад је чување естетске, историјске и физичке целовитости објекта. Њен циљ је да се на предмету спроведу третмани тако да се он може пажљиво руковати и да се може сигурно чувати или изложити без даљег ризика од оштећења [15,21-23,25,26,81,83-85,129].

Конзерватори стриктно прате етичке стандарде који обухватају правила о минималним интервенцијама и о неоштећивању предмета. То значи да треба применити само оне третмане који су апсолутно неопходни и у мери колико је неопходно. Стога је најбољи третман онај којим се артефакт или објекат што је могуће више задржава у оригиналном стању и да промене на артефакту буду најмање могуће.

Чишћење је вероватно најчешће примењивани конзервацијски третман на артефактима. Код предмета културне баштине оно се најчешће односи на уклањање непожељних честица или слојева наталожених на површини који се састоје од материјала различитог порекла (органског или неорганског) помешаног у скупине (на пример дебели слојеви нечистоћа и слојеви земље накупљени на археолошким предметима) или у слојеве (на пример вишеструки заштитни, метални, запрљани и/или слојеви фарбе) на оригиналној подлози која је била изложена временским условима и која је крта. Поред тога, у већини случајева границе између слојева нису јасно истакнуте и због тога жељено чишћење може бити компликовано и ризично [130]. Стога чишћење може да варира од уклањања благо наталоженог слоја прашине или прљавштине до тврдо слепљених слојева. То није једноставан задатак јер је у много случајева тешко одредити начин чишћења. Битно је одредити приоритете код постављања крајњег резултата који се жели постићи. Конзерватори користе сопствене процене о степену чишћења које би требало да буду потврђење у консултацијама са историчарима и историчарима уметности [25].

Технике чишћења се у зависности од запрљаности предмета крећу од обичног чишћења меканом четкицом до пажљивог уклањања лаких слојева помоћу скалпела, коришћењем средстава која потпомажу уклањање као што су рецимо микроабразивна средства или у неким случајевима топле облоге.

Због сложености уметничких дела, традиционалне методе чишћења у великом броју случајева имају делимично успеха у њиховом чишћењу. Поред тога исход ових техника доста зависи од стручности конзерватора. Механичке методе (нпр: абразиви, скалпел или млазно прскање) не дају могућност потпуно контролисаног чишћења. Са друге стране растварачи могу да продру у материјал и да изазову неповратна оштећења. Поједине хемикалије (нпр. бутанон, дихлорометан, фенол) су веома агресивни и могу нарушити здравље конзерватора. Поред тога, због све већих ефеката загађења животне средине, јавља се потреба за техникама које омогућавају еколошки прихватљиве процесе [15].

Ласерске методе чишћења објеката и предмета културне баштине су постале незамењиве у решавању најразличитијих конзерваторских проблема. Оне показују предности у односу на традиционалне методе. Особине ласерске светлости као што су монохроматичност, усмереност и кохерентност омогућиле су развој метода за чишћење различитих материјала у културној баштини са високим степеном контроле [14,17,27,30,35,47-49,61,69,76]. Овај метод чишћења показује велику селективност, прецизност и поузданост код различитих врста материјала.

Неке од предности ласерског чишћења су:

- Прецизност - могу се очистити веома мале површине и деликатне шаре остају неоштећене.
- Величина - величина снопа се може мењати тако да се он може користити за чишћење како веома малих тако и великих површина.
- Селективност - ласерски снап јаче реагује са слојем нечистоће него са површином предмета
- Безконтакност - веома оштећене површине могу се очистити без изазивања даљих оштећења, јер не постоји механички контакт са објектом
- Контрола - чишћење се прекида оног тренутка када се искључи ласер. Нема материјала који заостаје, нити продужене реакције као што је код хемиских метода
- Поузданост - модерне ласере је лако контролисати и управљати

- Безбедност за особље-не користе се опасне хемикалије. Конзерваторима је једино потребно да носе заштитне наочаре и маске за лице.
- Ласерима је могуће спровести чишћење различитих врста материјала: камених површина, керамике, метала, биоматеријала као што је рецимо слоновача, старих слика, папира и пергамента [11].

Ласерско чишћење артефаката је уклањање непожељног материјала озрачавањем површине ласерским зрачењем. Заснива се на разлици у апсорпцији ласерског зрачења од стране нежељеног слоја и основног материјала артефакта. Ова разлика треба да буде толика да приликом озрачавања површине слој нечистоће абсорбује ласерску светлост и услед тога буде одстрањен, док подлога треба да што је могуће мање абсорбује ову светлост након уклањања слоја нечистоћа.

Зависно од параметара ласера и особина материјала, дебљина уклоњеног слоја материјала може износити од неколико десетина нанометара до неколико микрометара. Повећавањем флуенце ласера и времена озрачавања генерално се повећава и количина уклоњеног материјала [15,16].

Један од најважнијих ефеката зрачења који се може јавити на ласерски озраченим површинама, а који доводи до избацавања материјала је ласерска аблација (од латинске речи *ablatio* што значи уклањање материјала). То је нелинеаран процес који се јавља када флуенца (енергија импулса по јединици површине: $F_0 = E/A$) или у неким случајевима интензитет (снага импулса по јединици површине: $I_0 = P/A$) ласерског зрачења пређе праг аблације који је карактеристика сваког материјала.

Ласерско чишћење се користи у различитим областима индустрије, медицине. Користе се чишћење полупроводника у микроелектроници, чишћење боја код ливења пластике под притиском, чишћење боја код одржавања авиона и друго. Неки ласерски третмани, као што је на пример уклањање тетоважа могу се уврстити у примену чишћења [131].

У табели 2.1 дат је приказ ласера и таласних дужина које се користе у конзервацији:

Табела 2.1: Преглед ласера најчешће коришћених у конзервациском чишћењу

Врста ласера	Ознака	Таласна дужина (nm)	Језгро
Excimer	ArF	193 (UV)	Гас
	KrF	248 (UV)	Гас
	XeCl	308 (UV)	Гас
	XeF	351 (UV)	Гас
Ruby (рубински)	Cr:Al ₂ O ₃	694 (видљива)	Кристал
Neodymium YAG	Nd:YAG	355 (UV)	Кристал
		532 (видљива) 1064 (IR)	
Erbium YAG	Er:YAG	2940 (IR)	Кристал
Угљен-диоксидни ласер	CO ₂	10600 (IR)	Гас

2.3 Приказ најзначајнијих истраживања у свету и код нас у овој области

Примену ласерског чишћења у конзервацији уметничких дела први је предложио J.F. Asmus почетком седамдесетих година прошлог века кроз низ испитивања на каменим артефактима прекривеним нечистоћама [15,132,133]. Нови приступ чишћењу неколико година је остао само у оквирима експеримента, највише због технолошких ограничења ласерских извора који су били доступни у то време: ласери са малом брзином понављања импулса, одсуством различитих система за вођење снопа светлости, веома малом поузданошћу за рад на дуже време и високом ценом. Током осамдесетих година технолошки ниво ласерских уређаја значајно је усавршен, али су цене ласерског чишћења још увек биле високе с обзиром на релативно малу продуктивност у поређењу са традиционалним хемијским и механичким техникама чишћења. Насупрот неповољним условима које су пратили и опрезност, скептицизам и равнодушност већине конзерваторских удружења, примена ласера у чишћењу предмета културне баштине се полако развијала захваљујући истрајности научника Asmus-а и његових колега [15].

Током деведесетих година прилике су се драстично промениле. Неколико истраживачких центара и институција за конзервацију и рестаурацију покренуле су истраживања усмерена ка развоју ласерских система и методологија намењених чишћењу различитих врста материјала. До 1995.

године научни резултати су представљани на појединим скуповима и у часописима везаним за конзервацију, без могућности праве интердисциплинарне дискусије и размене искустава везано за ову тему. Увођење међународне конференције LACONA (Laser in the Conservation of Artworks) одржане први пут на Криту 1995. године представљало је веома важан корак у обједињавању до тада постигнутих позитивних резултата и проширивању примене ласера у решавању различитих проблема у области конзервације [134,135]. Ова конференција је постала основна референца за развој и ширење ласерских техника на пољу конзервације.

Резултати испитивања ласерског чишћења камена, метала, слика, папира, пергамента итд., и процена ефекта зрачења представљени су кроз зборнике LACONA конференција које су до сада одржане. Поред овог скупа, организовани су и други скупови са темом примене ласерских техника у конзервацији (SPIE conference Laser Techniques and Systems in Art Conservation Munich 2001-05 CLEO 2005 Symposium on: Laser technology for the preservation of cultural heritage, International workshop on: New trends in laser cleaning 2001-05, COLA 2003 и друге). Одређени број радова из ове области се такође могу наћи и у зборницима интердисциплинарних конференција као што су Science and Technology for the Safeguard of the Cultural Heritage in the Mediterranean Basin (since 1995), International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, и други. Постепено прихватање ласерског чишћења у научним и конзерваторским круговима такође се манифестује повећаним бројем истраживања објављених у различитим међународним, научним часописима из области примењене физике, примењене хемије и интердисциплинарним часописима. Најважнији резултат колективних напора научних заједница више земаља представља пренос ласерске технологије из лабораторијских испитивања у свакодневну праксу важних конзерваторских и рестаурацијских институција.

Испитивања су спроведена на различитим врстама материјала из богате колекције музејских збирки, на архитектонским споменицима и слично. Такође коришћени су различити ласерски системи.

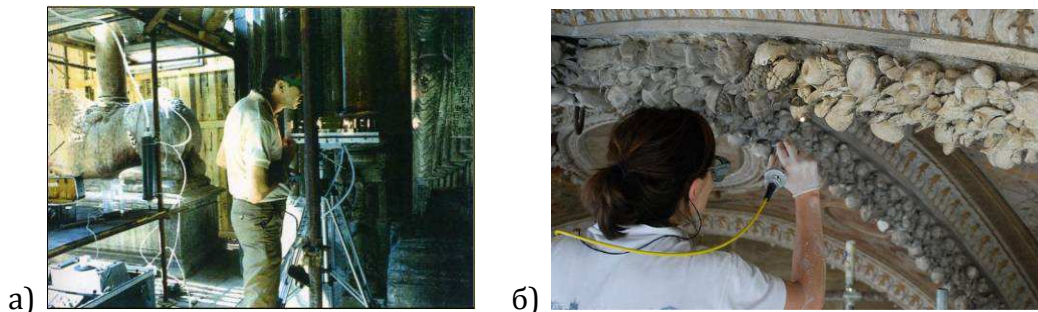
Почетна испитивања која је извео John Asmus 70-тих година прошлог века у Венецији спроведена су помоћу рубинског ласера на оштећеним уметничким делима. Из ових испитивања дошло се до закључка да се помоћу пулсирајућег ласера велике енергије могу уклонити тамне наслаге са површине мермерне статуе а да основни материјал остане неоштећен [15,16,136,137]. Од тада, прво су уследила испитивања на каменим површинама пулсирајућим рубинским ласером [133,138,139], а за њима и испитивања на кожи, стаклу, фрескама и пергаменту. У исто време дошло је до развоја пулсирајућих Nd:YAG ласера и испитивања су затим спровођена углавном са њима јер су резултати указивали на ефикасну примену [138,140,141]. До почетка '80-тих година активности на овом пољу биле су ограничене и спровођене су у лабораторијама у САД и Италији.

J. Asmus и G. Calcagno су 1980-тих година спровели један од првих пројеката ласерског чишћења. Овај пројекат се односио на врата катедрале у Кремони, Италија, користећи Nd:YAG ласер таласне дужине 1064 nm, нормалног мода (Слика 2.4) [16]. У деценијама које су следиле испитивања су постала значајнија и спровођена су и са другим врстама доступних ласера као што су на пример ексцимер ласер и ласери на бојама [136,142]. Друге истраживачке групе као што је група G. Oril и V. Verges-Belmin из Laboratoire de Recherche des monuments Historiques (LRMH) у Француској или групе Larson-a, Cooper-a и Emmony-a из Центра за конзервацију, националног Музеја у Ливерпулу и Лафборо Универзитета у Енглеској, у великоме су допринели развоју примене Nd:YAG ласера таласне дужине 1064nm у конзервацији мермерних скулптура, опеке, дрвета, метала, кречњака и других материјала [14,140,143-147]. Кроз пројекат LAMA развијени су ласери са оптичким влакнима за примену у конзервацији. Такође, развијени су ласери са зглобном руком (articulated arm) који су погодни за руковање.

У Француској је у периоду '93-'95 спроведено испитивање на преко 20 споменика, од којих су пример врата катедрале Нотр-Дам у Амиенсу, катедрале у Картресу, Паризу и др [140,148].

На основу радова ових и сличних група, развијени су комерцијални ласери од стране неколико фирми: Laserblast, филијала фирме Quantel у Француској,

Quanta System и Lambda Scientifica у Италији и Lynton Lasers из Велике Британије, Арт Инноватион у Холандији, МРА у Шпанији, Military University of Technology у Пољској, Big Sky Laser Technologies у САД и др.



Слика 2.4: а) Асмус, Италија, Кремона и б) чишћење на Loggia della Mercanzia у Сиени [149].

Италијански научници Siano и Salimbeni спровели су испитивања са Nd:YAG ласером на различитим материјалима. Они су показали важност оптимизације дужине ласерског импулса код чишћења [88,89]. На основу њиховог рада италијанска компанија El.En. произвела је комерцијални ласерски систем за чишћење који је у имао могућност емитовања дужег ласерског импулса од оних који су до тада коришћени. Испитивања са фемтосекундним ласером спровели су Barcikowski [150] и Rode [19,29] са сарадницима на артефактима од бронзе и бакра и Andreotti [151] на сликама. У сва три случаја постигнуто је веома ефикасно чишћење са минималним промененама на основном материјалу. Предност коришћења ласера са фемтосекундним трајањем импулса је у смањеном преносу топлоте у основни материјал и мањим хемијским променама услед краћег импулса ласера.

У Аустрији су значајна испитивања и примене спроведени од стране Nimmrichter-е и његове групе на катедрали у Бечу [152]. Пратећи ова испитивања, група Fotakis-а и Zafirooulos-а у Фондацији за испитивања и Технологију Грчке (Foundation for Research and Technology – Hellas (FORTH)) на Криту почели су да се баве детаљима механизма ласерског чишћења на различитим материјалима [15,21,91,92,109,110,142].

Nikolov је са сарадницима [47] у свом испитивању уклањања гљива са површине предмета од керамике, поредио два режима рада ласера: у Q-

switched моду и у слободном моду (free running) и закључио да је за чишћење ефикаснији Q-switched мод ласера. У испитивањима су користили наносекундни Nd:YAG ласер (10 ns), енергије до 300 mJ и бројем импулса 5-15 импулса. Успешно чишћење постигнуто је са флуенцом ласера 1,60-1,90 J/cm² при таласној дужини од 1064 nm. Када је смањена таласна дужина на 532 nm, флуенца којом је чишћење било оптимално је 0,40-1,00 J/cm². Опадање вредности флуенце аутори објашњавају већом апсорпцијом светлости таласне дужине видљивог спектра од стране гљива. За таласну дужину 355 nm, нашли су да је оптимална флуенца 0,30-0,60 J/cm².

Испитивања на глазираним керамичким артефактима Nd: YAG ласером спровео је Gaspar са својим сарадницима [49]. У поређењу примењених таласних дужина 1064, 532 и 266 nm, аутори су дошли до закључка да се са сваком од ових таласних дужина могу уклонити нечистоће без оштећивања слоја глазури или плавог пигмента који је био присутан, с тим што је при деловању једног импулса за различите таласне дужине било потребно применити различите флуенце ласера: за таласну дужину 1064 nm праг оштећења је био 1,4 J/cm² на чистој површини, а на запрљаној 2,4 J/cm². Код таласне дужине 532 nm, праг оштећења био је 1,5 J/cm² и код чисте и код запрљане површине а код таласне дужине 266 nm праг оштећења је био 0,1 J/cm² такође и за запрљану и за чисту површину. Ови аутори закључују да како је глазура аморфна и силикатног састава, има велику апсорптивност према инфрацрвеном зрачењу те стога она велики део примљене енергије бива апсорбован и долази до промена на глазури услед термичких ефеката. Показали су да ово зрачење при вишим флуенцама може проћи кроз слој прљавштине и да интерреагује са глазуром испод њега. Као решење код ове таласне дужине аутори предлажу мање флуенце са већим бројем импулса. Ове појаве нису запажене приликом чишћење таласном дужином 532 nm јер глазура има мању моћ апсорпције видљиве светлости (532 nm) од инфрацрвене светлости (1064 nm). Светлост ултраљубичастог спектра глазура веома добро апсорбује што је довело до појаве оштећења у облику кратера и истопина на озраченим површинама. Аутори су такође испитивали и утицај броја примењених импулса на површину и дошли су до закључка да

при флуенцама које су мало ниже од флуенци прага оштећења, постоји велики опсег броја импулса (до 50 импулса) којим чишћење остаје безбедно. То је потврдило закључак да се ефикасно чишћење може постићи при мањим флуенцама али са већим бројем импулса.

Huet [51] је са сарадницима такође испитивао утицај Nd:YAG ласера на глазирану керамику и добио добре резултате применом зрачења таласне дужине 355 nm. Приликом деловања ласера таласне дужине 1064 nm аутори су запазили жућење површине и промену боје што приписују поновном таложењу избачене нечистоће.

Hildenhagen [50] је са сарадницима показао да је за очврснут слој на керамици, када се озрачи Q-switched Nd:YAG ласером таласне дужине 1064 nm, флуенца 2,1 J/cm² на средњовековној грнчарији. За глазирану керамику из Римског периода портебна је флуенца од 1,5 J/cm² за таласну дужину 1064 nm и флуенца 0,7 J/cm² за таласну дужину 532 nm. Они су такође показали да у случају средњовековне керамике влажење површине поспешује чишћење и смањује флуенцу прага чишћења на 1,5 J/cm².

Група Chlouveraki-ја [53] је најбоље резултате чишћења постигла озрачавањем претходно водом наквашеног керамичког узорка, ласерским снопом таласне дужине 1064 nm. Флуенце које су при томе коришћене су између 4 и 8 J/cm².

Varberio и његови сарадници [30] су примењивали Nd:YAG ласер таласне дужине 1064 nm, који је радио на 20 Hz. Постигнути су задовољавајући резултати деловањем флуенце 1,2 J/cm² у периоду од сат времена. Испитивањима Рентгенском фотоелектронском спектроскопијом (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), показано је да је слој нечистоће уклоњен без оштећења подлоге, и да је фотолуминисценција кварца порасла за 96% што значи да је скоро сва патина уклоњена.

Чишћење неолитске керамике Nd:YAG ласером таласне дужине 1064 nm и флуенцом 2,1 J/cm² озрачавањем у трајању од 30 минута спровела је група Renzelli-ја и његових колега [52]. Циљ њиховог испитивања је био да се покаже да ласерска аблација не отежава датирање керамичког узорка након чишћења. За датирање су користили термолуминисценцијски процес пре и

након чишћења ласером. Испитивање је обухватило и праћење промене температуре на узорку током процеса озрачавања ласером, помоћу термопара. Показано је да температура узорка расте и у првим минутима озрачавања достижући засићење на око 100 °C.

Cottam [153] и Koh [27,60] су испитивали примну TEA CO₂ ласера у чишћењу металних артефаката. TEA CO₂ ласери се успешно користе за уклањање органских материјала и корозије са површине. Њихова важна особина приликом чишћења металних предмета је то што метали слабо апсорбују инфрацрвено зрачење те ови ласери показују мањи ризик од оштећења површине. Међутим, са друге стране су мање ефикасни од Nd:YAG ласера приликом уклањања оксидних слојева.

Испитивања на потамнелим сребрним нитима са свиленим језгром Q-switched Nd:YAG ласером спровео је Lee са сарадницима [31]. Озрачавање ласером (1064 nm) и флуенцом 2,7 J/cm² након пет импулса уклањен је тамни слој али појавило се топљења ивица на нитима и спаљивања свиленог језгра. Деловањем снопом таласне дужине 532 nm, при флуенци 2,5 J/cm², након 5 импулса уклоњен је потамнели слој са површине нити али је свилено језгро било сагорено и делимично прекинуто. Ултраљубичастим снопом светлости (266 nm) и флуенцом 2,6 J/cm² након 5 импулса постигнуто је уклањање потамнелог слоја без оштећивања свиленог језгра. Инфрацрвено зрачење има већи термички ефекат од ултраљубичастог зрачења. Показали су да ефикасност уклањања тамног слоја расте са порастом флуенце. Такође је закључено да краће таласне дужине имају већу ефикасност уклањања при истој вредности флуенце. Дакле, интеракција између ласерског снопа и тамног слоја на површини нити је боља уколико је мања таласна дужина ласерске светлости, што је вероватно последица боље апсорпције и фотохемијског разлагања ултраљубичастих фотона. Утврдили су да су флуенце прага уклањања тамног слоја са површине сребра око 0,6 J/cm² за талану дужину 266 nm ласера, 0,2 J/cm² за 532 nm и 0,6 J/cm² за 1064 nm.

Сличне резултате добио је и Sokhan [33] са сарадницима приликом испитивања ласерског чишћења артефаката сложеног састава. Код свиленог узорка са металним везом који је чишћен ласерским снопом таласних дужина

1064 и 532 nm, примећено је боље чишћење приликом коришћења мање таласне дужине при истој флуенци (0,8 J/cm²).

Испитивања пикосекундним Nd:Van ласером на металним нитима спровели су Elmaggar и његови сарадници [34]. Испитивања су вршена таласном дужином $\lambda=1064$ nm, при дужини импулса од 10 ps. Флуенце су биле 0,62- 6 J/cm², 5-20 импулса, на позлаћеним сребрним нитима на кожним рукавицама краља Чарлса I. Резултати су показали да се пикосекундни ласер може користити за потпуно уклањање тамног слоја (патине) са површине нити при коришћењу флуенце 1,91 J/cm² и 5 импулса.

Уклањање сребро сулфида са површине посребрене месингане плочице Nd:YAG ласером успешно су спровели Degriigny и његови сарадници [35]. При таласној дужини 355 nm, потребна флуенца је била 0,08 J/cm² уз 300 импулса. Ови параметри нису били довољни за чишћење сребрне плочице са већим слојем нечистоће. У случају црвеног сатена са металним везом за успешно чишћење овим параметрима ласера било је потребно 3000 импулса. Када је коришћена таласна дужина 1064 nm за успешно чишћење је било потребно применити већу флуенцу 0,35 J/cm² и 900 импулса. Високе вредности флуенце (око 4,9 J/cm²) код сребрне плочице могу довести до топљења метала или формирања кратера. Иако је Соорег [14] са сарадницима препоручио квашење површине пре чишћења, у овом случају квашење није дало ефеката.

Поред испитивања на атмосферским условима ови истраживачи су спровели и испитивања у атмосфери аргона и хелијума. Приликом чишћења таласном дужином 1064 nm, флуенцом 1,43 J/cm² и са 300 импулса у атмосфери хелијума и у случају посребрених бакарних нити и у случају позлаћених сребрних нити дошло је до уклањања слоја сребра, односно злата са површине нити.

Korenberg је са колегама [62] испитивао чишћење бакарних артефаката Nd:YAG ласером таласне дужине 1064 nm, трајања импулса 5–10 ns. Користили су флуенце од 0,24 до 0,9 J/cm². При томе неки узорци су квашени пре чишћења. Ни у једном случају није добио добре резултате чишћења.

Kearns и његови сарадници [63] испитивали су утицај таласне дужине и механизам уклањања оксида са бакарне површине. Испитивања су вршена Q-switched Nd:YAG зрачењем при 1064 nm, 532 nm и 266 nm таласним дужинама, једним импулсом и са повећавањем флуенце. Нашли су да се уклањање оксида са целе површине одиграва при флуенцама у опсегу 7,7–9,8 J/cm² за 1064 nm, 6,6–9,8 J/cm² за 532 nm и 2,7–4,2 J/cm² за 266 nm. Примећено је да се код озрачавања таласним дужинама 1064 nm and 532 nm, при флуенцама вишим од флуенци прага чишћења појављују талассти прстенови околу кратера, док код таласне дужине 266 nm нема ове појаве, али се јављају фрагменти (крхотине) расуте око кратера. По овим ауторима ова појава може указивати на то да се при таласним дужинама 1064 и 532 nm процес аблације одвија делимично услед макроскопског механичког процеса који проистиче од облака плазме пре него што је последица интеракције ласерског снопа и површине. Приметили су такође да при флуенцама близу прага чишћења долази до промене боје.

Garbacz и његови сарадници испитивали су чишћење бронзаних артефаката микросекундним и наносекундним Nd:YAG ласером таласне дужине 1064 nm [64]. Потврђено је мишљење да Nd:YAG ласери у слободном режиму (при трајању импулса 100 μs–1 ms) нису одговарајући за чишћење, док се у случају наносекундних импулса добијених у Q-switched режиму добијају добри резултати.

Испитивања на сребрном и бакарном новцу Nd:YAG ласером спровели су Drakaki и његови сарадници [65]. Закључили су да резултати ласерског чишћења зависе од врсте корозије и корозионих продуката или од других наслага на површини новца. На сребрном новцу помоћу различитих таласних дужина могу се успешно уклонити неколико различитих врста корозије. Са друге стране код бакарног новца може доћи до оштећења оригиналног материјала, праћеног делимичним уклањањем корозионих продуката и наслага и појавом оксидационих продуката.

Q-switched Nd: YAG ласер таласне дужине 1064 и 266 nm, трајања импулса 6 ns, коришћен је за чишћење бакарног новца са корозијом зелене боје и наслагама земље на оксидационом слоју браон боје. Озрачавањем таласном

дужином 1064 nm и флуенцама између 0,34–0,68 J/cm² (број импулса је повећаван до 23 импулса), делимично је уклоњен оксидациони слој-пatina, док је озрачавањем таласном дужином 266 nm, флуенцом 1,5–2,8 J/cm² патина уклоњена само у траговима.

Уклањање једињења хлора са површине бакарног новца Nd:YAG ласером таласне дужине 532 nm, трајања импулса 3 ns и флуенцама у опсегу 0,5-3,5 J/cm² спровео је Logusso са сарадницима [66]. Примећено је да је при овој таласној дужини присутан термички ефекат чак и при малим флуенцама, који неминовно доводи до појаве оштећења. Такође су показали да се деловањем ултраљубичасте светлости могу успешно уклонити једињења хлора наталожена на површини. Ови резултати добијени су деловањем KrF ласера (248 nm, дужине импулса 23 ns) флуенцом 0,5 J/cm² и после 30 импулса.

Mateo и његови сарадници су испитивали параметре ласера за безбедно чишћење месинга [68]. Користили су Q-switched Nd:YAG ласер таласне дужине 532 nm и трајања импулса 5 ns. Испитивања су показала да су прагови оштећења различити у зависности од врсте слоја који прекрива површину месинга. У случају заштитног лака на месинганој површини праг оштећења је 2,6 J/cm², у случају мастила 2 J/cm², у случају декоративног лака 1,9 J/cm² и код оксидног слоја 1 J/cm².

Drakaki и његови сарадници [69] такође су испитивали примену Q-switched Nd:YAG ласера (1064 nm, 6 ns) код чишћења посребреног римског новца. Флуенцом 1 J/cm² и једним импулсом успешно је уклоњен слој корозије.

У Србији се, задњих година више научних института и факултета укључило у ову област. Запажен је и већи број публикованих радова који се баве применом ласера у заштити културне баштине [17,22,36,39,47,55-59,76,77,154-156].

Европске установе које поседују кадровске потенцијале и опрему за пројекте из области примене ласера у чишћењу предмета културне баштине представљене су у табели 2.2.

ЗАШТИТА КУЛТУРНЕ БАШТИНЕ И ТЕХНОЛОШКЕ ИНОВАЦИЈЕ

Табела 2.2: Европске установе са опремом за ласерског чишћења предмета културне баштине

Земља	Установа	Модел ласера	Врста ласера	Таласна дужина, nm	Дужина импулса, ns	Снага, W
Француска	LPIU, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Nantes	Quantel Brilliant	Nd:YAG	1064, 355	532, 5	6,5
Немачка	BAM*	BALAClean	Nd:YAG	1064, 532	8	6
Немачка	BAM*	Lambda-Physik	Excimer	308	10	
Немачка	BAM*	Spectron SL 852	Nd:YAG	1064, 355, 266	532, 5-10	
Немачка	BAM*	Spectra Physics	Ti:Sapphire	780	130fs-80ps	
Грчка	FORT Institute	BMI	Nd:YAG	1064, 355, 266	532, 5-7	10
Грчка	FORT Institute	Lambda-Physik	Excimer	248, 193	25, 17	25
Мађарска	Bay Zoltan Institute	Michelangelo 200	Nd:YAG	1064, 532	6	13
Италија	IEQ-CNR	EIEn SmartClean	Nd:YAG	1064	20000	20
Холандија	Art Inovation	LCS	Excimer	248	20	30
Пољска	Acad. Sciences of	Quantel Brilliant	Nd:YAG	1064, 355, 266	532, 6	14
Пољска	Military University Technology of	ReNOVA Laser1	Nd:YAG	1064	6	1,2
Пољска	Military University Technology of	ReNOVA Laser2	Nd:YAG	1064, 532	8	5,5
Пољска	Military University Technology of	ReNOVA Laser5	Nd:YAG	1064, 355, 266, 213	532, 8	8,5
Пољска	Military University Technology of	ReNOVA LasErb 2936	Er:YAG	2940	50000-200000	4
Португалија	ISQ	Lambda-Physik	Excimer	248	14	80
Португалија	Blue Line	Quanta System Palladio	Nd:YAG	1064, 355	532, 12	10
Румунија	INOE 2000	MicroLaser XY	Nd:YAG	1064	10	0,04
Румунија	INOE 2000	MicroLaser XYZ	Nd:YAG	1064	10	0,04
Шпанија	Instituto del Patrimonio Historico Espanol	BMI	Nd:YAG	1064	10	
Велика Британија	NML	LL Phoenix 2+	Nd:YAG	1064, 266	532, 7-10	5
Србија	Централни Институт за Конзервацију	Thunder Art Laser, Quanta System	Nd:YAG	1064, 355	532, <8	
*	Bundesanstalt für		Materialforschung		und	-prüfung

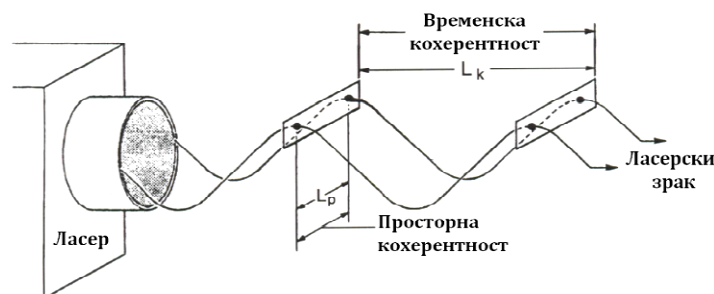
3 ЛАСЕРИ И ЛАСЕРСКИ СИСТЕМИ

3.1 Принцип рада ласера

Ласери су у последњих четрдесет година постепено прошли процес развоја и постали незамењива опрема лабораторија и индустријских постројења. Сада су они неизоставни део великог броја метода за испитивање које укључују гасне ласере високе снаге као што су CO₂ ласери, ласери са чврстим телом, полупроводничке диоде, ласери са диодним пумпањем, хемијски ласери итд. Развојем технологије, а нарочито технологије базиране на полупроводницима, ласери нас данас окружују и у свакодневном животу [1,2,6,8,9,11-13].

Још давне 1917. године у свом раду „On the Quantum Theory of Radiation“ Albert Einstein је дао теоријски концепт и предвидео изум ласера и његовог претходника масера. Масер је уређај који ради на истом принципу као и ласер, али у другом фреквентном подручју. Масер је извор микроталаса, док је ласер извор електромагнетних таласа у ултраљубичастом, инфрацрвеном и видљивом делу спектра.

Ласери су уређаји који емитују монохроматски, кохерентан, интензиван, усмерен сноп светлости добијен стимулираним преласком електрона или молекула са вишег на нижи електронски ниво (слика 3.1). Све ове особине су последица велике кохерентности фаза (временске и просторне) фотона који су међусобно у истој фази и шире се у истом смеру.



Слика 3.1: Кохерентност ласерског зрачења

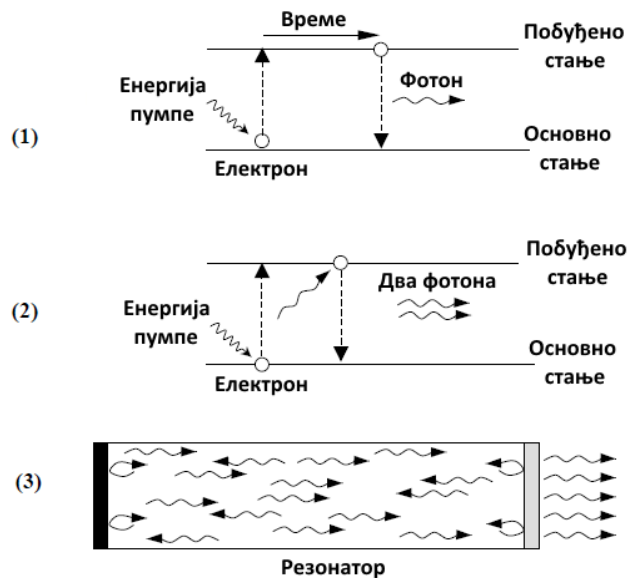
Сам назив ласер је акроним од речи Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (појачање светлости помоћу стимулисане емисије зрачења).

Ласерски системи су сложени уређаји. Ласер се састоји од активног медијума (радног тела), уређаја за пумпање (уређај за побуђивање радног тела) и оптичког резонатора (ласерска шупљина). Оптички резонатор је шупљина ограничена рефлектујућим огледалима која служи за појачавање светлости добијене у процесу стимулисаног зрачења. Поред овога ласери поседују и систем за хлађење.

Стимулисана емисија је пре свега феномен квантне механике. Може се јавити у специјалним срединама при одређеним условима. Средине које могу да емитују ласерску светлост се називају и активне средине. Оне имају атоме са различитим енергетским нивоима на које могу да прелазе електрони. Атом са два енергетска нивоа E_1 (основно стање) и E_2 (побуђено стање) може, према Ајнштајну, да интерагује са спољним електромагнетним зрачењем на три различита начина (слика 3.2).

Апсорпција кванта светлости уз побуду атома са нижег енергетског нивоа E_1 на виши E_2 . У овом процесу, фотон енергије се апсорбује из зрачења.

Спонтана емисија са нивоа E_2 представља процес депопулације побуђених нивоа, при чему се фотон енергије ΔE емитује после одређеног времена проведеног на побуђеном нивоу, које је познато као средње време живота.



Слика 3.2: Поједностављена шема три стања која се појављују у ласеру: 1) Спонтано зрачење, 2) Стимулисано зрачење и 3) Појачавање светлости [157]

Стимулисана емисија настаје када до депопулације побуђеног нивоа E_2 долази под утицајем фотона спољашњег електромагнетног поља. За стимулисану, односно индуковану емисију, нужно је постојање примарног светлосног кванта чија енергија одговара разлици енергија два нивоа дата у једначини 3.1.

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (3.1)$$

Ласер ради успостављањем стимулисане емисије зрачења, а да би се оно постигло пре свега систем се мора довести у стање *инверзне насељености*, односно неопходно је да на горњем енергетском нивоу ласерског прелаза буде више електрона него на доњем. Инверзна насељеност не може бити постигнута уколико се систем налази у термодинамичкој равнотежи. Заправо, уколико се систем атома са два нивоа налази у пољу електромагнетног зрачења, апсорпцијом и емисијом зрачења могуће је успоставити равнотежу процеса, односно могуће је изједначити насељености нивоа датог прелаза. После тога дати систем атома постаје транспарентан за посматрано зрачење. Да би се постигло неравнотежно стање у коме би била успостављена инверзна насељеност, неопходно је користити спољашњи извор енергије (фотони, судари са електронима) који омогућавају пребацивање великог броја честица на горње нивое (пумпање), при чему у процесу учествује већи број активних нивоа (најмање три) [5,6,158-162].

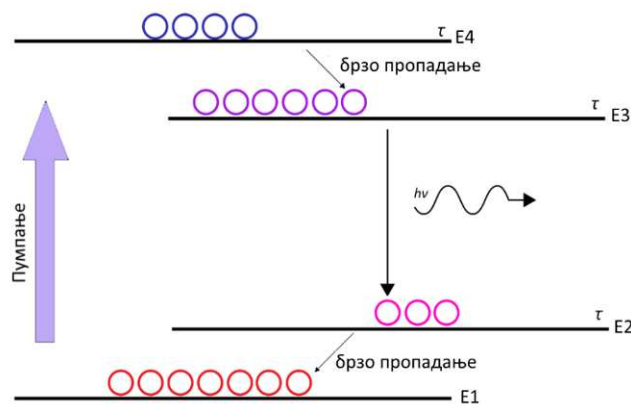
Ако се атоми система који је у непобуђеном стању изложе светлости фреквенције ν_{31} , где је $E_3 - E_1 = h\nu_{31}$, процесом апсорпције побуђује атоме (електроне) са основног нивоа (ниво 1) на ниво побуђеног стања (ниво 3). Овај процес се назива пумпање и не мора да буде проузрокован само апсорпцијом светлости. Постоје и други начини побуђивања атома, као што је електрично пражњење или хемијска реакција. Пумпањем нивоа 3, на њему ће се наћи велики број електрона. Електрони не могу дуго остати у побуђеном стању и прелазе са нивоа 3 на ниво 2, при чему емитују енергију. Овај процес се назива релаксација (спонтана емисија).

Електрон са нивоа 2 може прећи у основно стање емисијом фотона фреквенције ν_{21} Енергија ($E_2 - E_1 = h\nu_{21}$). Ако је време живота нивоа 2 много дуже

од живота нивоа 3 насељеност нивоа 3 биће приближно једнака 0, док ће се највећи број електрона населити на нивоу 2. Ако је преко половине електрона побуђено на ниво 2, то ће довести до појаве инверзне насељености нивоа 2 у односу на основни ниво и створити могућност да се успостави појачана емисија фотона фреквенције ν_{21} .

Да би се постигла и одржавала инверзна насељеност нивоа 2, ласер мора да се интензивно пумпа, односно да се уложи велика енергија што ласере са три нивоа чини недовољно ефикасним.

У пракси се највише користе ласери са четири нивоа (Слика 3.3) код којих се електрони из основног стања побуђују на нивоима 3 или 4. Са нивоа 4 електрони брзо прелазе на ниво 3 без зрачења. На нивоу 3 електрони остају дужи. Овај ниво се још назива метастабилни ниво.

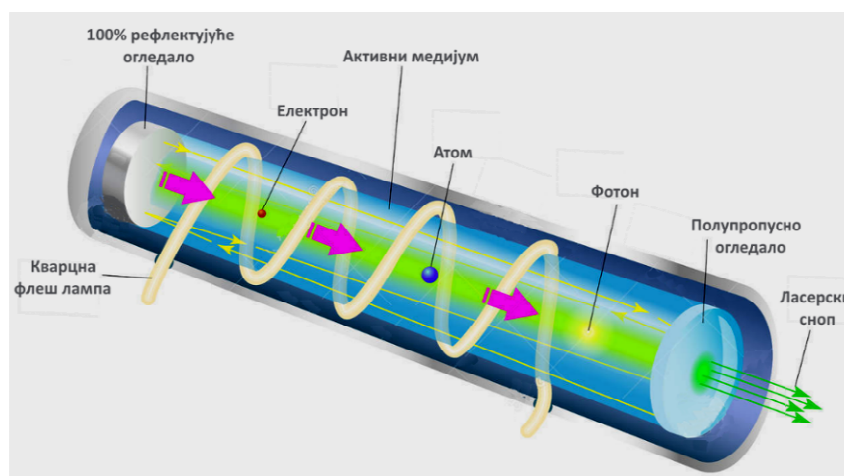


Слика 3.3: Шема стимулисаног зрачења код ласерског система са четири енергетска нивоа

Са нивоа 3 долази до спонтане или стимулисане емисије при преласка на ниво 2, одакле прелазе у основно стање 1 без емисије фотона. Инверзна насељеност остварује се међу нивоима 3 и 2. На овај начин појачање светлости као и сам рад ласера, одвија се на фреквенцији ν_{32} ($E_3 - E_2 = h\nu_{32}$). За стимулисану емисију је битно нагласити да се она одвија истовремено, односно у веома кратком временском интервалу, сви емитовани фотони имају исту енергију, односно таласну дужину, да су усмерени и да сви имају исту фазу осциловања.

Добијени фотони подстичу стимулисану емисију на оним атомима који су још увек у побуђеном стању. У таквом процесу јављају се нови фотони који

могу да наставе овакав процес и као резултат се добија велики број фотона који се емитују у свим смеровима. Само они фотони који су емитовани у правцу огледала резонаторског система рефлектоваће се између та два огледала и биће заробљени у резонатору. Фотони, који више пута пролазе кроз активни медијум и изазивају стимулисано зрачење, у једном тренутку излазе кроз полупропусно огледало из резонатора и формирају ласерски сноп који се састоји из огромног броја кохерентних фотона што даје велики интензитет (слика 3.4) [5,6,158-160].



Слика 3.4: Шематски приказ рада ласера [163]

Ласерско зрачење је по природи електромагнетно зрачење. Међутим, својства као што су монохроматичност, временска и просторна кохерентност, усмереност и луминација ласерског снопа, чине да је оно битно другачије од осталих, спонтаних зрачења.

Ласери могу да емитују светлост у импулсном или континуалном режиму (континуални талас-CW, енгл. *continuous wave*). Ако ласер емитује светлост у интервалима дужим од 0,25s, сматра се континуалним и обратно. У случају пулсирајућих ласера могу се добити дуги и кратки импулси (у трајању од микро (10^{-6}), nano (10^{-9}), pico (10^{-12}) или femto (10^{-15})-секунди)². Ово је додатна карактеристика ласера, будући да се пико и фемтосекундни импулси не могу добити помоћу извора обичне светлости.

² Задњих година се говори и о atto секундним ласерима.

Ласери по начину рада и врсти активног медијума могу да се сврстају у четири категорије: ласери чврстог стања (Ti:сафир, Nd:YAG, рубин...), течни (органиски и неорганиски течни ласери, течни ласери са органским бојама), гасовити (He-Ne, Ar, Xe, CO₂, N₂) и полупроводни (диодни, електронски ласери) ласери [5,6,158-160,162]. Врста активног медијума одређује основна својства емитованог зрачења: фреквенцију, спектралну полуширину, снагу, време ласерирања и др.

Интересантни су ласери са чврстом активном средином, која може бити кристална или аморфна. Такви су рубински и Nd:YAG ласери. Активно средство у рубинском ласеру је Al₂O₃, допиран јонима хрома (Cr), између чијих енергетских нивоа се дешавају прелази. Рубин је обично обликован у штапић, чији су крајеви строго паралелни. За побуду се користи ксенонска лампа. YAG-ласери као ласерски активни материјал користе литијум-алуминијум-гранат, допиран неодијумом (Y₃Al₅O₁₂:Nd³⁺) са ознаком YAlG или најчешће YAG. YAG, има добра механичка својства, високу топлотну проводљивост и лако се обрађује. Производе се штапићи димензија 1x15cm. За пумпање се користе волфрам-халогене лампе [158,161,162].

Течни ласери као активну средину користе углавном органске боје. Оне показују велику предност јер дозвољавају измену концентрације активних јона, а проблеми везани за дефекте уопште не постоје. Поред овога, оне омогућују једноставније хлађење, него што је то случај са чврстим материјалима. Међутим, оне имају малу густину и ниску концентрацију активних јона. Њихова снага може да се креће од неколико μ W до неколико стотина GW [161,162].

Гасни ласери имају активни медијум у гасовитом стању. Обично се састоје од цеви испуњене гасом или смесом гасова под одређеним притиском. Крајеви цеви опремљени су огледалима како би се формирао резонатор. Побуђивање атома гаса се врши електричним пражњењем кроз гас унутар цеви. Хлађење се обично обезбеђује струјањем воде или гаса око цеви са активном средином [5,158,162]. Најчешће кориштени гасни ласери су: He-Ne ласер (Хелијум-Неон), аргонски ласер или CO₂ ласер.

Данас се развијају и користе и други типови ласера, као што су ласери на слободним електронима.

Ласери се деле у четири класе у зависности од снаге снопа светлости. Ласери у класи 1 и 2, емитују видљиву светлост. Они су безопасни по околину и људство, ако се директно не гледа у снап. У ове класе спадају различити диодни ласери уграђени у CD плејере, поинтере, стандардне лабораторијске мерне уређаје итд. У класу 2а спадају ласери чија снага је испод 1mW. У ову групу спадају уређаји који се користе за читање бар кодова.

Класа 3 ласера је подељена на две погрупе. У 3а класу спадају ласери чија снага не прелази 5mW. Они могу да узрокују оштећења ако се снап фокусира и као такав допре до ока, односно ако се користе сабирна сочива, телескоп, микроскоп итд. У класу 3б спадају ласери који имају од 5-500mW снаге, када раде у континуираном режиму или 10^5 J/m^2 у импулсном режиму. Ласери или ласерски системи који имају снагу већу од 500 mW спадају у класу 4 [158-160]. Они могу да изазову трајна оштећења ока, коже и да изазову пожар. Код ове класе ласера опасне су и рефлексије на огледалним и дифузним површинама.

Ласери класе 3б и 4 се користе уз обавезне мере заштите опреме и људства.

3.2 Параметри ласера

Деловања ласерске светлости на материјале који су озрачени и примена ласера код чишћења предмета културне баштине се описују користећи квантификацију особина ласерског снопа, или како се често у литератури среће-параметре ласера [164]. Најважнији параметри су:

- **Интензитет снопа, јачина снопа** - један од основних параметара у процесу ласерског чишћења. Претставља суму интензитета појединих фотона који се емитују, а у таласној оптици се описује као квадрат амплитуде електромагнетног, ласерског зрачења. Овај параметар је директно повезан са другим важним параметром, а то је таласна дужина ласерског зрачења.

-**Таласна дужина ласерског зрачења** - Ласери у зависности од активног медијума, могу радити на таласним дужинама у распону од ултраљубичасте

преко видљиве до инфрацрвене области спектра. Сноп ласерске светлости може да садржи само једну (карактеристичну) таласну дужину, или неколико таласних дужина са линијским спектром. Таласна дужина светлости ласера одређена је количином енергије коју електрон отпушта при прелазу на нижи електронски ниво. Енергија фотона је обрнуто пропорционална таласној дужини зрачења која настаје у том тренутку (једначина 3.2.). Другим речима, већа енергија фотона даје светлост краће таласне дужине [158,162]:

$$E = hc/\lambda = h\nu \quad (3.2.)$$

Где су: E -енергија фотона, h -Планкова константа, c -брзина ширења светлости, λ -таласна дужина светлосног снопа.

Иако други фактори као што су снага извора коришћеног за активацију активног медијума или режим рада ласера (да ли је континуалан или пулсирајући) могу утицати на енергију фотона, сматра се да њу одређује таласна дужина [164]. Како различити активни медији дају различите таласне дужине они такође дају ласерске снопове различитих снага. Сноп ласерског зрачења мора бити прецизно контролисан и усмеренаван након изласка из резонаторске шупљине. Сочива, прозори и огледала имају значајну улогу у обезбеђивању ове прецизности.

-Дужина импулса - је време трајања импулса, односно време у коме се емитује један „пакет“ фотона

Додавање неких електронских, оптичких или електро-оптичких система између активног медијума и огледала ради промене дужине импулса, облика импулса и енергије и увећања фреквенције ласера важно је код многих савремених примена ласера. У ту сврху најчешће се у ласерским системима користе различите технике. Овде ће бити објашњена само техника Q-switching, јер је она примењена у ласерима који су коришћени у експерименту дисертације.

Q-switching је техника којом се у ласеру могу произвести пулсеви светлости екстремно високе снаге (реда величине око GW), много већег у односу на исти ласер који би радио у слободном режиму.

Q-switching техника се остварује постављањем Покелсове (Pockel) ћелије унутар резонатора ласера. Она претставља електро-оптички модулатор који

помоћу контролног електричног сигнала може да се користити за контролу снаге, фазе или поларизације ласерског зрачења. Покелсова ћелија има кристал који показује особине двојног преламања и може да мења индекс преламања пропорционално снази електричног поља. Кристал служи као брзи прекидач.

Најчешће коришћени нелинеарни кристални материјали су калијум ди-деутеријум фосфат (ДКДП), калијум титанил-фосфат, бета баријум-борат (ББО), такође литијум-ниобат, литијум-танталат као и амонијум дихидроген-фосфат (АДП). Ласерски медијум се пумпа док је Q-switch подешен да спречи повратак зрачења у активни медијум. Ово доводи до повећане инверзне насељености, али још не долази до успостављања рада ласера будући да нема повратног сигнала из резонатора. Количина енергије која се накупља у активном медијуму расте како се медијум пумпа. Када највећи број електрона буде подигнут на више нивое, енергија достиже максимум односно постиже се zasiћење. У том тренутку се Q-switch уређај брзо отвара, омогућавајући повратак зрачења и почетак процеса оптичког појачавања кроз стимулисано зрачење, које се практично одвија тренутно. Због велике количине енергије која је накупљена у активном медијуму, крајњи резултат је кратак импулс излазног светлосног зрака који може имати веома велики интензитет.

-Усмереност - ласери се могу сматрати изворима равног таласа, те му је фаза једнака преко целог пресека снопа. Тада је угаоно ширење ласерског снопа мало и аналогно је дифракцији равног таласа на кружној пукотини. Ово је значајан параметар јер дефинише величину пресека ласерског снопа у равни деловања на површини објекта.

-Поларизација- ласери могу емитовати поларизовану и неполаризовану светлост, а ова карактеристика битна је за одређене области примене.

3.3 Врсте ласера у културној баштини

За чишћење уметничких и историјских предмета до сада су коришћени у највећој мери пулсирајући (импулсни) ласери. До пре неколико година,

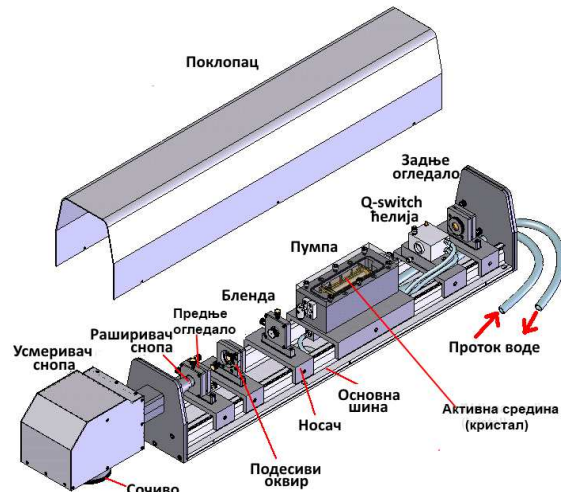
системи који су се највише примењивали код чишћења предмета од камена заснивали су се на Q-Switching (QS) Nd:YAG ласерима, чије је зрачење у основном хармонијском импулсу (1064 nm) типичног трајања од 8-20 ns и енергијом између 0.1-1 J/pulse. Код ових ласера постоји и други режим ласерирања, тзв. Free Running (FR) који даје импулсе од 200-500 μ s и више енергије импулса до 2 J, али како је доказано, ова област импулсне дужине није ефективна за већину проблема чишћења. Последњих година је предложена и комерцијализована новија врста Intermediate Pulse Duration (IPD) Nd:YAG ласера. Ови системи су засновани на Short Free Running (SFR) и Long Q-Switching (LQS) режимима који омогућавају трајање импулса између 50 ns-3 μ s и 20-120 μ s, респективно, са истом енергијом као и FR и QS ласери.

3.3.1 Nd:YAG ласери

Када се јон Nd допира у неки кристал, он тада производи најјаче зрачење на таласним дужинама изнад 1 μ m. Два основна материјала најчешће коришћена са овим ласерским јоном су итријум-алуминијум-гранат (YAG) и стакло. Када се допира у YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), Nd:YAG кристал производи светлост првенствено таласне дужине 1064 nm, док Nd:Glass медијум производи сноп таласне дужине у опсегу 1054 до 1062 nm, у зависности од врсте коришћеног стакла.

Ови ласери се могу пумпати било флеш-лампом, било другим ласерима (посебно GaAs полупроводним диодним ласерима). Nd:YAG кристал има добар оптички квалитет и велику термичку проводљивост, што даје могућност образовања пулсирајућег ласерског излаза учестаности до 100 Hz и велику излазну снагу без ломљења кристала. Величина кристала је ограничена на дужину од око 0,1 m и пречник 12 mm, чиме је ограничена и снага и енергија излазног снопа ласера. Концентрација допирања за Nd:YAG кристал је обично реда 0,725% масе, што одговара броју од око $1,4 \times 10^{26}$ атома по кубном метру. Nd:YAG ласери који раде у континуираном режиму производе снагу до 250W а у импулсном режиму енергија импулса је до 1 J/pulse.

Шематски приказ Nd:YAG ласера дат је на слици 3.5. Састављен је од кућишта ласера у коме се налазе: активни медијум, предње и задње огледало, поларизатор, оптичка пумпа и др. Ласер може имати додатне појачаваче, који су по конструкцији слични глави ласера. Осим у основном, може да емитује зрачење са вишим хармоницима. Генератор хармоника има кристале калијум-ди-хидроген-фосфата (KH_2PO_4) и бета-баријум-бората ($\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$) за двоструко и троструко увећање фреквенције респективно. Може да ради у моду дугог импулса (long pulse mode) и Q-switch моду. Пулсеви светлости код система који ради у моду дугог импулса трају скоро $200\mu\text{s}$ са размаком између импулса од $2\text{--}4\mu\text{s}$. Укупна енергија пакета импулса једнака је енергији једног Q-switched импулса. Током рада у Q-switched моду, импулсна ширина је мања од 10ns и оптичка снага пика је десетак MW.



Слика 3.5: Шематски приказ компонента Nd:YAG ласера [165]

Осим главе, ласер има и систем за напајање енергијом, систем за хлађење и контролну јединицу.

Шематски приказ енергетских нивоа који учествују у стимулираној емисији је приказан на слици 3.6. Побуђени електрони, у активном медијуму брзо падају на $F\ 3/2$ ниво, виши ниво од основног нивоа, где остају релативно дуже време ($\sim 230\ \mu\text{s}$). Најјачи прелаз је $F\ 3/2 \rightarrow I\ 11/2$ који отпушта фотоне NIR области спектра ($1064\ \text{nm}$). Електрони у $I\ 11/2$ стању брзо прелазе у основно стање, што чини да њихова насељеност буде ниска. Отуда је лако развити инверзију насељености за ова упарена стања. Поред тога постоје и неки други прелази на 1319 , 1338 , и $946\ \text{nm}$ из истог вишег стања, али који имају ниже појачање и виши праг емитовања. Ласери који се састоје само од

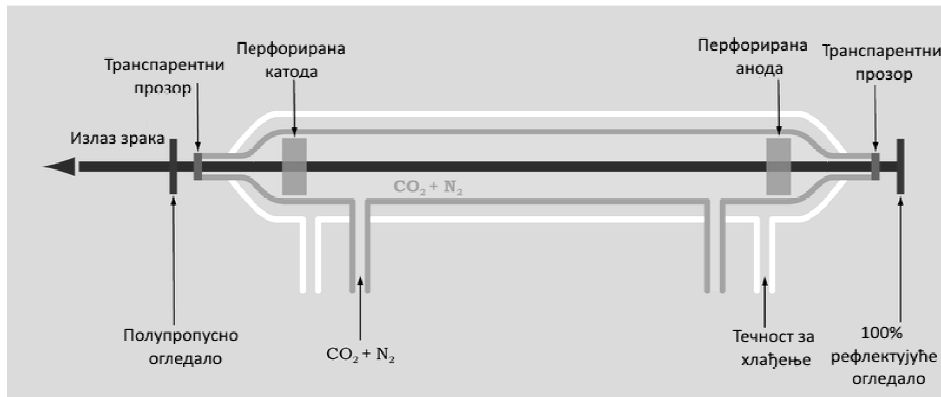
стране, Nd:Glass ласери немају ограничења у димензијама, а количина неодијума у стаклу може бити и 30%, па ови ласери могу имати велику излазну снагу. Највећи досад направљени ласери су управо типа Nd:Glass. Због апсорпције зрачења Nd:YAG на таласним дужинама од: 730-760 nm и 790-820 nm, као побуда се користи криптонска бљескалица, за разлику од осталих ласера, где се радије користи ксенонска бљескалица, која емитује светлост већег интензитета [159,162,163].

3.3.2 CO₂ ласери

Угљен-диоксидни ласер или (CO₂ ласер) је тип гасног ласера који као активни медијум користи молекуле угљен-диоксида. Рад овог ласера је први пут демонстриран 1964. године у Беловим лабораторијама, од стране Кумар Патела. Један је од првих развијених и најпримењиванијих гасних ласера. Угљен-диоксидни ласер је ласер највеће излазне снаге. Врло је ефикасан: однос излазне снаге и снаге пумпања може да достигне вредности и до 20%. CO₂ ласер производи светлосни сноп у далекој инфрацрвеној области са централном таласном дужином око 9,4 и 10,6 микрометара [158,161,162].

CO₂ ласер се састоји од стаклене цеви испуњене смешом гасова (угљен-диоксида CO₂, азота N₂ и хелијума He у односу, 1:4:5). На крајевима цеви се налазе два паралелна огледала која рефлектују ласерски сноп и тако формирају резонатор. У цеви се налазе и електроде на које је прикључен висок напон (слика 3.7).

Постоји неколико различитих типова ласера који користе CO₂ као основу активног медијума. Енергетски прелази код ових ласера се добијају помоћу вибрационих и ротирајућих модова молекула. Вибрациони модови могу да буду трансверзални или лонгитудинални. Осцилације унутар молекула могу да буду симетричне, асиметричне и савијајуће. Енергетски нивои вибрација, осцилација и ротација су квантизовани и имају енергију у области инфрацрвеног зрачења [158,161,162].



Слика 3.7: Шематски приказ CO_2 ласера, конструкција са лонгитудиналним протоком гасова [167].

Висок напон на електродама производи плазмени стуб тј. мноштво брзих електрона у цеви, који својим сударима предају енергију молекулима гаса. Молекул азота у побуђеном вибрацијском стању не може предати своју енергију емисијом фотона јер нема диполни момент, а његове вибрације не показују временску промену диполног момента. Због тога су побуђена вибрацијска стања азота дугоживећа, односно метастабилна. Сударима, молекул азота предаје енергију молекулима угљен-диоксида. Енергија вибрације молекула азота је готово једнака енергији антисиметричног истезања молекула CO_2 . Ласерски прелаз је између првог нивоа антисиметричног истезања и првог нивоа симетричног истезања или првог нивоа савијања молекула CO_2 .

CO_2 ласер најчешће емитује зрачење на таласној дужини $10,6 \mu\text{m}$. Како вибрацијски процепи имају ротацијске поднивоје, CO_2 ласер се заправо може подесити за рад и на низу таласних дужина око $9,4 \mu\text{m}$ и на $10,6 \mu\text{m}$. Може радити како у континуалном тако у импулсном режиму користећи Q-switching.

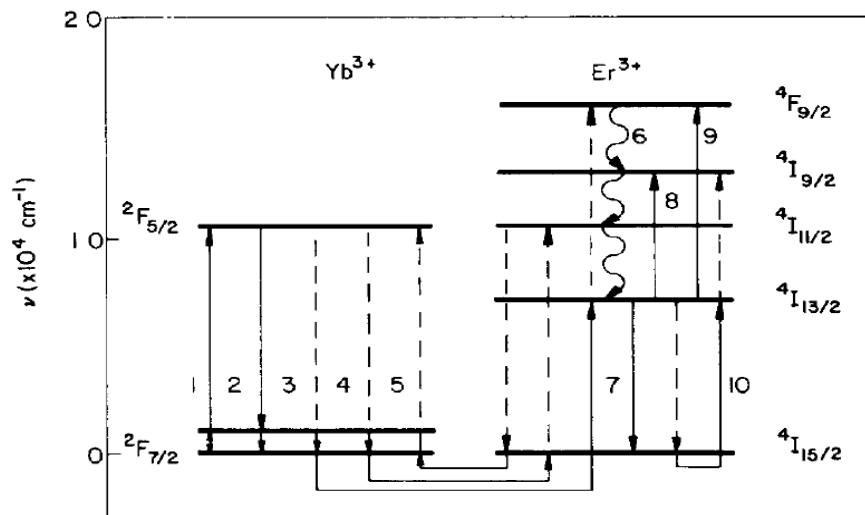
Услед доступне велике излазне снаге (у комбинацији са приступачном ценом овог ласера), CO_2 ласери се често користе у индустрији за сечење, варење и гравирање. Такође су веома примењивани у хирургији због тога што молекули воде (којих има највише у организму) апсорбују светлост на фреквенцијама зрачења овог ласера. Исто тако, услед постојања транспарентних прозора за ову таласну дужину у атмосфери, где је слаба

апсорпција светлости ових фреквенција, CO₂ ласери имају примену у војне сврхе као технике за LIDAR [158-162].

3.3.3 Er:Glass ласери

Ербијумски-стакло ласери познати су од 1965. године када су Snitzer and Woodcock добили ласерско зрачење допирањем Er³⁺ јона у силикатно стакло кодопирано јоном итербијума Yb³⁺ [168]. Убрзо је пажња усмерена на добијање светлосног снопа одговарајућег спектралног опсега ($\lambda = 1540 \text{ nm}$) који је био безбедан за очи и могао се лако детектовати, а такође има добар пренос кроз атмосферу. Опсег његовог зрачења одговара опсегу апсорпције стакластог тела људског ока, при чему се доста умањује количина ласерског зрачења која доспе на осетљиво ткиво мрежњаче ока. Због тога је овај ласер веома погодан код примена где је потребан отворен сноп ласера. Ово обухвата примену код мерача раздаљине, показивача мета и лидара (оптички мерни инструмент). Међутим, показало се да је развој ефективних ербијумских ласера много компликованији у односу на неодијумске ласере па су за неки период испитивања у овој области спровођена само у уском кругу научника. На слици 3.8. упрошћено су приказана енергетска стања и прелази до којих долази у ербијумском активном медијуму приликом побуђивања.

Er³⁺ јон се посматра као тринивоски систем у смислу дејства ласера, подразумевајући да се ласерски прелази одвијају између побуђеног стања и основног стања јона. Ови системи обично имају висок праг енергије због захтева за побуђивањем више од половине јона из основног стања. Ово је много компликованији процес него код четворонивоског неодијумског ласера [169]. Ефекат ласерског зрачења код Er³⁺ се постиже резонантним прелазом $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Зрачење са виших стања је практично потпуно заустављено процесом вишефотонске релаксације при којој нема емитовања зрачења. Због тога, за разлику од кристала овде постоји само један прелаз, који одговара ласерском зрачењу Er³⁺ јона у комбинацији са стаклом.



Слика 3.8: Енергетске стања и прелази у ербијумском активном медијуму [167].

Ови ласери су погодни за употребу у медицини, где је потреба за безбедност очију тешко изводљива или при смањењу или спречавању видљивих промена на кожи. Од скоро користе се и у систему оптичких телекомуникација у оптичким влакнима уместо EDFA појачавача (енг. Erbium Doped Fibre Amplifier-оптички појачавачи базирани на допираним влакнима који обезбеђују појачање за таласне дужине).

4 ИНТЕРАКЦИЈЕ ЛАСЕР-МАТЕРИЈАЛ

Разумевање основних процеса интеракције ласер-материјал неопходно је за успешну примену ласерских техника у различитим изазовима конзервације. То је веома сложен процес код којег има оптичких, механичких, термичких и хемијских феномена. Који тип интеракције ће се појавити зависи од великог броја фактора везаних за ласерске параметре и за карактеристике материјала који је озрачен [18,170-172]. Параметри ласера су густина енергије ласерског снопа (флуенца), трајање озрачавања или дужина импулса t , број и фреквенција импулса, таласна дужина λ , и расподела енергије унутар снопа. Коефицијенти рефлексије и апсорпције зрачења, хемијске и физичке особине површине, њена топологија на микро и нано нивоу, хомогеност, температурни коефицијент, температура топљења, и температура кључања су карактеристике које се односе на материјал. Између других параметара значајан утицај на апсорпцију ласерског зрачења имају температура површине, упадни угао ласерског снопа у односу на површину предмета и атмосферу у којој се врши интеракција [2,3,8,11].

Уколико ласерска светлост не буде апсорбована од стране материјала неће доћи ни до промена у материјалу. Уколико се ласерско зрачење апсорбује, све више и више, долази до појаве различитих промена у материјалу (на пример може да дође до повећања температуре озрачене површине и топлотни таласи продреће унутар материјала). У зависности од апсорпције и вредности температуре озраченог слоја, долази до неколико физичких механизма који могу довести до уклањања слоја нечистоћа. Загревање може бити нехомогено што доводи до неравномерног ширења и пуцања кртог материјала. Температура површине може достићи вредност температуре топљења при чему се ствара танак слој растопљеног материјала. Такође се може достићи температура раскидања молекулских веза, чиме се мења хемијски састав, а може доћи и до испаравања материјала.

Технике чишћења ласерским методама темеље се на разлици између коефицијената апсорпције (ласерског зрачења) слоја који се жели odstrанити и подлоге. Апсорпција зрачења у слоју који се одстрањује доводи

до брзог пораста температуре и тренутног загревања. Загрејан слој се термички шири и ствара се напон који је довољан да доведе до одвајања и уклањања површинског слоја објекта.

Ласерско чишћење се може применити за: чишћење површина од нечистоћа, нехомогених слојева боја, лакова и сл. Чишћење површина од слојева који садрже честице материјала (оксидни филмови и радиоактивни слојеви).

Ласерско чишћење површине може бити суво и мокро [170-172].

4.1 Механизми интеракције ласер-материјал

Када светлост падне на површину материјала део светлости се рефлектује са површине због разлике у индексу преламања, док се остатак преноси у материјал. Део енергије која се рефлектује са површине зависи од поларизације и упадног угла θ_i светлости, као и од индекса преламања околине n_1 и материјала n_2 . Коефицијенти рефлексије за s-поларизоване и r-поларизоване компоненте светлости могу се израчунати из добро познате Френелове (Fresnel) једначине [11,173]:

$$R_s = \left[\frac{E_r}{E_i} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos(\theta_i) - n_2 \cos(\theta_t)}{n_1 \cos(\theta_i) + n_2 \cos(\theta_t)} \right]^2 \quad (4.1)$$

$$R_p = \left[\frac{E_r}{E_i} \right]^2 = \left[\frac{n_1 \cos(\theta_t) - n_2 \cos(\theta_i)}{n_1 \cos(\theta_t) + n_2 \cos(\theta_i)} \right]^2 \quad (4.2)$$

и повезани су са коефицијентом трансмисије следећим једначинама: $T_s=1-R_s$ и $T_p=1-R_p$. У случају када ласерски снап пада упадно на равну површину, горње једначине прелазе у једноставнију једначину:

$$R = R_s = R_p = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (4.3)$$

Амплитуде светлосног таласа (E_i и E_r) описују како се упадни и рефлектујући таласи простиру у простору и времену. Математички се могу представити као синусни таласи где је угао синусне функције линеарна комбинација и просторног и временског члана [174]:

$$E(x, t) = A \sin\left(2\pi \frac{z}{\lambda} \pm 2\pi vt\right) \quad (4.4.)$$

где је A амплитудни фактор, λ таласна дужина (nm), v фреквенција (Hz) светлосног таласа.

У случају када је упадни угао светлости нормалан на површину, вредност коефицијента рефлексије метала за блиски ултраљубичасти и видљиви део спектра обично је између 0,4 и 0,95 и између 0,9 и 0,99 за инфрацрвени. Поред тога, рефлексија површине зависиће од температуре материјала услед промена диелектричне константе, структуре љуски, осцилације плазме или фаза материјала.

У случају структурних материјала могуће је да дође до додатних оптичких појава као што је поларизација која може да доведе до појачане абсорпције или рефлексије услед интеракције фотон-електрон.

Интензитет дела светлости који прође у материјал опада са дужином продирања и описује се **коефицијентом абсорпције материјала** α . Коефицијент α зависи од таласне дужине и карактеристика материјала. За константну вредност α , интензитет светлости I опада експоненцијално са дужином z према Ламбер-Беровом закону (Beer-Lambert law):

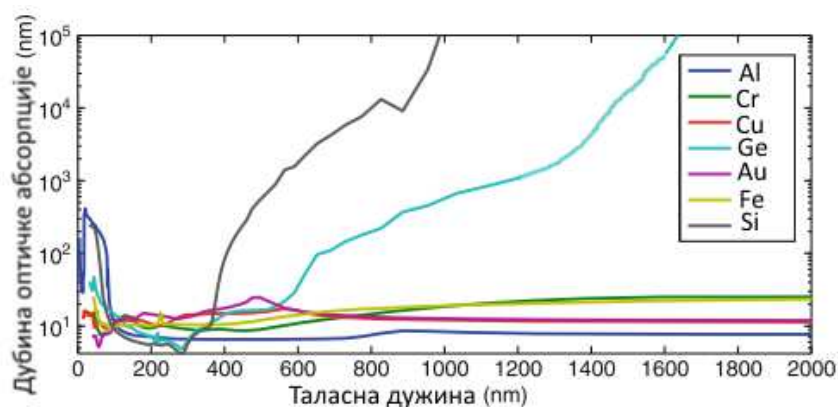
$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (4.5.)$$

Где је I_0 интензитет зрачења у материјалу одмах испод површине.

Веома значајан параметар који описује продирање зрачења у материјалу је **дубина абсорпције** или оптичког продирања светлости $\delta=1/\alpha$, која представља дубину при којој интензитет пропуштене светлости опадне за $1/e$ од његове почетне вредности на површини. На слици 4.1 [3] приказане су дубине абсорпције у зависности од таласне дужине за различите метале и полупроводнике. Важно је приметити да је дубина абсорпције мала у односу на димензије материјала. Типична вредност дубине оптичког продирања за таласне дужине у видљивом и блиском инфрацрвеном спектру износи неколико нанометара (nm) за метале, 10 - 100 μ m за хомогену црну кору нечистоћа или браон патину или неколико милиметара за калцијум карбонат или гипс [3,29,171].

Одабиром зрачења са малом дужином апсорпције могу се добити локалне промене својстава површине без промена у запремини (унутрашњости) материјала.

При деловању континуалног или наносекундног пулсирајућег ласера, обично се претпоставља да се већина апсорпција одвија услед интеракција појединачних фотона. Међутим код пикосекундних и фемтосекундних ласера екстремно висок изненадан интензитет енергије доводи до феномена као што су оптичко пробијање (optical breakdown) и вишефотонска апсорпција који значајно могу смањити дубину апсорпције. Ефекти као што су ови мењају основне интеракције материјала.



Слика 4.1: Дубина оптичке апсорпције за неколико материјала у задатом опсегу таласних дужина [3]

4.1.1 Механизам апсорпције енергије

Апсорбована светлост доводи до различитих ефеката у материјалу чиме се мењају динамика електрона и решетке материјала. Електромагнетно зрачење реагује са електронима материјала. Коефицијент апсорпције, који се може добити из диелектричне функције материјала и проводљивости, описује апсорпцију светлости у материјалу. Механизам којим се одвија апсорпција зависи од врсте материјала. Генерално, ласери предају енергију озраченој површини и површинским слојевима до дубине продирања ласерске светлости која зависи од фреквенције ласера или таласне дужине ласера и карактеристика материјала. Енергија се може предати било

побуђивањем слободних електрона, било побуђивањем електронских прелаза у атомима или вибрационих у молекулима или оптички активним дефектима. Механизам, густина, и време трајања насталог побуђивања зависе од електронске структуре, састава, топографије површине, концентрације дефеката материјала као и од фреквенције ласера и дужине трајања пулса. На количину светлости која се абсорбује може утицати интеракција ласера са облаком избаченог материјала и у случају узорака мале дебљине, унутрашње рефлексије и промене фаза на унутрашњим границама.

Фотони предатог ласерског зрачења ће се спаривати у доступна електронска или вибрациона стања (нивое) у материјалу зависно од енергије фотона. Фотони бивају абсорбовани од стране електрона тако што електрони прелазе из једне у другу енергетску зону или унутар зона. Стога, ласерски сноп изазива неравнотежну расподелу електрона који термализују преко електрон-електрон и електрон-фонон³ интеракција.

Електрон-електрон термализација зависи од специфичне електронске структуре озраченог материјала. Код изолатора и полупроводника абсорпција ласерске светлости се првенствено одвија кроз резонантно побуђивање као што је прелаз из валентне електронске љуске у проводну љуску или прелаз унутар љуски. Код ове појаве абсорбују се фотони одређене таласне дужине образујући пар електрон-шупљина. Након тога, рекомбинација електрона доводи до поновног успостављања равнотеже у наносекундном временском периоду и веома брзо долази до реемитовања еквивалентних фотона. Из побуђених стања електрона енергија се може предати фононима решетке. Фотони са енергијом која је испод енергетског процепа материјала неће бити абсорбовани (осим ако нису присутне неке нечистоће или дефекти који се удружују те долази до комбиновања њихових енергетских стања или уколико постоји вишефотонска абсорпција).

³ Фонон је квази честица, односно то је квант енергије еластичног таласа, аналогно са фотоном, који је квант енергије електромагнетног таласа. Они представљају важан део кристала јер имају значајну улогу у многим физичким особинама материје, укључујући топлотну и електричну проводљивост. Топлотне вибрације у кристалима су топлотно побуђени фонони.

Код метала ситуација је различита зависно од стања у валентним нивоима. Оптичка својства метала су одређена слободним (валентним) електронима, јер унутрашњи електрони слабо реагују са примењеним електричним пољем. Слободни електрони се убрзавају у електричном пољу и добијају енергију. Због периодичних промена векторског поља, електрони који осцилују такође реемитују енергију (механизам инверзног закочног зрачења⁴), што изазива високу рефлективност метала. Може доћи до расејавања електрона за неколико фемтосекунди, те стога термализација електронима може бити веома брза. Када се делује дужим ласерским пулсима електрон-електрон термализација се одвија у оквиру трајања пулса и динамика електрона је усклађена са временом трајања пулса. Уколико је импулс дужи у односу на време расејавања (пикосекунде) интеракција ласерске светлости са материјалом је једноставнија. Енергија се даље преноси преко судара атома у кристалној решетци, односно преко фонона решетке.

Електрон-фонон Пренос енергије у интеракцији електрон-фонон (интеракција електрона са решетком) одвија се у временском периоду реда пикосекунди, и грубо речено, за два реда величине спорији је од термализације електрон-електрон. Стога се може закључити да електрони и решетка могу развити посебну динамику услед деловања ласерског зрачења. Време ширења енергије (или топлоте) кроз електронски гас и решетку зависи од дужине пулса којим се делује на површину. Уколико је пулс краћи (реда fs) температура електрона расте. При томе температура решетке остаје непромењена јер решетка не може да одговори за период времена који је толико кратак као ласерски импулс. Приликом деловања дужег импулса (неколико ps) температура електрона се мења приближно као временска расподела ласерског импулса (Гаусова расподела). Поред тога енергија се предаје решетки у току трајања пулса и температура решетке расте. Ако се трајање пулса још повећа (на неколико стотина ps) динамика електрона и решетке је у основи иста јер је брзина размене енергије међу њима много

⁴ Закочно зрачење је електромагнетно зрачење настало убрзавањем (успоравањем) наелектрисане честице скренуте са првобитне путање под утицајем друге наелектрисане честице.

мања од трајања ласерског пулса и они се односе као да су у локалној термичкој равнотежи.

Време које је потребно да се енергија из побуђених електронских стања пренесе фононима и да дође до термализације зависи од специфичности материјала и специфичних механизма унутар материјала. Код већине метала, време термализације је реда величине 10^{-12} – 10^{-10} s, док је код неметала знатно већи број промена у механизму абсорпције и време термализације може бити реда величине 10^{-6} s. Код полимера и диелектричких материјала ове вредности су ниже.

Када је степен ласерски изазваног побуђивања мали у поређењу са временом термализације, детаљи прелазног побуђеног стања нису значајни. Тачније може се рећи да абсорбована енергија директно прелази у топлоту. Ови процеси се називају фото-термички и одговори материјала могу се тумачити искључиво термички. На пример, ласерска обрада метала или полупроводника дугим ласерским импулсом ($>ns$) обично се описује фото-термичким механизмом.

Када је степен ласерски изазваног побуђивања висок у поређењу са временом термализације, у прелазном стању може да дође до директног раскидања веза (фото-раскидање). Ова врста нетермичких промена обично се односи на фото-хемијске процесе. Током чисто фото-хемијског процеса, температура система остаје релативно непромењена. Озрачавање полимера ласерским снопом кратких таласних дужина, где је енергија фотона реда величине енергије хемијске везе, пример је фото-хемијског процеса. Исто тако, ултрабрзи фемтосекундни ласерски импулси могу да доведу до фото-хемијских процеса у металима и полупроводницима. Међутим, чак и у овим случајевима могуће је да дође до термички изазваних промена. Одговори материјала који показују и термичке и нетермичке механизме обично се називају фото-физичким.

Потребно је рећи да апсорптивност површине не зависи само од таласне дужине ласерског зрачења већ и од других фактора као што су упадни угао, храпавост површине и температура материјала. На пример храпавост површине повећава апсорптивност материјала услед вишеструке рефлексије.

Код већине метала апсорптивност расте са порастом температуре. Посебан пораст апсорптивности већине метала јавља се на температуру топљења [3,171].

4.1.2 Топлотне једначине

Када је ласерска обрада материјала термички процес, одговор материјала је повишена температура и стање система се описује температуром и укупном енталпијом⁵. За квантитавну анализу и оптимизацију појединачних процеса потребно је познавање расподеле температуре која је настала услед деловања ласера. Због тога је важно описати проток топлоте у материјалу. Временско и просторно ширење температурног поља описано је топлотном једначином. Топлотна једначина добијена је из закона очувања енергије и Фуријеовог (Fourier) закона који показује да је локални проток топлоте пропорционалан негативној вредности градијента температуре. Топлотна једначина се може написати као [3,169]:

$$\rho(x, T) c_p(x, T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - \nabla [k(x, T) \nabla T(x, t)] + \rho(x, T) c_p(x, T) v_s \nabla T(x, t) = Q(x, t)$$

$$\rho(x, t) c_p(x, T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - \nabla [k(x, T) \nabla T(x, t)] + \rho(x, T) c_p(x, T) v_s \nabla T(x, t) = Q(x, t) \quad (4.6.)$$

где је ρ густина, c_p је специфична топлота при константном притиску, k топлотна проводљивост и v_s фреквенција површине у односу на извор светлости. Лева страна једначине описује развој температурног поља услед кондукције топлоте као и конвективни члан v_s за израчунавање померања у референтном оквиру. Десна страна једначине приказује допринос извора светлости кроз запреминску брзину загревања (запремински топлотни проток volumetric heating rate) $Q(x, t)$.

Ширење топлоте унутар материјала одређено је топлотним протоком $Q(x, t)$ као и граничним условима процеса (размена топлоте услед конвекције и зрачења на површини). У већини случајева, ласерско зрачење је главни извор

⁵ уколико долази до промене фазе или хемијске реакције

запреминског загревања. Када је профил ласерског снопа сложеног облика, прво је потребно решити једначину таласа за целу просторну расподелу интензитета светлости на материјалу, и онда узети вредност градијента интензитета као запреминску брзину загревања, услед ласерске апсорпције, као улазну величину у топлотну једначину. За случај „плитког“ абсорбовања (врло мало у дубину) овај допринос се отприлике може поделити на члан просторног облика $g(x,y)$ који је одређен профилем снопа и члан слабљења $f(z)$ одређен једначином (4.6.) као и временски члан $q(t)$ који може бити константан код континуалних ласера и импулс или чак и низ импулса код импулсних ласера. Фазне промене код хемијских реакција могу се увести чланом $U(x,t)$ и израз запреминског загревања постаје:

$$Q(x, t) = g(x, y) f(z) q(t) + U(x, t) \quad (4.7.)$$

Генерално, топлотна једначина (4.7.) је нелинеарна парцијална диференцијална једначина што отежава проналажење аналитичког решења. Ситуација је додатно компликована у системима реалних материјала због промена у оптичким карактеристикама које су зависне од температуре и интензитета ласера. Стога квантитативне информације захтевају методе као што су нумеричке методе: у неким случајевима екстремно брзог загревања или у случају честица малих димензија, претпоставке једначине (4.7.) могу бити неважеће током почетне ласер-материјал интеракције што захтева алтернативно моделовање као што је симулација молекулске динамике. Међутим, у већини случајева убрзо након почетне интеракције, топлотна једначина достиже своју ваљаност. У понеким случајевима постоје и поједностављујуће претпоставке које се могу применити за добијање аналитичког решења: својства материјала се не мењају, члан који се односи на облик ласерског снопа да је делта функција за случај управљеног ласерског снопа и увођење ласерског загревања кроз граничне услове у случају површинске апсорпције. Решења за једначине добијене са овим апроксимацијама, могу се наћи у стандардним уџбеницима.

Важан параметар који се појављује из ових поједностављења је **дужина температурне проводности**:

$$l_T = \zeta \sqrt{D\tau} \quad (4.8.)$$

где је $D = \kappa / \rho C_p$ термичка дифузивност материјала (температурна проводност-брзина промене температуре приликом проласка топлоте кроз материјал). Дужина температурне проводности дефинише дужину у којој се промене температуре шире за карактеристично време τ . Фактор ζ је геометријска константа реда јединице, која зависи од геометријских параметара. Обично се ζ израчунава за време трајања контакта ласерског снопа, или временске ширине импулса, и може се сматрати да је дужина температурне проводности мера колико далеко се шири енергија током ласерског озрачавања. Даље термичко ширење доводи до повишених температура на растојању преко ових дужина. Ширење енергије током трајања контакта ласерског импулса у комбинацији са ширењем енергије након импулса могу довести до промена у особинама материјала. Област у којој долази до ових промена назива се зона утицаја топлоте HAZ (heat affected zone) и она може да покаже значајне разлике у односу на основни материјал.

4.1.3 Механизми ласерског чишћења

Постоји неколико механизма којима ласерско зрачење може уклонити материјал са површине. Они се могу поделити у три групе, иако сваки процес чишћења може обухватити више од једног механизма:

- Преоцеси испаравања – селективно испаравање, аблација
- Процеси удара - спалација, притисак услед испаравања, притисак фотона, суво и влажно чишћење, чишћење механичким ударом ласера
- Процеси вибрација (засновани на акустичким или термоеластичним силама) - прелазно термичко загревање и ласерско чишћење под углом [2,175].

Селективно испаравање-Јавља се код ласерског зрачења чије је трајање импулса у опсегу $1\mu s$ до $1ms$ и при релативно малом интензитету ласерског снопа (10^3 - 10^5 W cm^{-2}). Овај механизам је резултат селективног испаравања нечистоћа у односу на основни материјал који остаје готово неоштећен. До

овога долази када је коефицијент абсорпције наслага довољно велики да доведе до пораста температуре који подстиче испаравање, док је коефицијент абсорпције основног материјала довољно мали да ограничи пораст температуре у материјалу на умерену вредност која не доводи до појаве дефеката (услед разлике у термичком ширењу), топљења или испаравања. Важан услов који у овом случају за успешно чишћење мора бити испуњен је да насlage буду уклоњене испаравањем а да при томе температура топљења подлоге не буде прекорачена. Вредност упадног флукса потребна за праг чишћења може бити и нижа у зависности од специфичне природе ласер-материјал интеракција (на пример напоном изазвано пуцање површине). Овај процес може бити самоограничавајући у смислу да уколико се упадним флуksom ласера постиже испаравање наслага, након њиховог уклањања у серији пулсева, пораст температуре на површини подлоге неће бити довољно висок да достигне температуру топљења подлоге. У конзерваторској пракси овај ефекат се доживљава као смањење звука који се при чишћењу постиже.

Код појединих комбинација наслага и подлоге долази до топљења подлоге чак иако се делује упадним флуksom ласера који је минималан потребан за достизање температуре топљења наслага. Ово се дешава уколико су вредности коефицијената абсорпције наслага и подлоге блиске.

Са друге стране, постоје случајеви где је коефицијент абсорпције подлоге већи од коефицијента абсорпције наслага а да су насlage уклоњене селективним испаравањем без оштећења подлоге. У овом случају упадни флукс повећава температуру наслага до вредности температуре топљења која је довољно мала у односу на температуру топљења подлоге.

Спалација-распрскавање-аблација-Уколико је ласерски пулс краћи (5-20 ns), сматра се да је спалација (аблација) механизам којим се успоставља чишћење. При деловању ласерског снопа великог флукса (10^7 - 10^{10} Wcm⁻²) чак и релативно рефлектујуће површине абсорбују довољну количину енергије за достизање температуре топљења. При овоме се у материјалу који испарава са површине достижу високе температуре од 10^4 - 10^5 K и на овим температурама настали гас постаје делимично јонизован и јако абсорбује

енергију ласера. Почетно испаравање са површине се зауставља јер је мета заштићена од ласерског снопа делимично јонизованим гасом (плазмом). Ако се даље настави деловање пулсева гас се даље загрева и ствара се велики притисак (1-100 kbar) који доводи до стварања ударног таласа који ствара микроскопски притисак на површину озраченог материјала. Када престане деловање ласерских пулсева, плазма се шири са површине, површина материјала се опушта и танак површински слој (1-100 μ m) бива уклоњен што доводи до спалације (распрскавања). Иако је чишћење у овом случају брже, ипак постоји склоност ка стварању оштећења на материјалу који се налази испод наслага.

Пролазно термичко загревање-Услед деловања кратких ласерских пулсева, као резултат веома брзог загревања и хлађења озрачене површине, могу настати ударни таласи. Утицај је тако велики да у првом тренутку настали термоеластични напони доводе до стварања акустичких таласа. Ово су поједини аутори дефинисали као пролазно термичко загревање површине.

Када је ласерско зрачење великом брзином предато материјалу и апсорбовано, уместо уобичајеног преноса топлоте и контракција материјала до којих би дошло при обичном термичком ширењу при споријем предавању топлоте, загрејани слој ће деловати притиском на суседни материјал и кроз њега ће се створити ударни талас. Ово указује на то да се чишћење ласером може извести уз помоћ звучног акустичког таласа без формирања плазме, што се постиже формирањем површинског притиска довољне јачине који је последица брзог термичког ширења и ефеката контракција у материјалу.

Притисак услед испаравања-Следећи механизам који се може појавити приликом ласерског чишћења а који изазива висок притисак на озраченој површини је притисак услед испаравања. Услед ширења гаса са површине материјала ствара се ударни талас који се креће ка атмосферском гасу. Тако се ствара област сабијеног ваздуха између гаса са површине материјала који се шири и околног ваздуха. При томе се ствара ударна област у сабијеном гасу. Овај механизам се може одиграти без обзира да ли је присутна плазма. Експериментално је показано да овај притисак расте са смањењем дужине пулса и са смањењем таласне дужине.

Притисак фотона-Приликом ласерског чишћења такође се може појавити и мали притисак који делује на површину, једноставно као кинетичка сила фотона који на њу падају. Иако је кинетичка сила фотона мала, усмерени сноп ласера може да створи веома снажан флуks фотона.

Притисак фотона је мали у односу на друге притиске који се јављају приликом ласерског чишћења, али се овај механизам разматра код уклањања субмикрометарских честица са површине микроелектронских уређаја.

Хладна аблација (раскидање веза)-„Хладна“ аблација је чест механизам у многим посупцима ласерског чишћења у којима нема топлотног ефекта. Енергија фотона зависи од његове таласне дужине $E=hc/\lambda$, где је ν фреквенција. Ласери велике енергије (на пример екцимер ласер који) допремају довољно енергије за директно раскидање рецимо C-H везе у органским материјалима. Овај механизам је користан у конзервацији слика и ретких рукописа.

Суво и влажно ласерско чишћење-Истраживања су показала да апсорптивност материјала према ласерском зрачењу расте ако је површина прекривена танким слојем течности, обично воде.

Код сувог чишћења разликују се два случаја: када подлога има велику апсорпцију ласерског зрачења и када је то случај код честице. У случају велике апсорпционе моћи подлоге услед брзог пулсирајућег загревања суве подлоге долази до избијања микрометарских и субмикрометарских честица као резултат изненадног ширења површине подлоге.

Код мокрог чишћења у случају када је апсорптивност подлоге велика чишћење ће бити ефикасно уколико се температура на граничној површини течност-подлога јако повиси тако да експлозивно испаравање течности доводи до ефикасног уклањања честица.

Чишћење под углом-Код ове технике ласерско чишћење се изводи под одређеним упадним углом ласерског снопа у односу на подлогу, за разлику од уобичајеног чишћења, које се изводи управно на површину. Овим се постиже већа ефикасност чишћења, смањује се и флуенца прага чишћења чиме се смањује и ризик од оштећења површине. Озрачавање под одређеним углом доводи до појаве већих термоеластичних напона непосредно на

додирним површинама подлоге и наслаганих честица и до лакшег одвајања ових честица од подлоге.

Ласерско ударно чишћење-ударни талас који се ствара у ваздуху (или гасу) појавом плазме се такође може искористити за чишћење површине ласерским снопом. Сноп се усмерава паралелно површини чиме се избегава директна интеракција ласерског снопа са површином и усмерен је пар милиметара изнад површине која се чисти. Честице гаса бивају јонизоване, ствара се плазмени облак, кроз који протиче јака струја. Честице гаса се нагло загревају до неколико хиљада степени, добијају велику кинетичку енергију и шире се, односно распрскавају се чиме се ствара ударни талас који се шити надзвучним брзинама и због тога се чује прасак. Овај механизам је карактеристичан по томе што је потпуно независан од физичких особина подлоге и нечистоћа. Такође је и ризик од оштећивања подлоге минималан [2,175].

4.2 Ласерска аблација

Широко прихваћени термин за ласерски изазвано избијање материјала са површине је распрскивање (eng. sputtering). Постоје два механизма ласерског одстрањивања честица са површине. Под *ласерски изазваном десорпцијом* подразумева се избијање честица без икаквих видљивих мезоскопских промена у саставу и структури површине. Количина избачених честица је линеарна функција густине побуђивања и нема никаквих значајних гасних ефеката у пари честица које напуштају површину. Насупрот томе, *ласерска аблација*, је процес распрскавања код кога степен уклањања материјала по пулсу је већи у односно на претходно описани механизам. Постоје промене у структури и саставу површине на мезоскопском нивоу и количина избачених честица је линеарна функција густине побуђивања. Формирање аблационог облака (слабо јонизован гасни облак мале до средње густине који се шири) доприноси усложњавању процеса ласерске аблације услед интеракције плазма-површина, промене у динамици гаса и ласерски изазваних фото-хемијских процеса [176].

Ласерски изазвана десорпција и ласерска аблација нису потпуно раздвојене, независне појаве. Ласерски изазвана десорпција до које долази при третирању површине снопом мале флуенце може довести до промена на материјалу које утичу на ласерску аблацију до које потом долази. Такође, ласерска аблација не подразумева масивна и катастрофална оштећења површине. Стога је вероватно правилније посматрати десорпцију и аблацију као две фазе у процесу интеракције ласера са површином материјала који почиње са десорпцијом и завршава са јонизацијом и термомеханичким променама површине.

Ласерска аблација је уклањање материјала са подлоге директном абсорпцијом енергије ласера. Дакле до ласерске аблације долази само у случају када је ласерска светлост директно абсорбована у материјал који се озрачава. Она се обично везује за импулсне ласере, али постоји као процес и код континуалних ласера велике снаге.

Механизам аблације зависи од параметара ласерског снопа којим се делује на материјал и од карактеристика материјала. Дужина импулса, флуенца (енергија по јединици површине [J/cm^2]) и интензитет (снага по јединици површине, W/cm^2) ласерске светлости су најважнији чиниоци који утичу на механизам аблације.

До аблације долази када флуенца F_0 (или интензитет I_0) светлосног снопа достигне вредност прага аблације која зависи од механизма абсорпције.

$$F_0 = E/A \quad (4.10.)$$

$$I_0 = P/A \quad (4.11.)$$

Флуенца прага аблације за метале обично има вредности између 1 и 10 J/cm^2 , за неорганске изолаторе између 0,5 и 2 J/cm^2 , и за органске материјале између 0,1 и 1 J/cm^2 [169]. Деловањем са више импулса ласера вредност прага аблације може да се промени због промене механичких, морфолошких и оптичких карактеристика материјала у озраченој зони. Изнад прага аблације, дебљина или запремина уклоњеног материјала по импулсу ласера обично показују логаритамску зависност од флуенце према Ламберт-Беровом закону (једн. 4.5.).

Још један параметар који је важан код ласерске аблације је таласна дужина ласерске светлости λ која долази на материјал. Ласерски импулси са краћим таласним дужинама дају веће енергије фотона за раскидање веза и процес јонизације. Таласна дужина може бити ограничавајући фактор у димензионисању ласерског спота на површини материјала. Краће таласне дужине је лакше фокусирати на мале пречнике снопа [177]. Поред тога абсорпција плазме је много компликованија при деловању ласерског снопа дужих таласних дужина.

Поред поменутих параметара, на аблацију утичу и профил ласерског снопа, репетиција (фреквенција ласерских импулса), услови околине (гас и притисак) и особине узорка.

Процес аблације почиње једнофотонским или вишефотонским побуђивањем материјала који може довести до термичког или нетермичког избацавања материјала са површине. Оштра граница између ова два механизма не постоји. Када се појављују и термички и нетермички механизам аблације она се назива фотофизичка аблација.

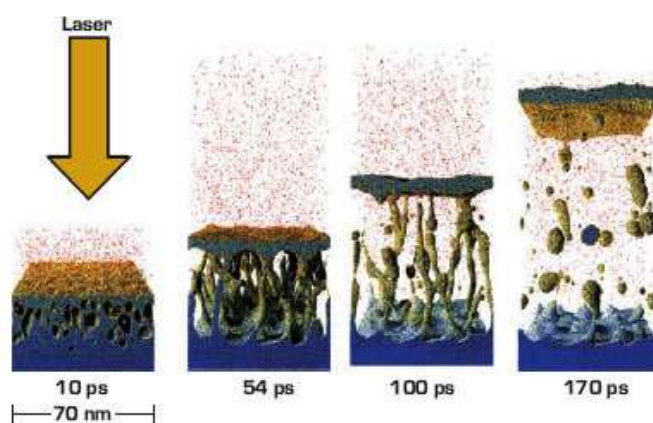
Код термичке аблације абсорбована енергија се тренутно трансформише у топлоту, пораст температуре у материјалу мења његове оптичке карактеристике а тиме и абсорбциону способност. Пораст температуре може довести до испаравања материјала са или без топљења материјала. Поред тога, пораст температуре доводи до напона који може бити толико велики да долази до мале експлозије и одстрањивања материјала, што са друге стране мења структуру и карактеристике озрачене површине.

Нетермичка аблација се јавља уколико је енергија фотона довољно велика да доводи до раскидања хемијских веза и као последицу има уклањање атома, молекула или делова материјала са површине. Поред тога и у овом случају се као индиректна појава може формирати напон који може довести до додатне аблације. У сваком случају нема промене у температури површине. Стога се ова аблација назива и фотохемијска или хладна аблација [169].

Да би нетермичка аблација могла да се одигра потребно је да буду испуњена два услова: деловање ултра-кратким ласерским пулсевима и довољно високом енергијом пулса. Код хладне аблације ласерски пулс је краћи од

времена термализације електрона. Фотопобуђивање стога може довести до повећане покретљивости атома и јона без повећавања њихове топлотне енергије. Када јони добију довољно високу енергију они могу да раскину ослабљене везе решетке. Ово раскидање веза се одиграва тренутно без преношења енергије суседним јонима решетке. Долази до директног прелаза стања чврсто-гас и чврсто-плазма.

Слика 4.2 даје један пример одвијања процеса аблације током времена [178].



Слика 4.2: Приказ процеса аблације у времену [178]

4.2.1 Механизам аблације

Када ласерски сноп делује на материјал, прво се ласерска енергија апсорбује од стране електрона. Апсорбована енергија преноси се кроз систем електрона и онда се преноси решетке. Карактеристична су три различита времена:

τ_e -време термализације електрона

τ_L – време загревања решетке

τ_i - дужина трајања ласерског пулса

И τ_e и τ_L су пропорционални њиховим топлотним капацитетима и зависе од врсте материјала. Топлотни капацитет електрона је много мањи од топлотног капацитета решетке па је $\tau_e \ll \tau_L$. Временска расподела енергетског поља у различитим временским опсезима, може веома много утицати на интеракцију енергије и материјала.

За различите временске опсеге трајања ласерског пулса могу се разликовати три карактеристична режима аблације са различитим механизмима.

Фемтосекундска ласерска аблација

Деловање ултра кратким ласерским импулсом ($\tau_i \ll \tau_e \ll \tau_L$) има много предности у односу на деловање дугим ласерским снопом. При коришћењу ултракратких ласерских пулсева и довољно великог интензитета ласерског снопа, долази до директних чврсто-гас или чврсто-плазма прелаза. Током импулса, провођење топлоте у узорак се може занемарити.

Када фемтосекундни ласерски пулс реагује са чврстим материјалом, појављују се различи електронски механизми у зависности од материјала. Код проводних материјала, слободни електрони унутар материјала могу директно да апсорбују ласерску енергију и формирају електрон-шупљина плазму високе температуре. Код полупроводника и диелектрика широког енергетског процепа, формира се електрон-шупљина плазма кроз нелинеарне процесе као што је вишефотонска абсорпција и јонизација, тунелирање или лавина електрона. При великим енергијама, електрон-шупљина плазма која се формира на површини узорка подстиче зрачење х-зрака, „врћих електрона“, фотозрачење, и доводи до стварања високонаелектрисаних јона.

Код полупроводника и диелектрика широког енергетског процепа, где је енергија фотона мања од енергије енергетског процепа, слободни носиоци наелектрисуња се образују услед вишефотонске јонизације. Код вишефотонске јонизације истовремено се апсорбује n фотона што доводи до фотојонизације која веома зависи од интензитета ласерског снопа.

Код полупроводника код којих је енергија фотона већа од енергетског процепа, код побуђивања валентних електрона за прелазак у проводну љуску доминира механизам једнофотонске абсорпције.

До тунелирања електрона долази под деловањем екстремно јаког електромагнетног поља на диелектрике.

Када се унутар материјала формира електрон-шупљина плазма, носачи наелектрисања могу да апсорбују фотоне ласера процесом инверзног закочног зрачења⁴. Апсорпција фотона повећава енергију носилаца наелектрисања и када је она већа од енергије енергетског процепа (или Фермијевог нивоа код метала), јонизација услед судара доводи до стварања додатних побуђених носилаца наелектрисања. Електрон велике енергије може јонизовати остале електроне из валентне љуске чиме се добијају два побуђена електрона ниже енергије у проводној љусци. Ови електрони се могу загревати ласерским зрачењем преко апсорпције и деловати на нове валентне електроне. Овај процес се може понављати и тако се може створити густ облак електрона чиме настаје лавина електрона. Услед велике густине електрона чак и природно транспарентни материјали могу постати јако апсорбујући. Као последица често долази до оптичког (или диелектричног) пробијања и формирања плазме. Како је код деловања фемтосекундног снопа ласерски пулс често краћи од

времена термализације при овоме долази до хладне (нетермичке) аблације. Различите физичке појаве које се могу јавити приликом деловања ултракратких пулсева на материјал шематски су представљене на слици 4.3.



Слика 4.3: Нетермичка аблација и различите физичке појаве које се могу јавити приликом деловања ултракратких пулсева на материјал [177]

Пикосекундна ласерска аблација Код пикосекундног трајања ласерског пулса (τ_L

$> \tau_i \gg \tau_e$), може доћи и до термичке и до нетермичке аблације, зависно од енергије ласерског озрачавања. У овом случају, ласерска аблација је пропраћена преносом топлоте електронима и формирањем истопљене зоне унутар мете. Електрони се избацују из мете током ласерског пулса. Слободни електрони могу да интерреагују са ваздухом и да апсорбују ласерску енергију

да доведу до стварања гасовите плазме изнад узорка током трајања пикосекундног ласерског пулса. Плазма се формира много пре формирања гасовитог облака. Гасовита плазма изнад узорка може да абсорбује део енергије.

Наносекундна ласерска аблација Када је трајање импулса реда неколико наносекунди ($\tau_i \gg \tau_L \gg \tau_e$) и интензитет ласера реда 10^7 - 10^{11} W/cm² механизам аблације обухвата следеће процесе: топљење, испаравање, сублимацију, јонизацију, итд. Уколико је озрачавање са високом енергијом, нетермичка аблација је значајна и може да се јавља упоредо са овим процесима. Када је интензитет озрачавања мањи од 10^8 W/cm², термички процеси постају доминантни. Расподела енергије у материјалу може се израчунати коришћењем једначине (4.7.). Температура у мети расте током трајања ласерског пулса и долази до тачно дефинисаних фазних прелаза : чврсто-течно, течно-гас и гас-плазма. Цео процес је познат као термичка аблација. Она подразумева да се током ласерског пулса отпушта вишак енергије побуђених електрона. Како је за термализацију абсорбоване ласерске енергије потребно неколико пикосекунди, овом моделу одговара било који материјал који је побуђен наносекундним ласерским пулсом. Током

ласерског пулса плазма има заштитни ефекат и умањује јачину ласерског снопа. Ситуација постаје много компликованија када напони доприносе укупној брзини аблације. Слика 4.4. приказује различите физичке феномене који



Слика 4.4: Термичка аблација: различите физичке појаве које се јављају деловањем дугих ласерских пулсева [177].

се појављују приликом деловања дугих ласерских пулсева на материјал [177].

4.3 Праг оштећења

Поред питања о ефикасности примене ласера као алата за чишћење, најважније питање је природа и степен штетних ефеката до којих може доћи на површини.

Основни циљ ласерског чишћења је уклањање наслага и нечистоћа и поновно успостављање првобитног изгледа уметничког дела, односно предмет из културне баштине, без оштећивања оригиналног материјала. У конзервацији се не ретко срећу ломљиви и на оштећења осетљиви материјали. Поред бројних успешних примена у чишћењу површина, ласери показују и недостатке у пракси. На пример, излагање површине неконтролисаном и неадекватно изабраном ласерском пулсу може лако довести до оштећења површине. Ово је веома важно за артефакте (уметничка дела), будући да незнатне хемијске или структурне промене могу довести до убрзавања старења и пропадања током времена [2-4,9,11,15,169,170]. Са друге стране недовољно излагање површине ласерском зрачењу може резултирати у делимичном и местимичном одстрањивању нечистоћа на површини. Ако нечистоће нису равномерно распоређене по површини или ако је површина неравна, неки делови површине могу бити оштећени док се на другима деловима могу јавити заостали делови нечистоћа уколико се исти услови чишћења примене на целу површину. Праћење ефикасности ласерског чишћења се може вршити у реалном бремену разним аналитичким методама, као пример спектроскопијом (LIBS, LIF), снимањем CCD камерама.

Безбедно ласерско чишћења захтева одређивање прага оштећења материјала подлоге, тј. вредност флуенце прага оштећења за таласне дужине и дужине ласерског пулса које се примењују. Густина енергије која је потребна за уклањање непожељног слоја може бити нижа од претходно одређене вредности флуенце прага оштећења.

Праг оштећења се дефинише као максимална вредност флуенце која при озрачавању не доводи до промена на основном материјалу предмета који се чисти. Праг аблације представља минималну вредност флуенце којом се

постиже аблација слоја који се уклања [179]. Поред ове две вредности аутори помињу и праг чишћења који представља максималну вредност флуенце с којом се постиже потпуно чишћење значајне површине [180].

4.4 Чишћење предмета од метала

Интеракција електромагнетног зрачења са слободним електронима метала је толико јака да је дубина продирања зрачења до неколико таласних дужина. Обично је коефицијент апсорпције од блиске ултраљубичасте, преко видљиве до блиске инфрацрвене светлости у опсегу између 10^5 до 10^7 1/cm. Како је теоретски показано висока апсорпција подразумева и слабу рефлективност. Рефлективност метала таласних дужина у спектралном опсегу од ултраљубичасте до видљиве светлости је у опсегу од 0,25 до 0,95. У инфрацрвеном зрачењу, вредности се крећу од 0.9 до 0.99. Насупрот томе, рефлективност значајно опада при таласним дужинама испод 300 nm јер електрони не могу да одговоре на високу фреквенцију ултраљубичасте светлости. Одређени метали као што су злато и бакар показују селективну апсорпцију (у односу на побуђивање електрона у d орбитали) и стога, селективну рефлексију (која је заправо одговорна за карактеристичне боје ових метала).

Ласерско озрачавање код метала доводи до екстремно великог побуђивања по дубини продирања таласа у материјал (~50-100 nm). У исто време, електрон-решетка интеракције нису значајне. Електрон-фонон судари се одигравају у временском опсегу 10-20 fs, али су ови судари неефикасни због неусклађености брзина електрона и фонона. Поред тога побуђени електрони теже да термализацији за неколико пикосекунди.

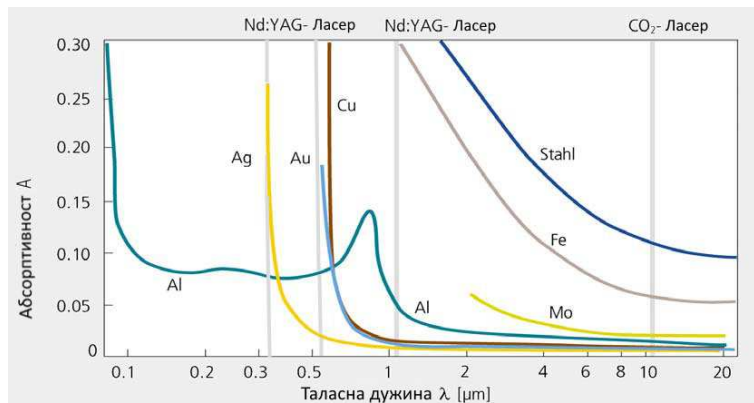
Релаксација фотопобуђивања у металима описана је константом електрон-фонон спаривања, G која је уведена у спрегнутим једначинама 4.12 и 4.13 за једнодимензионално, дво-температурни модел система који се ласерски загрева [176]:

$$C_e(T_e) \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K\nabla T_e) - G(T_e - T_i) - S(r, t) \quad (4.12)$$

и

$$C_i(T_i) \cdot \frac{\partial T_i}{\partial T} = G(T_e - T_i) \quad (4.13)$$

Индекс e се односи на електроне, а i на јоне (решетку). T_i су температуре, C_i топлотни капацитети и $S(r,t)$ је параметар ласера. Ова једначина има три интересантна ограничења у зависности од односа времена термализације електрона (τ_e) и јона у решетки (τ_i) у односу на дужину ласерског пулса (τ_L). Абсорптивност бакра, на пример, опада са порастом таласне дужине [2]. На слици 4.5 су приказане абсорпционе карактеристике различитих метала у зависности од таласне дужине ласерског зрачења.



Слика 4.5: Абсорпционе карактеристике различитих метала у зависности од таласне дужине. Обележене су таласне дужине TEA CO₂ (10600 nm) и Nd:YAG (1064, 532, 355 nm) ласера [27].

Природно својство метала је да оксидују у контакту са ваздухом, другим реактивним срединама, земљи и води. Из тог разлога археолошки метални предмети ископани из земље или извађени из морске воде имају оксидациони слој.

Оксидација површине мења њене оптичке карактеристике и абсорптивност. Оксидациј може бити природна и ласерски изазвана оксидација. Метали који се налазе на ваздуху увек су прекривени оксидним слојем у дебљини од 10-50 nm. Услед пораста температуре приликом деловања ласерског снопа оксидни слој расте брже. Оксидација код бакра почиње када температура буде довољно висока за активацију. Абсорпција онда у великој мери расте и има осцилујући карактер. Промена абсорптивности површине са дебљином оксидног слоја биће негативна или позитивна зависно од интеракција упадног и рефлектованог снопа на метал-оксид граници.

Метали који се често срећу у културној баштини су бакар, сребро, гвожђе и њихове легуре.

Сребро је мекан метал беле боје. Углавном се издваја из руда олова и бакра. Чисто сребро има највећу електричну и топлотну проводљивост у односу на остале метале. Оно задржава ове особине и у облику електролитички нанесеног танког слоја на неку површину [181]. Нека једињења сребра су веома стабилна на ваздуху и у води, изузев тамњења до кога долази када су изложена утицају једињења сумпора.

Корозија сребра се мења у зависности од састава легуре сребра и услова којима је предмет изложен. Иако је сребро обично лако обрадив метал неки археолошки предмети од сребра могу бити крти услед дугорочног деловања корозије и микроструктурних промена. На атмосферским условима, површина сребра прелази у два једињења Ag_2O и Ag_2S . Ова два једињења је могуће разликовати према боји. Ag_2O представља танак слој светле боје док је Ag_2S у основи тамне боје зависно од степена корозије [22,31].

Корозиони продукти који су нађени на новчићу од легуре сребра са бакром су: среброхлорид AgCl који је беле боје, Ag_2S који је црне боје, CuSO_4 који је црне боје и CuS који је црне до сиве боје, $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ зелене боје, CuO црне боје, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, CuCl зелене боје, Cu_2O црвенкасте боје [182].

Слој сребро сулфида (Ag_2S) који се формира на површини бива веома прилепљен за површину и тешко га је уклонити, посебно због тога што је сребро веома осетљиво на ласерско озрачавање и долази до топљења површине при свим таласним дужинама. Siatou и његови сарадници [183] су нашли да је праг оштећења површине сребра за таласну дужину 1064 nm, 1,5 J/cm², а праг аблације корозионих продука није могуће одредити јер долази до топљења метала чак и при флуенци од 0,1 J/cm². При таласној дужини 355 nm праг оштећења је 0.55 J/cm², док је праг аблације 0.20 J/cm².

Услед деловања Nd:YAG ласера при флуенци од 0,08 J/cm², $\lambda=355$ nm и 900 пулсева на узорку посребрене бакарне плочице дошло је до појаве црвене боје на мети [35] приликом уклањања слоја сребро сулфида са површине сребрног узорка. Примећена су и два споредна ефекта: бељење површине како се чишћење одвија и жућење површине при високим флуенцама ласера

које се шири од центра ка ивицама мете са повећањем број пулсева. На површини која је побелела SEM снимак је показао присуство испупчених танких честица сребра величине 5–6 μm . Ова појава се приписује испаравању материјала током процеса чишћења и поновног таложења на површини материјала. Жућење се јавља након бељења услед прекомерног загревања површине што доводи до формирања Ag_2O

Бакар је метал црвенкасте пинк-браон боје који има релативно велику густину, 8940 kg/m^3 , па припада групи тешких обојених метала. Најзначајнији је непле-менити метал. Одличан је проводник електричне и топлотне енергије. Топи се на температури од $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ и осредње је чврстоће. Врло је истегљив, односно пластичном деформацијом се лако и добро обликује на собној температури. Нарочито је истегљив на повишеним температурама ($800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$). Он има то својство да не прелази директно из чврстог у течно агрегатно стање на температури топљења, већ омекшава у тестасто стање. У том температурном интервалу бакар се лако обликује деформацијом (ваљање, ковање, извлачење кује и др.).

Механичка својства и отпорност на корозију бакра могу се побољшати легирањем. Главни легирајући елементи у легурама бакра су: цинк, калај, алуминијум, силицијум, олово и други метали. Легирајући елементи који се растварају у бакру, Al, Fe, Ni, Sn, Zn и Ag повећавају чврстоћу и тврдоћу бакру. Бакар гради велики број легура а технички су најзначајније две основне групе легура: месинзи - легуре бакра са цинком и бронзе-легуре бакра са калајем и другим елементима као што су фосфор, манган, алуминијум и силицијум.

Детаљи атмосферске корозије бакра су добро познати. Прво кисеоник и вода реагују са површином бакра градећи структуре које се састоје од $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ или $\text{CuO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, основна компонента је куприт Cu_2O [63,184]. Ова једињења касније реагују са загађивачима присутним у атмосфери (на пример SO_2 , NO_2 , O_3 , Cl_2 , HCl , и H_2S) као саставни део честица аеросоли или талоба. На површини се формира патина састављена од неколико различитих једињења. Важна једињења бакра која се могу наћи у патини су атакамит $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, посњакит $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, броханит Cu_4SO_4

(OH)₆, антлерит Cu₂SO₄(OH)₄, и малахит Cu₂CO₃(OH)₂ [22,184]. Нека једињења бакра на површини је могуће разликовати по боји: CuO је трошан слој црне боје, док је Cu₂O жуте, жуто-наранџасте или црвене боје што зависи од величине честица. Формирана патина штити површину бакра од даље корозије. Отуда се бакар често користи за заштиту других метала.

Kearns је са сарадницима [63] показао да уклањање оксидног слоја са површине бакра почиње при флуенцама 7.7–9.8 J/cm² за таласну дужину снопа 1064 nm, 6.6–9.8 J/cm² за 532 nm и 2.7–4.2 J/cm² за 266 nm. Код таласних дужина 1064 nm и 532 nm на очишћеним површинама појављују се таласести прстенови околу кратера при флуенцама изнад флуенци прага чишћења. Код таласне дужине 266 nm ови се прстенови не појављују, али се при већим флуенцама око кратера појављују расути остаци.

На површини бакра након деловања Nd:YAG ласера при таласној дужини 1064 nm, трајању пулса 5–10 ns и флуенци 600 mJ/cm² могу се појавити сверне честице што се објашњава као резултат испаравања метала и његовог поновног таложења [62].

Mottner и његови сарадници [185] су при испитивању деловања Nd:YAG ласера са три таласне дужине на кородирани бакарни узорак показали да он има најмању вредност абсорпције за таласне дужине $\lambda=500\text{--}600$ nm. Високе вредности абсорпције су при таласним дужинама $\lambda<500$ nm и $\lambda=800\text{--}1000$ nm. Стога су основна таласна дужина ($\lambda=1064$ nm) и трећи хармоник ($\lambda=355$ nm) Nd:YAG ласера одговарајући за чишћење патине и други хармоник ($\lambda=532$ nm) за третман површинских слојева док се у исто време патина чува. Приметили су да је за испитиване узорке интеракција између површине и ласерске енергије већа са опадањем таласних дужина ласера. Праг аблације према експерименту који су спровели за некородирану површину бакра и месинга је исти и при таласној дужини 1064 nm износи 0,80 J/cm² при деловању 20 пулсева а при таласној дужини 532 nm, 0,80 J/cm² при деловању једног пулса. Праг оштећења за некородирани бакар је за обе таласне дужине 1064 nm и 532 nm, 1,0 J/cm² и 20 пулсева. Праг оштећења некородираног месинга је за таласну дужину 1064 nm: 3,00 J/cm² при деловању 20 пулсева и за таласну дужину 532 nm: 0,80 J/cm² при деловању 100 пулсева. За

кородирани бакар праг аблације (уклањање патине) је за таласну дужину 1064 nm: 0,30 J/cm² и 20 пулсева, за таласну дужину 532 nm: 0,17 J/cm² и 20 пулсева и за таласну дужину 355 nm: 0,17 J/cm² и један пулс. Праг оштећења за кородирани бакар је за таласну дужину 1064 nm: 0,80 J/cm² и 20 пулсева, за таласну дужину 532 nm: 0,30 J/cm² и 100 пулсева и за таласну дужину 355 nm: 0,17 J/cm² и 100 пулсева.

Garbacz је са колегама [186] показао да се корозиони слој на бакарном узорку састоји од куприта Cu₂O и Cu₄SO₄(OH)₆, и у траговима Cu₃(SO₄)(OH)₄, H₂S, Cu₄O₃ и бакар карбонати. При деловању ласерског снопа флуенце 1,28 J/cm² и 6 импулса (импулси су трајања 6,2 ns) није било промене у морфологији површине бакра. При већем броју импулса (преко 10) долази до тамњења површине бакра која није била покривена слојем корозије. Показали су да се храпавост повећава са повећањем броја импулса. И да нема значајних промена у морфологији када се трајање импулса промени са 6,2 ns на 17 ns.

Термички ефекти су углавном одговорни за пораст температуре мете, што доводи до неминовних оштећења масе оштећујући важне детаље уметничког дела [187].

Siatou и његове колеге [183] су одредили да је при коришћењу Nd:YAG ласера праг оштећења за **бакар** 0.4 J/cm² при таласној дужини 1064 nm и 0.2 J/cm² при таласној дужини 355 nm. Праг аблације за зелени корозиони слој је 0.3-0.4 J/cm² за таласну дужину 1064 nm и 0.2 J/cm² за таласну дужину 355 nm при чему је уклањање корозионих продуката недовољно.

Месинг је легура бакра (најмање 55 мас%) и цинка. Боја месинга се креће од црвене бакарне преко светло жуте до сиво-сребрне у зависности од садржаја цинка, те постоје различите врсте овог материјала. Месинг је мекан и има велику пластичност. Са порастом садржаја цинка, чврстоћа и пластичност месинга прво расту, затим нагло опадају, док тврдоћа стално расте. Месинг је отпоран на корозију у великом броју средина. Подложни су корозији у растворима који садрже амонијак или аминне.

Ниска температура испаравања цинка, 906 °C, има за последицу да цинк отпарива са површине при жарењу, нарочито у редукционој или неутралној атмосфери пећи и на тај начин се смањује његов садржај у легури.

Децинкација може настати и услед корозије када долази до селективног растварања Zn при чему остаје порозна, механички слаба матрица од Cu [22]. Како су електрохемијски потенцијали бакра и цинка врло различити разумљиво је да са порастом садржаја цинка опада отпорност месинга на корозију.

Mateo и његови сарадници [68] су показали да су прагови оштећења различити у зависности од врсте слоја који прекрива површину месинга. При озрачавању Q-switched Nd:YAG ласером тласне дужине 532 nm и трајања импулса 5 ns, у случају заштитног лака на месинганој површини праг оштећења је $2,6 \text{ J/cm}^2$, у случају мастила 2 J/cm^2 , у случају декоративног лака $1,9 \text{ J/cm}^2$ и код оксидног слоја 1 J/cm^2 .

4.5 Чишћење предмета од керамике

Артефакти од керамике су карактеристични за културе и друштва из којих потичу. Иако је основна технологија израде керамике прилично једноставна, разноврсност облика и предмета који се добијају је велика.

Основна сировина за израду керамике је глина (engl. clay) [25,188-190]. Најважнији састојак свих глина су глинени минерали, тј. алумосиликати који садрже воду. Глине обично садрже још кварц (песак) и остатке нераспаднутих стена-фелдспата и лискуна. Такође је често присутан и калцијум карбонат (CaCO_3). Глине са ситним примесама калцијум карбоната су погодне за обраду јер лакше синтерују. Значајан удео у глини чине и органске материје као што су остаци биљака или хумуса [22,188-190].

У процесу печења, глина мења своја физичка и хемијска својства и добија на боји, тврдоћи и квалитету. Те промене зависе од степена загревања, температуре и атмосфере код загревања и хлађења. Керамика се може разликовати према температури печења од које зависи њена порозност. Фина керамика (engl stonewear) се добија печењем изнад 1000°C и има порозност мање од 2%. Груба керамика (engl. earthenwear) пече се на температурама између 600 и 900°C и има порозност више од 10%, пример је

теракота. Порцелан који се описује као бела или провидна керамика, пече се на температурама изнад 1400°C и може имати веома малу порозност.

Микроструктуру керамике одређује њен фазни састав, тј. међусобни односи стакласте, нестакласте фазе и макро- и микро-пора. Она је обично *поликристална* и у већини случајева вишефазна. Особине фаза одређене су саставом и њиховом кристалографском структуром, док су особине материјала одређене микроструктуром. Дефинисање микроструктуре керамике заснива се на утврђивању састава, структуре, текстуре и површинских својстава керамике.

Због својих јонских и ковалентних веза керамика је обично тврда, крта и има високу температуру топљења, ниску електричну и топлотну проводљивост и добру хемијску и топлотну стабилност.

Боју керамике одређују састав сировине од које се добија и технологија печења. Може бити жуте, сиве, црвене, браон или окер боје. Додатно бојење керамике може се постићи наношењем различитих слојева укључујући и посипање песком и пресвлачењем површинског слоја глазуром [25,191].

Глазура на керамици је непропустљива стакласта превлака на површини керамичких предмета (дебљине око 0,2-0,4 mm), добијена хлађењем истопљеног и нанесеног слоја оксида или минерала на површину керамичког предмета [190-194]

Најважнији материјал који улази у састав глазури је силика (SiO_2). Флуксна средства као што су оксиди натријума, калијума, калцијума, магнезијума и олова, додају се да би се смањила температура топљења оксида који формира глазуру. Стабилизатор је најчешће алуминијум оксид Al_2O_3 . За бојење глазури додају се метални елементи. Додавањем бакра може се добити црвена боја, додавањем гвожђа могу се добити жута, окер, браон и црна боја у зависности од количине. Антимон у глазурама на бази олова даје светло жуту непрозирну глазуру. Бакар са оловним глазурама даје зеленкасту боју. Бакар у глазури на бази натријума и калијума даје светло тиркизну боју.

Пре чишћења предмета од археолошке керамике, потребно је одредити врсту керамике, њен минеролошки састав и природу нечистоћа и наслага. Одабрана метода чишћења треба да буде таква да се њоме могу уклонити

наслаге и прљавштина али да се сачува оригинални материјал и патина која има заштитну улогу [81,195].

Скрама која се обично јавља на површини артефаката од керамике састоји се од нерастворљивих соли, као што су наслаге кречњака, сулфатне скраме, алумо-силикатне наслаге које садрже растворљиве соли (хлориде, фосфате и нитрате), као и друге неорганске честице (сулфиди гвожђа, мангана и бакра) или мрље органског порекла. Такође могу бити присутне различите врсте биофилмова (бактерије, алге, лишајеви, гљиве, ниже биљке и корови).

У зависности од хемијских, физичких и структурних карактеристика материјала који је потребно уклонити, примењују се различите методе. Механичко чишћење се постиже пажљивом употребом четки, скалпела, стругача, микробушилице и микрорескарењем [195]. Уклањање наслага физичким методама подразумева коришћење притиска (чишћење водом под притиском и абразија компримованим гасом) и/или зрачења (ултразвучном техником или ласерском аблацијом). Поступци хемијског чишћења углавном се састоје од директног коришћења хемијских раствора или облога потопљених у хемијска или биолошка средства. Разблажене киселине и базе, амонијум карбонат, хидразин хидроксид ($\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$), хидроксиламин хидрохлорид ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) и натријум хексаметафосфат ($(\text{NaPO}_3)_6$) су најчешћи реагенси употребљивани за чишћење камена и керамичких материјала. У последње време у ову сврху користе се и етилендиаминтетрасирћетна киселина ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$).

Керамика показује расејавање светлости за већину таласних дужина ласера који су у употреби, што смањује апсорпцију енергије. Праг аблације је код метала већи и јасније је дефинисан. Комбинација кратких ласерских пулсева и малих таласних дужина не доводи до топљења материјала. Nedialkov је са сарадницима испитивао ласерску аблацију алуминијум оксида, алуминијум нитрида и силицијум нитрида користећи Nd:YAG ласер различитих таласних дужина. Они су доказали да се помоћу инфрацрвеног зрачења постиже највећа брзина аблације ове керамике.

Количина пигмената присутних у глазури керамике не утичу на интеракцију површине глазури и ласерског зрачења. Интеракције између упадног

зрачења и глазираних површина различитих боја су различите у зависности од таласне дужине [49]. Истраживања су показала да флуенце прага оштећења код глазираних керамичких узорака крећу се у вредности 1,4-2,4 J/cm² за деловање једним пулсом Nd:YAG ласера дужине пулса 6ns и при таласној дужини 1064 nm; у опсегу 0,8-1,5 J/cm² за исте параметре ласера и таласну дужину 532 nm и од 0,1 до 0,7 J/cm² за таласну дужину 266 nm [49,50].

Ако је слој нечистоћа озрачен инфрацрвеном светлошћу део светлости се рефлектује, део абсорбује а део се пропушта на глазирану површину узорка. Како је обично глазура аморфног силикатног састава она има висок коефицијент абсорпције за инфрацрвено зрачење, те стога и зрачење бива јако абсорбовано од стране глазура и јављају се термички ефекти. Повећавањем флуенце повећава се и брзина уклањања нечистоће, али изнад флуенце прага оштећења и долази до топљења глазура. При деловању великим флуенцама дешава се да слој нечистоћа не буде уклоњен а да дође до оштећења глазиране површине. Инфрацрвено зрачење може да продре кроз слој нечистоћа и да интерреагује са глазираном површином и да је оштети уколико је флуенца висока. При деловању зелене светлости (532 nm) брзина уклањања слојева је већа у односу на инфрацрвену светлост, али до оштећења површине долази при нижим флуенцама. Глазура има мањи коефицијент абсорпције за видљиву светлост него за инфрацрвену и зрачење које бива пропуштено кроз слој прљавштине бива слабије абсорбовано од стране глазура и пропушта се кроз њу. Један део пропуштеног зрачења враћа се назад кроз глазуру када се рефлектује на граничној површини глазура-керамика. Ова рефлектована светлост враћа се до слоја нечистоћа, поново интерреагује са њим и убрзава његово уклањање.

Чишћење са ласерским снопом таласне дужине 266 nm могуће је при деловању малим флуенцама. При деловању ултраљубичастог зрачења на површини се јављају локализована и веома карактеристична оштећења. Глазирани материјал има велики коефицијент абсорпције за ултраљубичасту светлост што доводи до топљења површинских слојева.

Промена боје глазури не зависи од таласне дужине светлости већ од флуенце светлосног снопа. То је последица аблације материјала и пигмената са површине при флуенцама већим од прага оштећења.

Број пулсева који се могу користити за успешно уклањање слоја нечистоћа при флуенцама испод прага оштећења је велики (од 1 до 50 импулса) што указује на то да је већа ефикасност код вишепулсног режима [49].

Присуство зрна кварца у слоју нечистоћа отежава ласерско чишћење јер кварц показује велику транспарентност у широком опсегу таласних дужина светлости (видљива-блиска инфрацрвена). Побољшање се постиже квашењем површине. Формирана пара поспешује уклањање зрна кварца са површине али са друге стране јавља се ризик од оштећивања оригиналне површине услед распрскавања (спалације) [50].

Код неких керамичких узорака након деловања ласерског снопа таласне дужине инфрацрвеног спектра дошло је до појаве жућења површине које се може уклонити деловањем снопа таласне дужине из ултраљубичастог спектра [51].

Инфрацрвено зрачење при флуенци изнад прага аблације (1 до 1,6 J/cm²) је ефективно за уклањање наслага на алуминосиликатима [53]. Са друге стране ултраљубичастим зрачењем при флуенцама 0,4 до 0,9 J/cm² није било могуће уклонити наслага. У оба случаја долази до промене боје посебно када су импулси ласера дуги. Боја се мења од светло браон до зелено сиве. Ови споредни ефекти се могу умањити наношењем танког слоја воде на површину. Најбољи резултати чишћења наслага са површине алуминосиликатне керамике се добијају деловањем инфрацрвеног зрачења (1064 nm) Nd:YAG ласера дугих импулса.

4.6 Чишћење предмета сложеног састава

Веома често предмети културне баштине имају сложenu структуру и израђени су од комбинације различитих материјала, метал стакло, метал керамика, метал текстил, итд. Већина метала релативно јако апсорбује светлост у ултраљубичастој области спектра. Због тога, озрачавање

светлосним снопом чија је таласна дужина из области ултраљубичастог и инфрацрвеног зрачења може довести до загревања метала, што може бити проблем када се посматра сложена целина као што је текстил у комбинацији са металом [35]. Текстил који садржи метал обично је у лошијем стању него онај део који не садржи метал. Стање текстилних узорака са металним деловима зависи од квалитета материјала и процеса производње, процеса природног старења и услова у којима су чувани. Због комбинације метала и органских влакана, конзервација текстила који садржи метална влакна представља проблем за конзерваторе [31]. Током чишћења металних нити готово је немогуће избећи контакт са неким од влакана.

Предмети сложеног састава на којима, током векова, долази до низа различитих промена су посебан изазов у конзервацији. Из тог разлога у дисертацији је посебна пажња посвећена примени ласера у чишћењу ових предмета.

Чишћењем кородираних посребрених бакарних нити Nd:YAG ласером таласне дужине 1064 nm чак и при флуенци од 0,43 J/cm² и деловањем 3 импулса довело је до уклањања слоја сребра са површине нити [35].

Уклањање тамног слоја са металних нити успешно је постигнуто Nd:YAG ласером таласне дужине 266 nm, трајању импулса 10 ns, при флуенци од 2,6 J/cm² и након 5 импулса. При овоме ни свилена влакна унутар нити нису била оштећена. При већим таласним дужинама долази и до јављања истопљених делова сребра на ивицама металне траке што је последица локализације топлоте. Поред тога свилена влакна унутар металне нити су спаљена [31]. При деловању инфрацрвеног зрачења (1064 nm) боја нити се мења од тамно брао (сребро сулфид) до наранџасте, црвене, жуте и плаве што је последица термички изазване оксидације. При таласној дужини 532 nm такође долази до промене боје али тако што долази до благог жућења на ивицама али не као при деловању таласне дужине 1064 nm. При деловању таласне дужине 266 nm није било промене боје површине нити што указује на то да је термички утицај при деловању ове таласне дужине веома мали. Ефикасност уклањања тамног слоја расте са повећањем флуенце ласера и смањењем таласне дужине. Праг аблације за уклањање тамног слоја са

површине сребрних нити је $0,06 \text{ J/cm}^2$ за 266 nm , $0,2 \text{ J/cm}^2$ за 532 nm и $0,6 \text{ J/cm}^2$ за 1064 nm [31].

При коришћењу Nd:YAG ласера таласне дужине 1064 nm , пикосекундног ласерског импулса, тамни слој са површине сребрних нити успешно се уклања при флуенци од $1,91 \text{ J/cm}^2$ и деловању 5 импулса. При већим флуенцама и броју импулса долази до топљења или бељења или нагризања површине нити [34].

Деловањем Nd:YAG ласера таласне дужине 355 nm , флуенцом $0,16 \text{ J/cm}^2$ и 300 импулса оштећује се текстил (мења се боја). При нижим флуенцама ($0,08 \text{ J/cm}^2$), текстил не бива оштећен а постиже се успешно чишћење. Повећањем фреквенције импулса (са 2 на 10 p/s) и повећањем времена чишћења може се оптимизовати чишћење. Чишћење је повезано са звучним пуцкетањем које опада са повећањем броја импулса и након неког времена ишчезава што указује на то да је чишћење постигнуто [35]. Резултати који се добијају деловањем ултраљубичастог зрачења ($\lambda=355 \text{ nm}$) су бољи од оних добијених инфрацрвеним зрачењем ($\lambda=1064 \text{ nm}$) при коме се добија мутна површина.

5 МЕТОДЕ ИСПИТИВАЊА ЕФЕКТА ДЕЛОВАЊА ЛАСЕРСКОГ ЗРАЧЕЊА НА ПОВРШНИ МАТЕРИЈАЛА

5.1 Оптичка Микроскопија

Метода са најдужом традицијом у испитивању предмета културне баштине, поред визуелног испитивања, је оптичка микроскопија. Поред лабораторијског оптичког микроскопа развијени су и преносиви USB микроскопи. Ово су дигитални микроскопи који се повезују са рачунаром преко USB прикључка. У суштини то су веб камере опремљене макро сочивима велике снаге и LED диодама као изворима светлости постављеним уз сочива. Како је камера повезана директно са рачунаром, није потребан окулар јер се слика посматра на монитор. Ови микроскопи могу постићи углавном увећања до око 400X.

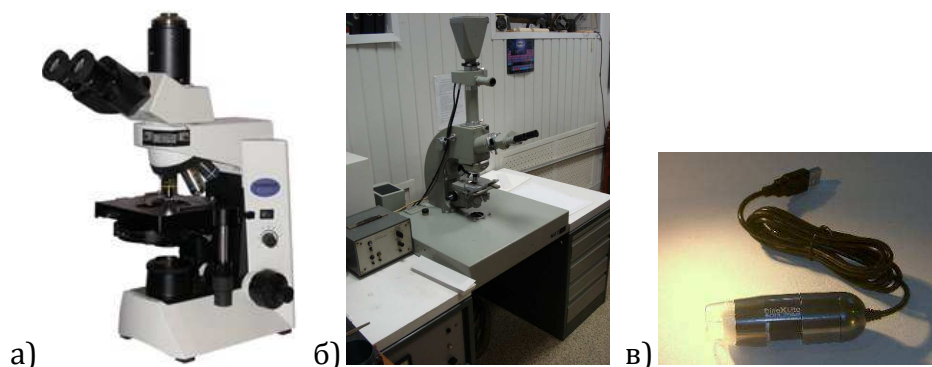
Оптички микроскопи коришћени у испитивању ефеката деловања ласерског зрачења на материјалима, у овој дисертацији су:

Оптички микроскоп, Olympus CX41 (слика 5.1. а)

Оптички микроскоп NU2 Carl Zeiss Jena (слика 5.1. б)

Оптички микроскоп, Confocal microscopy Zeiss AX10.

оптички USB Digital Microscope, Edmund Optics, увећање 10X - 200X, progressive scan CMOS сензор, 6 LEDs и радно растојање 8.5-112.0 mm (слика 5.1. в)



Слика 5.1: Оптички микроскопи: а) Olympus CX41, б) NU2 Carl Zeiss Jena [196] в) оптички USB микроскоп

Оптичка микроскопија у испитивању резултата деловања ласера на површину материјала веома је значајна. Користи се у циљу испитивања

микроструктурних и микроморфолошких карактеристика површине испитиваних узорака и њеног стања пре и након ласерског деловања, као и у циљу процене ефикасности примење ласера.

5.2 SEM и EDX

Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) је врста електронске микроскопије који даје слику узорка на микрометарском или нанометарском нивоу скенирајући узорак фокусираним снопом електрона. Испитивање се може вршити било директним посматрањем узорка на екрану, било проучавањем дигиталних записа. Скенирајући електронски микроскопи који се данас користе могу достићи увећања и преко 100.000 пута са резолуцијом од 1nm.

Код испитивања интеракције ласерске светлости са узорком, SEM анализе су од великог значаја јер дају информације о микроморфолошком стању површине пре и након деловања ласера. SEM могу бити надограђени са енергетско-дисперзивним спектрометром (EDX енгл. energy-dispersive X-ray) као и са детектором за катодолуминисценцију (CL), таласно-дисперзивним спектрометром (WDS) и др. EDX анализом долази се до података о хемијском саставу и до информација о промени састава озрачених зона.

SEM уређаји који су коришћени за испитивања у оквиру дисертације су JEOL JSM-6610LV (слика 5.2) и JEOL JSM-6390LV скенирајући електронски микроскопи.



Слика 5.2: SEM модел: JEOL JSM-6610LV, коришћен у испитивањима у оквиру дисертације.

5.3 LIBS

Основни принцип мерења спектроскопије ласерски произведене плазме и LIBS уређај описани су у поглављу 2.1.1. дисертације.

У истраживањима у оквиру ове дисертације коришћен је „homemade“ некомерцијални LIBS систем развијен у Центру за Фотонику, Института за Физику у Београду. Овај систем се састоји од Er:Glass ласерског снопа, који ради у трансверзалном моду TEM₀₁. Упадни угао ласерског снопа је 90° на површину узорка. Карактеристике ласерског снопа су: таласна дужина 1540 nm, трајање импулса 44 ns и репетиција 0,5 Hz. Поред ласера коришћени LIBS систем садржи оптички систем за фокусирање ласерског снопа и спектрометар. Зрачење плазме снимано је помоћу спектрометра са оптичким влакном пречника језгра 600 nm. Други крај влакна повезан је са CCD спектрометром (HR2000CG, Ocean Optics) који покрива спектрални опсег од 200 до 1100 nm са резолуцијом од 1nm.

Помоћу NIST Atomic Spectra Database [102] базе података спектроскопских карактеристика елемената дефинисани су карактеристични пикови добијених спектра.

5.4 XRF

Ренгенско флуоресцентна спектрометрија (XRF, engl. X-ray fluorescence spectrometry) је недеструктивна аналитичка техника за одређивање хемијског састава материјала. Заснива се на претходном побуђивању електрона унутрашњих љуски примарним X-зрачењем, детекцији и анализи карактеристичних, секундарних X-зрака, емитованих са (из) материјала (флуоресцентно зрачење) прерасподелом електрона спољашњих љуски.

По инструменталном концепту ова метода представља комбинацију рентгенске дифракције и флуоресценције.

Као извори зрачења користе се ренгенске цеви или радиоактивни извори. Овом методом се могу одредити елементи у опсегу од натријума Na (атомски број Z =12) до уранијума U (Z =92), а узорци који се испитују могу бити у

чврстом и течном стању и у облику праха. Поред лабораторијских инструмената, у употреби су и преносиви XRF уређаји. Ови уређаји су посебно погодни за примену у анализи предмета и објеката културне баштине без обзира на величину и облик ових предмета и место на коме се они налазе. Припремање узорка код ове технике је минимална.

XRF инструмент коришћен у овом раду је ARL TM PERFORM'X Sequential X-Ray Fluorescence Spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Switzerland) са ренгенском цеви од 4.2 kW Rh, којим се могу детектовати елементи од Be до Am. Кристали који се у њему користе су: AX03, AX09, AX16C, PET, Ge111, LiF200 и LiF220. За квалитативну анализу, снимање спектра и обраду података коришћен је софтверски програм Thermo Scientific TM OXSAS, док је за квантитативну анализу података коришћен ARL software program UniQuant.

Портабл уређај који је такође коришћен је модел: XL 3t 900He, Thermo Fisher SCIENTIFIC, са стандардним аналитичким опсегом од (>25 елемената од S до U). Може детектовати и елементе као што су Mg, Al, Si, и P помоћу хелијума).

5.5 XRD

Рентгенска дифракција (XRD, енг. X-ray diffraction) је незарајућа аналитичка техника која открива информације о кристалној структури, хемијском саставу и физичким особинама материјала. Рендгенски зраци интереагују са електронским омотачем атома. XRD је метода за анализу усредњене структуре материјала са уређењем великог опсега. Дифракција X-зрака заснива се на конструктивној интерференцији монохроматских X-зрака и кристалног узорка. X-зраци се добијају помоћу катодне цеви, филтрирањем се добија монохроматско зрачење, колимисањем се концентришу и усмеравају ка узорку. Интеракција упадног зрачења са узорком доводи до конструктивне интерференције када се задовољи Брагов закон (Bragg's law) који повезује таласну дужину електромагнетног зрачења са углом дифракције и међураванско растојање у кристалном узорку. При конструктивној интерференцији појављује се интензиван пик који се снима детектором и конвертује даље у сигнал за представљање на монитору. Овом

методом могуће је одредити фазни састав узорка, односно уделе аморфне и кристалне фазе, величине кристала, фазних трансформација, кристалну структуру итд. На слици 5.3 је дата фотографија XRD уређаја марке PHILIPS PW 1710 какав је коришћен у испитивањима у оквиру ове дисертације



Слика 5.3: XRD уређај марке PHILIPS PW 1710

5.6 Мерење микротврдоће

Мерење тврдоће је метода одређивања тврдоће материјала, тј. отпорности материјала на продирање другог тврђег тела у његову површину. Мерења микротврдоће се спроводе код узорака који су мали или танки, или када се мерења врше на малим површинама композитних материјала и сл. Постоји више метода мерења тврдоће, могу бити *статичке* и *динамичке* методе. Статичке методе су: Метода по Роквелу, по Бринелу, Викерсу, Кнупу, док су динамичке методе: Полдијева, склероскопска и дуроскопска.

Микротврдоћа по Викерсу се мери утискивањем утискивача (идентера) у површину материјала оптерећењима до 1000gf⁶. Дијамантски врх утискивача је у облику праве правилне четворостране пирамиде код које наспрамне

⁶ „kgf“ је јединица килограм снага, такође позната као килопонд (kp), gf је у складу са тим јединица грам снага. Ова јединица никада није прихваћена у Интернационалном систему јединица али се налази у употреби. Код мерења макротврдоће употребљавају се оптерећења од 1-120 kgf.

бочне стране заклапају угао од 136° . Дубина утискивања се обележава знаком h .

Сила којом апарат преко утискивача делује на површину испитиваног материјала равномерно расте до одређене максималне вредности, затим неко време задржава ту вредност након чега постепено опада и утискивач се враћа у почетни положај. Резултат овог утискивања је отисак утискивача на површини испитиваног материјала Тврдоћа се дефинише као однос силе утискивања и површине коју утискивач оставља на материјалу.

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{1.8544 F}{d^2} \text{ kgf/mm}^2 \quad (5.1)$$

Где је F оптерећење (kgf), S површина и d главна дијагонала идентације (mm).

Уређај за испитивање микротврдоће који је коришћен у испитивањима у оквиру ове дисертације је марке Micro Vickers Hardness Tester: TH710 (слика 5.4). Ова мерења су важна да би се утврдило да ли је дошло до промене микротврдоће узорка након деловања ласером на површину. Приликом конзервације уметничких дела потребно је да ове промене буду минималне.



Слика 5.4: Micro Vickers Hardness Tester: TH710

5.7 Микропрофилометрија

Профилометрија је метода којом се мере промене висине површинских нерегуларности предмета који се испитује. Она се односи на мерење облика површине и на мерење храпавости.

Храпавост површине представља скуп микроморфолошких неправилности на површини предмета које су много пута мање од површине целог предмета, а проузроковане су поступком обраде или неким другим утицајем. Храпавост површине може се измерити на два начина: 1) методама које дају увид у профил површине и статистику површине (храпавост, нагиб површине,...) прорачунату на основу добијеног профила и 2) методама којима се добијају статистички параметри површине али не и профил. Инструменти којима се мере површински профили уобичајено се називају профилометри и могу бити: механички профилометри са дијамантском иглом (стилусом) којом се остварује контакт са површином која се испитује, и безконтактни оптички профилометри који користе светлосне снопове и ефекте интерференције. Профили који се користе у описивању храпавости произилазе један из другог филтрирањем.

Примарни профил (P параметри) се изводи из реалног профила коришћењем нископропусног профилног филтера занемаривањем краткоталасних компоненти. За мерење параметара храпавости површине користи се профил храпавости (R параметри). Он се изводи из примарног профила коришћењем високопропусног филтера при чему се занемарују дуготаласне компоненте профила. Профил валовитости (W параметри) је профил који произлази из примарног профила храпавости применом и високопропусних и нископропусних филтера. Параметри профила валовитости носе ознаку W .

Према SRPS M.A1.010:1983 стандарду основни критеријум храпавости је средње аритметичко одступање профила R_a . То је аритметичка средина апсолутних вредности размака профила од средње линије унутар дужине мерења l_m .

Допунски критеријуми храпавости су средња висина неравнина R_z , највећа висина неравнина R_{max} и проценат ношења профила p_n .

R_t - укупна висина профила храпавости је размак између највише и најниже тачке ефективног профила унутар дужине мерења l_m .

R_{max} -максимална висина профила је растојање између највише и најниже ординате на референтној дужини.

R_z -средња висина неравнина је разлика између средње аритметичке средине вредности висина пет највиших и средње аритметичке средине вредности висина пет најнижих тачака унутар дужине мерења l_m .

Храпавост површине је једна од основних параметара стања површине материјала. Она значајно утиче на хемијске, физичке, диелектричне и механичке особине материјала. Међу овим особинама су и абразија, отпорност на корозију, триболошке особине, оптичке особине.

Мерење храпавости артикаката важно је да би се установило стање површине, да се одреде промене настале било услед интервенција током реставрације било услед старења и хабања. Такође, мерењем храпавости могу се пратити промене облика током времена. Док су мерења храпавости основна мерења код контроле квалитета у многим индустријским процесима и одређени су стандардима, у случају уметничких и занатских дела одрђивање храпавости је компликовано због недостатка правила која дефинишу њихово израчунавање, јер у већини случајева уметничка дела не дају моћност једноставног руковања [197].

Профилометар коришћен у експериментима у оквиру дисертације је механички профилометар TIME Instruments TR200 (слика 5.5).



Слика 5.5: Механички профилометар TIME Instruments TR200

5.8 Метода анализе дигиталне слике

Анализом слике која се врши уз помоћ одговарајућих софтвера могуће је издвојити значајне статистичке информације о посматраном објекту, одредити облик и величину делова од којих је састављен објекат, а који су од интереса за истраживање, као и класификовати их по различитим критеријумима.

Анализа слике примењује се у различитим областима науке.

За испитивања у оквиру дисертације преко анализе слика микроснимака добијених оптичким микроскопом одређен је степен чишћења површина као и промена овог степена у односу на промену параметара чишћења. За то је коришћен Image-ProPlus програм. Сlike добијене оптичким микроскопом обрађене су овим програмом тако што су означене зоне деловања ласера и у оквиру њих различитим бојама раздвојене су области прекривене корозионим продуктима од оних где су ови продукти уклоњени. Процент заступљености ових површина аутоматски се израчунава програмом. Добијени резултати указују да ли постоји и колика је разлика у процентуалној заступљености очишћене површине у зависности од примењених параметара ласера.

5.9 Нумеричка симулација

Развој рачунарских техника (могућности рачунања и софтвера) пружио је могућност бољег разумевања одређених механизма неких процеса у зависности од циља истраживања. Код примене ласерских техника, узимајући у обзир динамику и краткорочност процеса, нумеричким симулацијама се може стећи увид у одвијање процеса унутар материјала што би било компликовано утврдити експерименталним путем посебно када је експериментално истраживање.

Пакет COMSOL је ефикасан програм за решавање парцијалних диференцијалних једначина методом коначних елемената који налази примену у решавању различитих физичких и инжињерских проблема. Овај

програм је користан код оптимизације параметара, предвиђања понашања система или испитивања ефеката промена.

Софтверски пакет има преко 26 различитих модула којима се омогућава софтверско решавање мултифизичких проблема. Овај софтвер користи методу коначних елемената за решавање једначина. Коришћењем уграђеног физичког интерфејса могуће је дати детаљан опис материјала и физичке особине и одредити параметре.

Коришћењем програма COMSOL Multiphysics (верзија 5.2) може се моделовати интеракција материјала и ласерског импулса и добити температурна расподела која је последица апсорбовања енергије ласерског снопа од стране материјала и топлотних процеса у самом материјалу. У датом случају разматра се узорак у чврстом стању те је прикладно користити апликациони мод за кондукцију. Апликациони мод за кондукцију је заснован на следећем облику топлотне једначине 5.2:

$$\delta_{ts}\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k\nabla T) = Q \quad (5.2)$$

У горњој једначини је δ_{ts} коефицијент временског скалирања, ρ густина, C_p је топлотни капацитет при сталном притиску, k је тензор топлотне проводљивости (у најопштијем случају), а Q је топлотни извор или понор. У неким случајевима, када је од интереса, у модел се може укључити и трансферзална конвекција или радијација у планарном 2D случају, тако што се додају два нова члана на десној страни једначине 5.3.:

$$\delta_{ts}\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(k\nabla T) = Q + \frac{h_{trans}}{dA} (T_{ext} - T) + \frac{c_{trans}}{dA} (T_{ambtrans}^4 - T^4) \quad (5.3)$$

Додатни чланови урачунавају топлотну енергију коју изложени материјал предаје околина. Ласерски снап се најбоље моделује као Gauss-ов. У COMSOL-у за то постоји посебан прелазни уређај-међувеза (интерфејс). Потребно је дефинисати изворишну тачку (eng.beam origin point) O помоћу координата, нпр.: (0,005, 0,005, 0,02) као и оријентацију снопа преко вектора нпр.: $e=(0, 0, -1)$. Сама дистрибуција енергије дефинисана је Gauss-овом расподелом помоћу функције f која се дефинише:

$$f = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{d^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.4)$$

Где је d:

$$d = \frac{\|e \times (x - O)\|}{\|e\|} \quad (5.5)$$

Дефинише се и снага снопа која је у овој серији рачуната као средња енергија у временском интервалу, који је рачунат као средња вредност трајања импулса и паузе (нпр. за фреквенцију 20Hz период је 50ms а средња вредност је 25ms). Све студије су рађене као временски зависне у интервалу 0-3s са временском резолуцијом од 0,01s и релативном толеранцијом од 0,35.

Заштита, односно рестаурација и конзервација предмета културне баштинеприменом ласера може бити успешна после успешног предвиђања ефеката које озрачавање изазива. У ту сврху користе се нумеричке симулације као помоћно средство.

5.10 Термографија

Инфрацрвена (ИЦ) термографија је техника помоћу које се може снимити тоplotно зрачење објекта и визуелизирати температурна расподела по повешини објекта у виду термограма. Изводи се помоћу инфрацрвене камере. Топlotно зрачење спада у електромагнетно зрачење које се емитује као последица осциловања честица које улазе у састав материјала објекта. Ово зрачење емитује сваки објекат чија је температура виша од апсолутне нуле (0K или -273,15°C), а количина зрачења расте са порастом температуре. Термограм даје јасну термичку слику предмета. Са снимка се могу квантитативно одредити и темпртауре у изабраним тачкама, помоћу алата који су уграђени у софтвер за обраду термограма.

Термографска испитивања примењују се свуда где је одређивање температурне расподеле корисно за процену или предвиђање одређених феномена или за откривање карактеристика испитиваних објеката. ИЦ термографија је од великог значаја у испитивањима која се врше у оквиру

културне баштине. Она се може користити код испитивања структуре историјских објеката, њихове термичке изолације, за откривање сакривених дефеката испод гипса или мозаика, за мапирање присутног раслојавања, у испитивању електричних инсталација на објектима, као и код праћења уклањања слојева нечистоћа са површине уметничких дела ласером при чему се прати температура подлоге.

Термографијом се могу испитивати термостатичке и термодинамичке појаве генерисане у објекту на различите начине. Циљ термографских испитивања, у склопу дисертације, је да прати динамику термичких ефеката на површини различитих материјала који су изложени ласерском зрачењу, с циљем да се детаљније испита феномен интеракције ласерског зрачења са материјалима. У овој дисертацији приказане су могућности термографије у испитивању ширења топлоте у зони материјала озраче ласером. Осим утврђивања микро и макро промена насталих као резултат деловања зрачења на узорак, веома је важно да се утврди зона ширења топлоте која може бити узрок промена у структури основног материјала објекта који се ласерски чисти.

Термографија метода без разарања, која у многим случајевима испитивања ширења топлоте даје брже и корисније резултате у односу на остале методе. Термографија има широку примену у области заштите културне баштине. Користи се у превентивној конзервацији и рестаурацији у областима архитектуре, вајарства и сликарства. Резултати термографских испитивања, посебно музејских депоа и зложбених просторија, потврђују оправданост увођења термографије у конзерваторско-рестаураторске радове објекта заштите културне баштине [198].

Инфрацрвена камера која је коришћена у испитивањима у оквиру ове дисертације је марке FLIR E40 (слика 5.6). Карактеристике камере FLIR E40: резолуција 160 x 120, укупан број пиксела 19.200, термална осетљивост < 0.07°C, тачност мерења +/- 2%



Слика 5.6: Инфрацрвена камера FLIR E40

или 2°C, температурни опсег од -20°C до 650°C, оптика стандардна 25°C x 19°C, нехлађени болометар, фреквенција снимања 30Hz, фокус ручни, дигитални зум 1-2x континуелни, колор LCD тач скрин, тежина 0.825 kg, могуће је снимање радиометријских слика у JPG формату на SD картицу и MPEG4 видео снимање.

6 ЕКПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

Екперимент се састоји из два дела. Први део се односи на ласерско озрачавање узорака уз коришћење три врсте ласера: CO₂, Nd:YAG и Er:Glass ласер. Озрачавања су спроведена мењањем таласних дужина, енергија ласерског снопа и примењеног броја импулса ласера ради одређивања оптималне комбинације ових параметара који се може постићи безбедно чишћење испитиваних узорака. На појединим узорцима, поред ових испитивања, спроведена су испитивања на претходно наквашеној површини да би се утврдио утицај квашења на резултате чишћења. Такође је у овај део укључено термографско праћење промене температуре на површини одређених узорака током озрачавања ласером. Термографском камером снимљена је зона ширења топлоте индуковане ласером.

Експерименти су реализовани у лабораторијским условима на собној темпераури (293K) и атмосферском притисаку (1013 mbar) и стандардној релативној влажности.

Други део експеримента обухватио је дијагностику добијених ефеката на изабраним материјалима, као и нумеричко моделовање ширења топлоте на узорку услед деловања ласерског снопа. Морфологија површине узорка је анализирана оптичким микроскопом и скенирајућим електронским микроскопом (SEM). За прелиминарну анализу хемијског састава узорка и промене састава које су, услед деловања ласера, настале у саставу материјала на зонама третираним ласером коришћен је SEM микроскоп повезан с енергетски дисперзионим X-спектрометром (EDX). XRF спектрометријом је потврђено присуство основних и пратећих елемената у материјалу. XRD анализа је такође коришћена за анализу хемијског састава и кристалографске структуре изабраних узорака. За одређивање геометријских параметара морфолошких промена у зони деловања ласером коришћена је метода профилометрије. Мерењем микро и нано тврдоће испитане су микромеханичке промене у зонама деловања ласером. Извршена је нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером, а добијени резултати су упоређени са резултатима добијени термографијом. Анализа

слике зоне деловања ласерског зрачења, је спроведена алатима софтверског пакета Image Pro Plus ver. 6.2, Media Cybernetics, Silver Spring.

6.1 Карактеристике коришћених ласера

Nd:YAG I ласер - комерцијални Nd:YAG ласер, Thunder Art Laser, производ фирме Quanta System. Карактеристике овог ласера су: $\lambda=1064, 532$ и 355 nm; дужина импулса <8 ns; Енергија импулса се може мењати до вредности која зависи од таласне дужине ласерског снопа: до 1000 mJ (за $\lambda=1064$ nm), до 550 mJ ($\lambda=532$ nm) и до 200 mJ за ($\lambda=355$ nm). Репетиција је 20 Hz, пречник ласерског снопа 10 mm. Ласер ради у *Q-switch* режиму са Гаусовом расподелом енергије. Овај ласер има покретну ручицу кроз коју се помоћу 7 огледала ласерски снап усмерава на површину узорка. Овиме је омогућено усмеравање снопа под различитим угловима и са различите удаљености. Репетиција ласера је била 20 Hz.

Nd:YAG II ласер - некомерцијални ласер развијен у Центру за фотонику Института за Физику у Београду. Карактеристике ласера су: таласна дужина $\lambda=1064$ и $\lambda=532$ nm; дужина импулса око 80 ns; Енергија импулса до 20 mJ (за таласну дужину 1064 nm) и до 10,2 mJ ($\lambda=532$ nm).

Nd:YAG III ласер - комерцијални ласер развијен у EKSPLA Company, модел SL212/SH/FH. Ласер има две таласне дужине, $\lambda=1064$ nm или $\lambda=532$ nm; дужина трајања пулса 150 ps (FWHM); а енергија по пулсу до 150 mJ за $\lambda=1064$ nm и 50mJ за $\lambda=532$ nm. Ласерски снап је био фокусиран коришћењем кварцног сочива, чији је фокус $f=10$ cm, и усмерен нормално на површини узорка.

Er:Glass IF ласер - некомерцијални ласер развијен у Центру за фотонику Института за Физику у Београду. Карактеристике ласера су: $\lambda=1540$ nm; дужина импулса око 50 ns; Енергија импулса до 8 mJ. Ласер ради у TEM₀₁ моду. Репетиција ласера је 0,5 Hz.

TEA CO₂ ласер - комерцијални ласер развијен у Институту Винча. То је минијатурни компактни систем $\lambda=10,6$ μ m. Оптички пулс има јак пик са спорим опадајућим репом. Укупна ширина на половини максимума (Full

width at a half maximum (FWHM)) пика је око 100 nm, док је трајање репа око $\sim 2\mu\text{s}$. Излазна енергија пулса је највише 200 mJ. Сноп је фокусиран коришћењем ZnSe сочива жижине даљине 14 cm.

6.2 Узорци третирани ласерским зрачењем

Испитивање је обухватило две групе узорака:

- 1) савремени материјали на којима су извршена уводна испитивања у циљу одређивања оптималних параметара ласера за безбедно чишћење керамичких и металних узорака и
- 2) оригинални археолошки узорци на којима су примењени добијени резултати из уводних испитивања.

6.2.1 Савремени материјали

Савремени материјали који су испитивани су савремени метал и савремена керамика.

- Савремени метал обухвата 5 металних плочица различитог састава:
 1. Плочица од месинга, модел за предмете од месинга
 2. Бакарна плочица, модел за предмете од бакра
 3. Посребрена бакарна плочица ознаке ИГБП 1, модел за металне нити које се користе за вез на текстилу
 4. Посребрена бакарна плочица ознаке ИГБП 4, модел за металне нити које се користе за вез на текстилу
 5. Посребрене бакарна плочица ознаке ИГБП 7, модел за металне нити које се користе за вез на текстилу
- Савремена керамика- је део подне керамичке плочице која се користи у грађевинарству, модел за глазирану археолошку керамику

6.2.2 Музејски експонати

Музејски материјал обухвата два узорка текстила са везом од металних нити и пет узорака археолошке керамике.

- Археолошки керамички узорци који су испитивани су:
 1. Керамика ознаке ИГ04 из аквадукта, Јазд, Иран, претпоставља се да припада Сасанидском (III-VI век) или раном исламском периоду (VII-XI век), непозната технологија израде
 2. Керамика ознаке ИГ02-3 из археолошког налазишта из околине Тира и Сидона, Либан, непознат период и технологија израде
 3. Керамика ознаке ИГ02-8 из археолошког налазишта из околине Тира и Сидона, Либан, , непознат период и технологија израде
Керамика ознаке 203А из археолошког налазишта Стублине, Обреновац, Србија, неолит, непозната технологија израде
 4. Керамика ознаке 203Б из археолошког налазишта Стублине, Обреновац, Србија, неолит, непозната технологија израде
- Испитивани су следећи узорци текстила:
 1. Метални вез на женској кошуљи, Доња Брњица, Косово и Метохија, Србија, са краја краја XIX и почетка XX века.
 2. Метални вез на сукњи Бојче, Косово и Метохија, Србија, крај XIX века.

7 АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

7.1 Увод

Абсорпција ласерске светлости од стране метала зависи од особина ласерског зрачења (таласна дужина, поларизација, упадни угао и интензитет снопа), и од карактеристика материјала (хемијски састав, топографија површине, температура, присуство оксидних слојева и нечистоћа) [199].

Стање површине има важну улогу у абсорпцији ласерског зрачења од стране метала или легура. Већина површина нису идеално равне и имају одређен степен храпавости који утиче на њихове оптичке особине. Присуство жљебова и удубљења, на пример, може довести до „хватања“ одређене количине светлости и тако повећати абсорпцију. Поред овога прљавштине као што су нечистоће, уља или прашина такође мењају абсорпциону способност површине метала.

Метали природно имају слој оксида на површини и хемијске и оптичке особине оксида често се веома могу разликовати од особина метала или легура које се налазе испод [199].

Сребро, у односу на друге метале има највећу електричну и топлотну проводљивост и највећи коефицијент рефлексije у видљивом и инфрацрвеном делу спектра [200].

У оквиру дисертације, за анализу деловања ласера на металу коришћене су методе анализиране у поглављу 5. Ласером су третирани и узорци савремених металних плочица, с циљем поређења и сагледавања сличности и разлике између музејских и савремених метала.

Анализа микроструктуре и микроморфологије површине узорка плочице од месинга пре и после озрачавања спроведена је оптичким микроскопом марке Olympus CX41 и скенирајућим електронским микроскопом марке JEOL JSM-6610LV са увећањима 40 и 100 пута. Пре испитивања, површина узорка није направана слојем злата. Скенирајући електронски микроскоп је повезан са INCA350 енергетско-дисперзивним спектрометром (EDX). Састав плочице

испитиван је и LIBS методом. Микроморфолошке промене анализиране су испитивањем храпавости неозрачених и озрачених површина, док су микромеханичке промене анализиране поређењем микротврдоће озрачених и неозрачених површина. Одређивање зоне ширења топлоте индуковане ласером спроведено је методом термовизије, при чему је коришћена камера марке FLIR E40. Извршена је нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером, а добијени резултати су упоређени са резултатима добијеним термографијом.

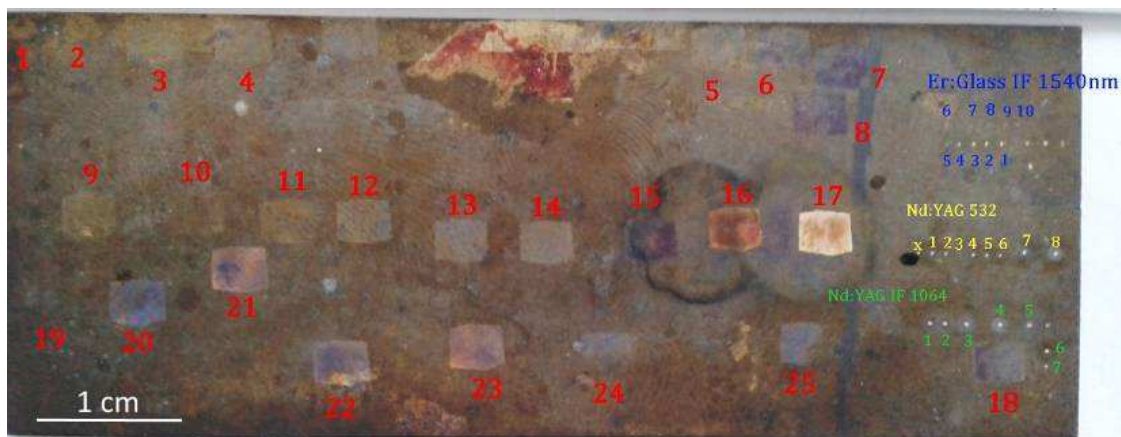
Микроструктура и микроморфологија површине узорка бакарне плочице пре и после озрачавања испитивани су оптичким микроскопом марке Olympus CX41 и скенирајућим електронским микроскопом марке JEOL JSM-6610LV са увећањима 40 и 100 пута. Пре испитивања, површина узорка није напаравана слојем злата. Хемијски састав плочице као и површина озрачених зона испитиван је са INCA350 енергетско-дисперзивним спектрометром (EDX) и LIBS методом.

Анализе на узорцима посребрених бакарних плочица ИГБП 1, ИГБП 4 и ИГБП 7 пре и после озрачавања спроведене су оптичким микроскопом марке NU2 Carl Zeiss Jena и скенирајућим електронским микроскопом марке JEOL JSM-6390LV са увећањима 30, 100 и 500 пута. Пре испитивања, површина узорка није напаравана слојем злата. Скенирајући електронски микроскоп је повезан са енергетско-дисперзивним спектрометром (EDX). Састав плочице ИГБП 7 испитиван је и LIBS методом. На плочицама је измерена храпавост неозрачених и озрачених површина ради утврђивања микроморфолошких промена у озраченим зонама, док су микромеханичке промене анализиране поређењем микротврдоће озрачених и неозрачених површина. Одређивање зоне ширења топлоте индуковане ласером спроведено је методом термовизије, при чему је коришћена камера марке FLIR E40. Извршена је нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером, а добијени резултати су упоређени са резултатима добијеним термографијом.

7.2 Резултати и дискусија

7.2.1 Пластица од месинга

Испитивана пластица од месинга (легура бабра и цинка) је димензија 76 x 30 x 1 mm (слика 7.1). На површини пластице уочава се неравномеран слој патине који је природно образован.



Слика 7.1: Испитивани узорак пластице од месинга

Испитивања на пластици су вршена са три врсте ласера Nd:YAG I ласером (поглавље 6.1.), некомерцијалним Nd:YAG II ласером и Er:Glass ласером. При испитивањима мењани су енергија ласерског снопа и број импулса/време озрачавања.

Експериментални услови озрачавања представљени су у табелама 7.1, 7.2 и 7.3.

Узорак пластице од месинга озрачаван је комерцијалним Nd:YAG I ласером, некомерцијалним Nd:YAG II ласером и Er:Glass ласером. Озрачавање је спроведено на лицу узорка.

При озрачавању Nd:YAG I ласером коришћене су примарна таласна дужина $\lambda=1064$ nm и други ($\lambda=532$ nm) и трећи ($\lambda=355$ nm) хармоник. При испитивању коришћене су различите енергије ласерског снопа и различит број импулса (n).

Зоне 9-15, 18, 22 и 23 (табела 7.1) су зоне које су влажене водом пре чишћења. Остале зоне су чишћене без влажења.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 7.1: експериментални услови озрачавања узорка плочице од месинга Nd:YAG I ласером

λ , nm	мета	E, mJ	n	услови
1064	1	135	60	суво
	2	200	60	суво
	3	200	120	суво
	4	200	200	суво
	5	300	60	суво
	6	300	60	суво
	7	300	120	суво
	8	300	200	суво
	9	135	60	влаж
	10	135	120	влаж
	11	135	200	влаж
	12	200	60	влаж
	13	200	120	влаж
	14	200	200	влаж
	15	300	200	влаж
	16	700	200	суво
	17	800	200	суво
	18	300	200	влаж
532	19	80	60	суво
	20	300	60	суво
	21	300	200	суво
355	22	300	60	влаж
	23	300	200	влаж
	24	130	60	суво
	25	130	200	суво

Табела 7.2: експериментални услови озрачавања узорка плочице од месинга Nd:YAG II ласером

λ , nm	мета	E, mJ	n
1064	1	10	10
	2	10	20
	3	10	50
	4	10	100
	5	20	20
	6	5	20
	7	2	10
532	1	10	10
	2	10	5
	3	10	1
	4	8	10
	5	6	10
	6	2	10
	7	10	20
	8	10	40

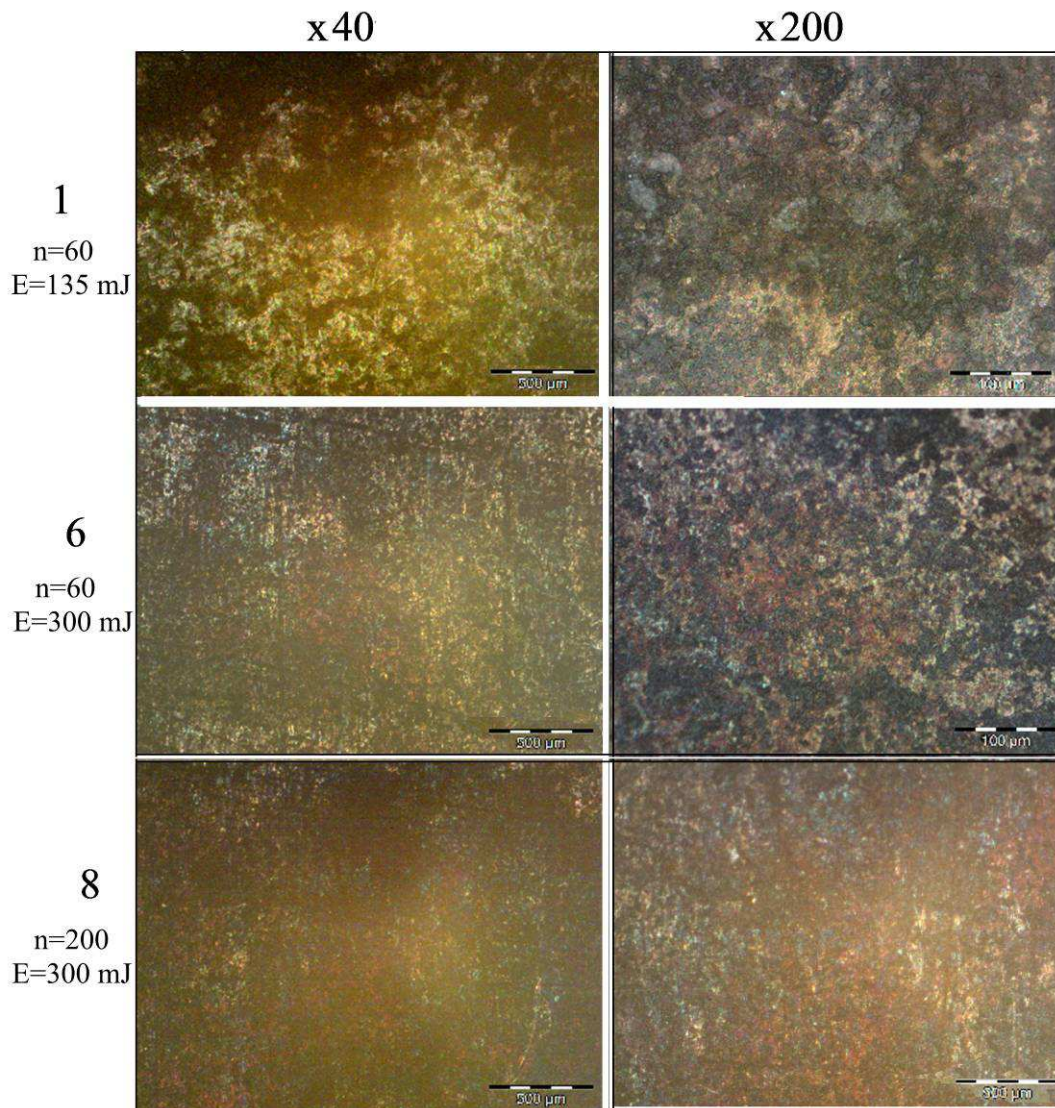
Табела 7.3: експериментални услови озрачавања узорка плочице од месинга Er:Glass ласером

λ , nm	мета	E, mJ	n
1540	1	8,1	1-11
	2	8,1	2 и 8
	3	8,1	5
	4	8,1	3
	5	8,1	1
	6	6,65	1
	7	6,35	1
	8	5,6	1
	9	4,7	1
	10	2,0	1

7.2.1.1 OM и SEM анализа

Макроморфолошка анализа зона плочице од месинга које су озрачене Nd:YAG I ласером спроведена је оптичком и SEM микроскопијом (слике 7.2-7.5). Са снимака се може видети да ни у једном случају нема образовања кратера и да су све промене површинског карактера. На појединим зонама дошло је до

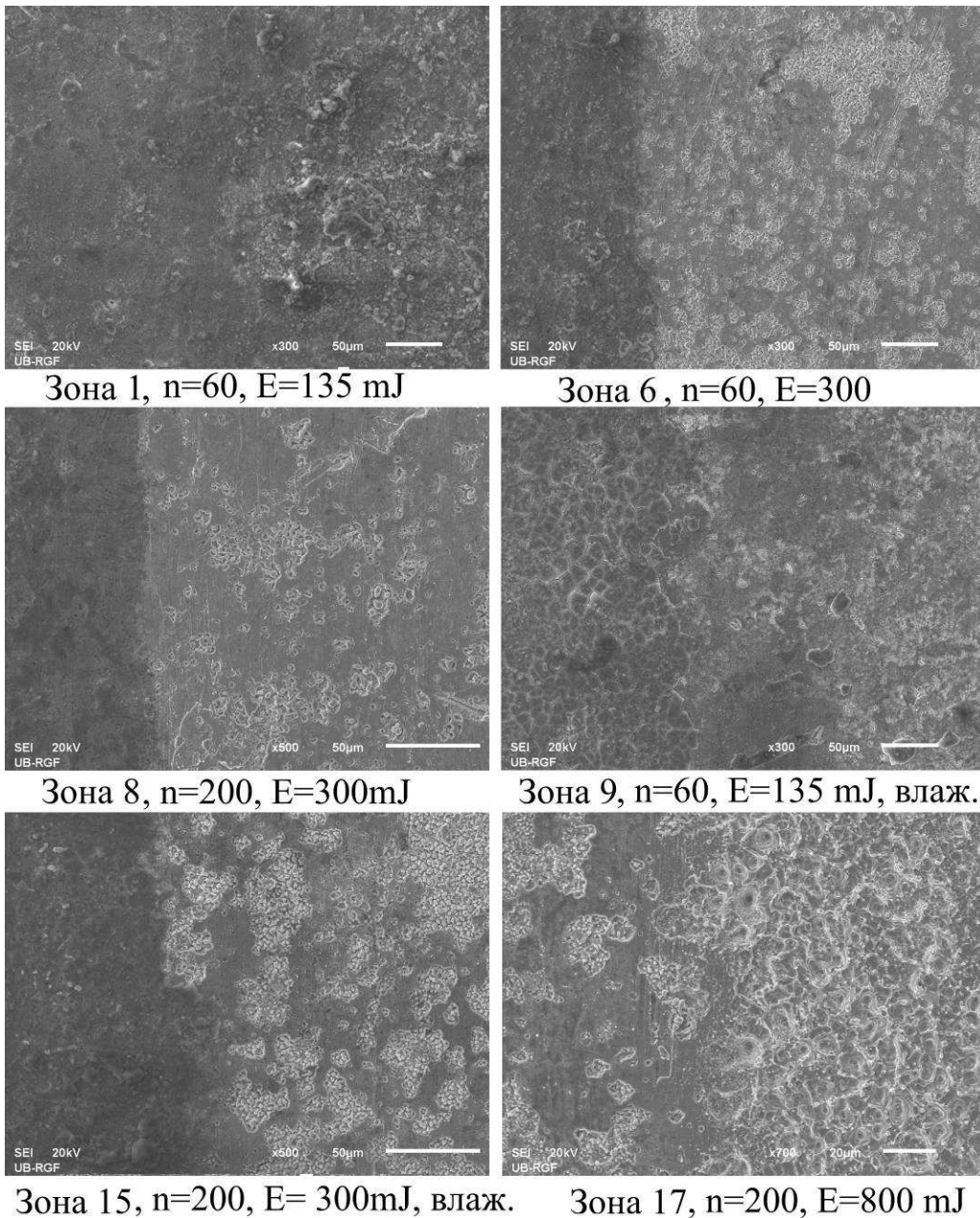
промене боје-сјаја површине услед деловања ласерске светлости. Ове промене се јављају при обе таласне дужине: $\lambda=532\text{ nm}$ и $\lambda=1064\text{ nm}$.



Слика 7.2: ОМ снимци зона 1, 6 и 8 на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином $\lambda=1064\text{ nm}$, 40 и 200 пута увећање

Слика 7.3 приказује промене настале деловањем таласне дужине $\lambda=1064\text{ nm}$. Ове промене зависе од броја импулса и примењене енергије. У зони 1 на коју је деловано енергијом од 135 mJ (флуенца $0,172\text{ J/cm}^2$) и са 60 импулса уклоњене су површинске наслага мада не у потпуности. Местимично се на зони деловања ласерског снопа могу видети трагови наслага, али је граница зоне видљива. Уколико се површина накваси пре деловања ласерског снопа

постиге се боље уклањање наслага али ни у овом случају оно није потпуно (зона 9, слика 7.3).

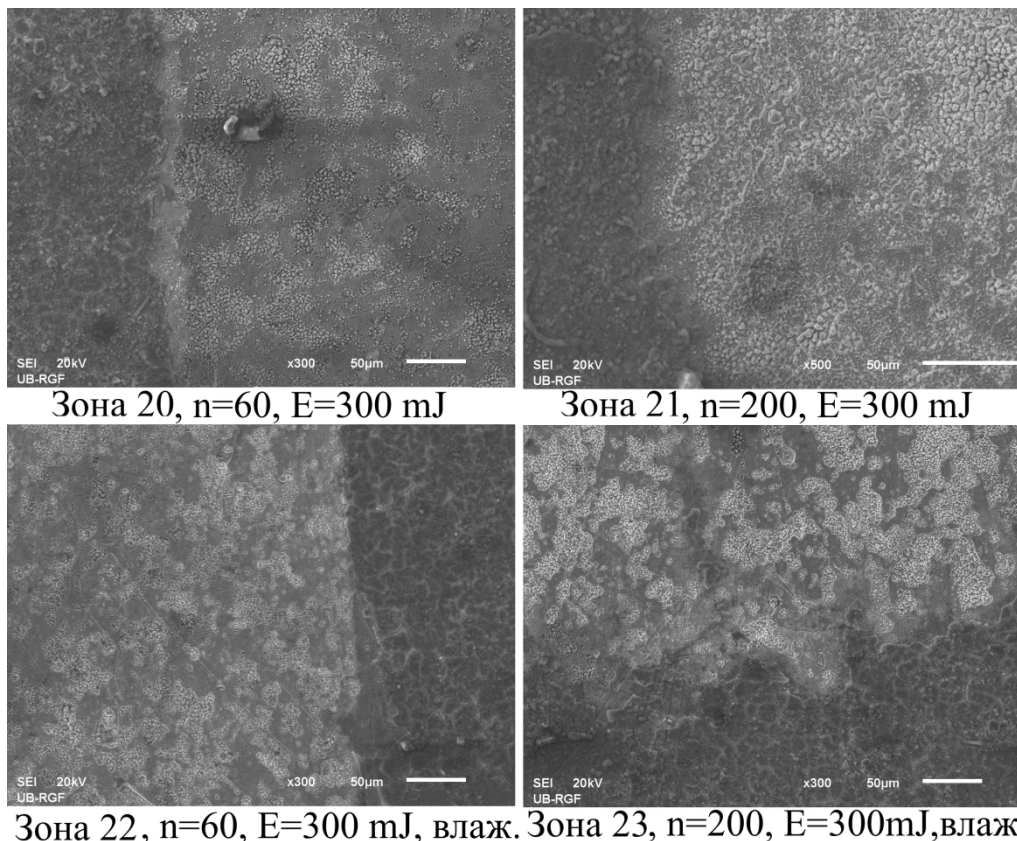


Слика 7.3: SEM снимци зона на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином 1064 nm, 300, 500 и 700 пута увећање на прелазу зоне на неозрачени део

У зони 6 је деловано истим параметрима ласера као код зоне 1 само са већом енергијом (300 mJ, флуенца $0,382$ J/cm²). Овде је поред уклањања слоја наслага видљиво и делимично уклањање танког површинског слоја основног материјала. Када се број импулса повећа на 200 (зона 8, слика 7.3) долази до

оштећења површине у истој мери као и при деловању 60 импулса. Када се овим параметрима ласера делује на зону која је претходно наквашена водом (зона 15, слика 7.3) процес аблације је готово исти као у случају зоне која није квашена (зона 8). Ово се може приписати чињеници да је вода транспарентна са таласне дужине 1064 и 532 nm Nd:YAG ласера [60]. Зона 17 (слика 7.3) је озрачена енергијом 800 mJ (флуенца 1,02 J/cm²) и 200 импулса. У овој зони уклоњен је слој нечистоћа и површински слој материјала је истопљен. Истичу се фигуре неправилног облика као и удубљења микрометарске величине окружена издигнутим облим ивицама.

Зоне настале деловањем ласерског снопа таласне дужине $\lambda=532$ nm представљене су на слици 7.4. У зони 20 која је озрачавана енергијом ласера 300 mJ (флуенца 0,382 J/cm²) и са 60 импулса, таласном дужином $\lambda=532$ nm потпуно је уклоњен слој нечистоћа и видљиво је местимично топљење материјала плочице.



Слика 7.4: SEM снимци зона на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином 532 nm, 300 и 500 пута увећање на прелазу зоне на неозрачени део

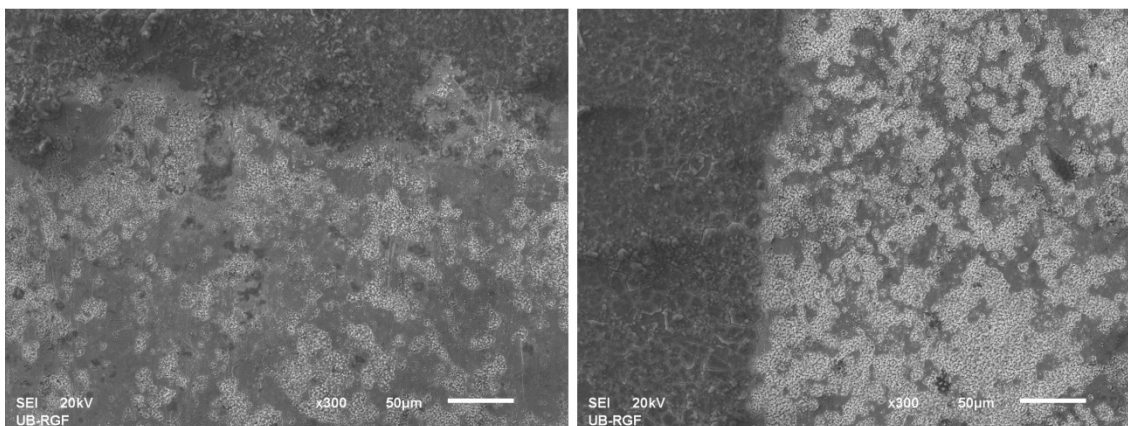
Деловање овим параметрима на претходно наквашену површину доводи до формирања већих и гушћих промена на површини (слика 7.4, зона 22). Када је деловано са 200 импулса (зона 21) слој нечистоћа је потпуно уклоњен и површински слој основног метала се топи. Запажа се присуство основа за каснији развој конусних облика површинама зона.

Добијени резултати показују да је аблација на зонама које су квашене пре озрачавања већа у односу на ону која се јавља код неквашених зона. Долази до већег уклањања материјала и већих деформација уколико су параметри ласера такви да изазивају деформације.

Код зона третираних таласном дужином $\lambda = 355 \text{ nm}$ и енергијом од 130 mJ (флуенца $0,17 \text{ J/cm}^2$) (слика 7.5, зоне 24 и 25) види се уклањање слоја нечистоћа као и оштећење на површини материјала које је веће приликом примене већег броја импулса (зона 25).

Зоне озрачене Nd:YAG II ласером разликују се од зона озрачених Nd:YAG I ласером јер је различит режим којим ова два ласера делују на површину. Ласер Nd:YAG I делује режимом површинског прелажења (scanning) док Nd:YAG II ласер делује усмереним озрачавањем у једној тачки. Због тога се и настале промене на површини разликују [201].

Зоне озрачене Nd:YAG II ласером представљају кратере различите површине и дубине у зависности од примењених параметара ласера.

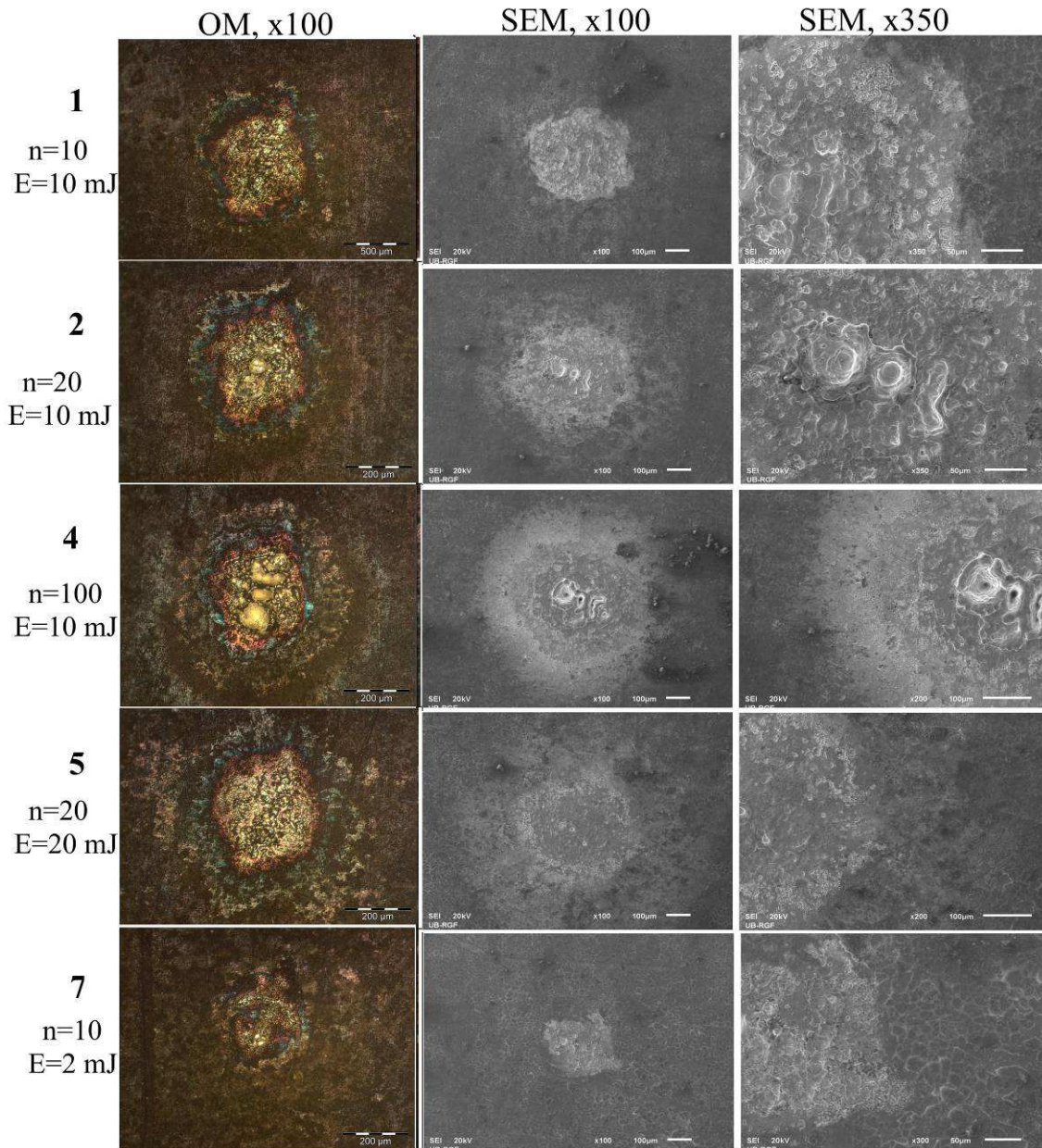


Зона 24, $n=60$, $E=130 \text{ mJ}$

Зона 25, $n=200$, $E=130 \text{ mJ}$

Слика 7.5: SEM снимци зона на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG I ласером таласном дужином 355 nm, 300 пута увећање на прелазу зоне на неозрачени део

Анализа оптичким и SEM микроскопом зона озрачених ласерским снопом таласне дужине 1064 nm показује да се пречник насталих зона разликује од зоне до зоне (слика 7.6) у опсегу око 400-700 μ m и повећавају се са повећањем броја импулса (зоне 1, 2 и 4, слика 7.6).



Слика 7.6: OM и SEM снимци зона 1-7 на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, у центру и на периферији зоне

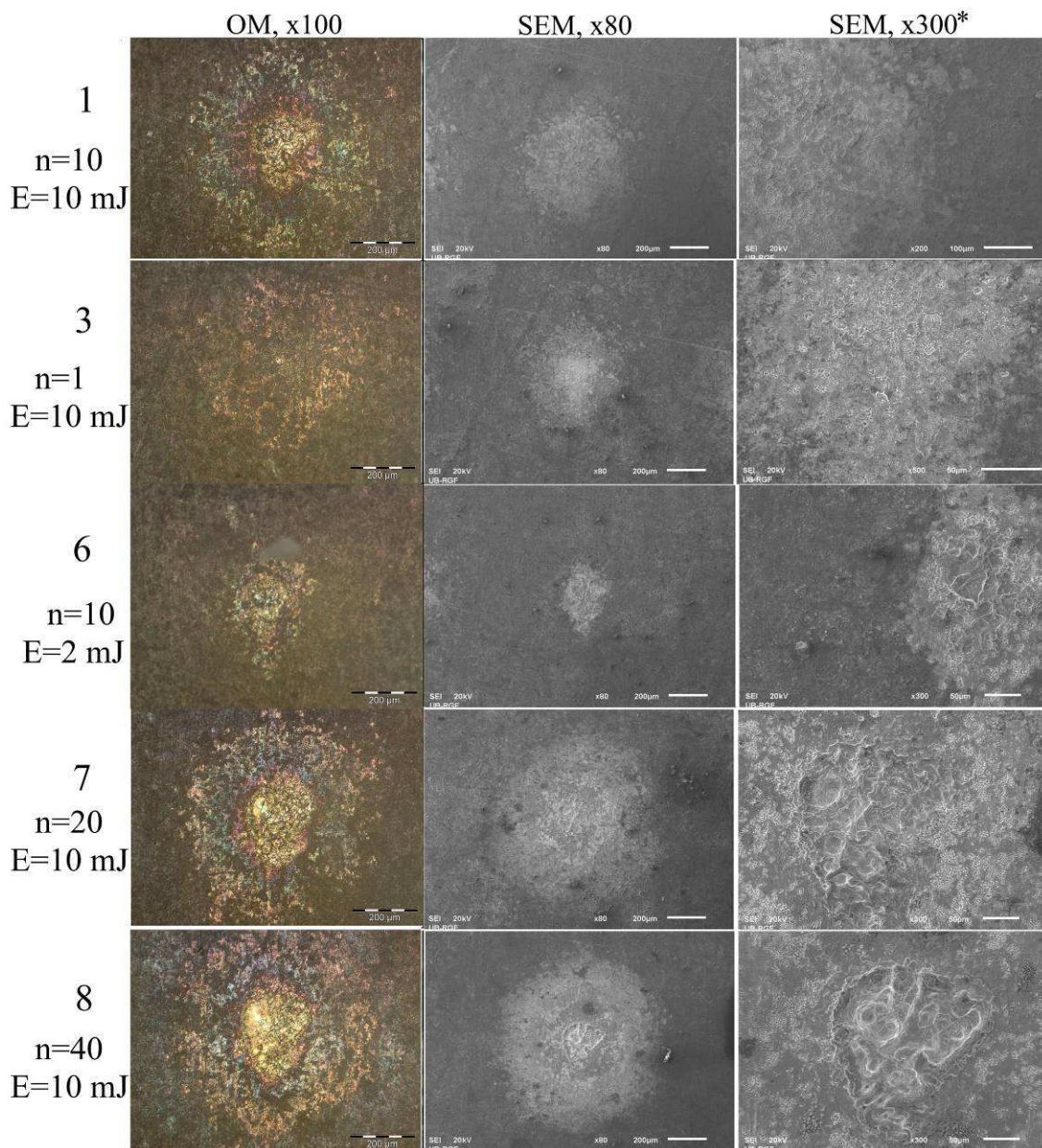
На зонама се види постепено преливање боја од центра ка периферији у облику кружних таласа. Централна жута прелази у црвенкасту, плаву, па у светло браон. Како боја месинга зависи од удела Zn у легури то указује да је у

зони озрачавања дошло до хемијских промена основног материјала услед испаравања Zn. Ово је последица промене у диелектричним функцијама које се јављају са разликама у саставу и кристалној структури код различитих легура [202]. Поред тога промена боје може настати и услед различитих морфолошких промена на површини материјала као што је описано у [203,204]. Зоне се састоје из централног и периферног дела. У центру зона 1, 2 и 4 на које је деловано енергијом од 10 mJ (флуенца 4,2 J/cm²) а са различитим бројем импулса, види се топљење материјала на површини. При повећању броја импулса формира се кратер у самом центру зоне. На периферним деловима зоне уклоњен је слој нечистоће. У зони 5 је деловано са истим бројем импулса као и у зони 2 али са већом енергијом (20 mJ). У овом случају материјал на површини се топи, али нема формирања кратера. При деловању ласерским снопом мање енергије (2 mJ) и 10 импулса (зона 7) долази до благог топљења централног дела зоне тако да се овај део незнатно разликује од периферије зоне. При томе је у потпуности уклоњен слој нечистоће.

Анализа оптичким и SEM микроскопом на зонама озраченим Nd:YAG II ласером таласном дужином $\lambda=532$ nm (слика 7.7), показује да су зоне деловања различитих пречника. И у овом случају зоне су такве да се формирају прстенови различитих боја од центра ка периферији, мада су боје ових прстенова мањег интензитета и мање изражени од прстенова насталих у случају када је на површину деловано снопом таласне дужине $\lambda=1064$ nm. И овде долази до испаравања Zn и промене хемијског састава површине материјала.

Након деловања једног импулса ласерским снопом енергије 10 mJ уклања се површински слој и благо топи централни део зоне (зона 3, слика 7.7) пречника око 550 μ m. У овој зони се види почетак формирања обојених прстенова што указује на то да је топлотни ефекат мали. Након деловања 10 импулса (зона 1, слика 7.7) долази до топљења центра зоне. Пречник зоне је приближно исти као и при деловању 1 импулса. Истопљени материјал очвршћава и настају облици који могу бити резултат избацавања

јонизованог материјала или ударног ефекта који је последица брзог ширења плазме.



Слика 7.7: OM и SEM снимци зона 1-8 на узорку плочице од месинга након озрачавања Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm

Када се ова зона (зона 1) упореди са зоном 1 озрачаном истим параметрима ласерског снопа али таласном дужином $\lambda=1064$ nm (слика 7.6) уочава се да је ефекат деловања ласерског снопа веће таласне дужине интензивнији. С обзиром на то да је коефицијент апсорпције месинга већи за видљиву светлост (532 nm) него за светлост блиске инфрацрвене области

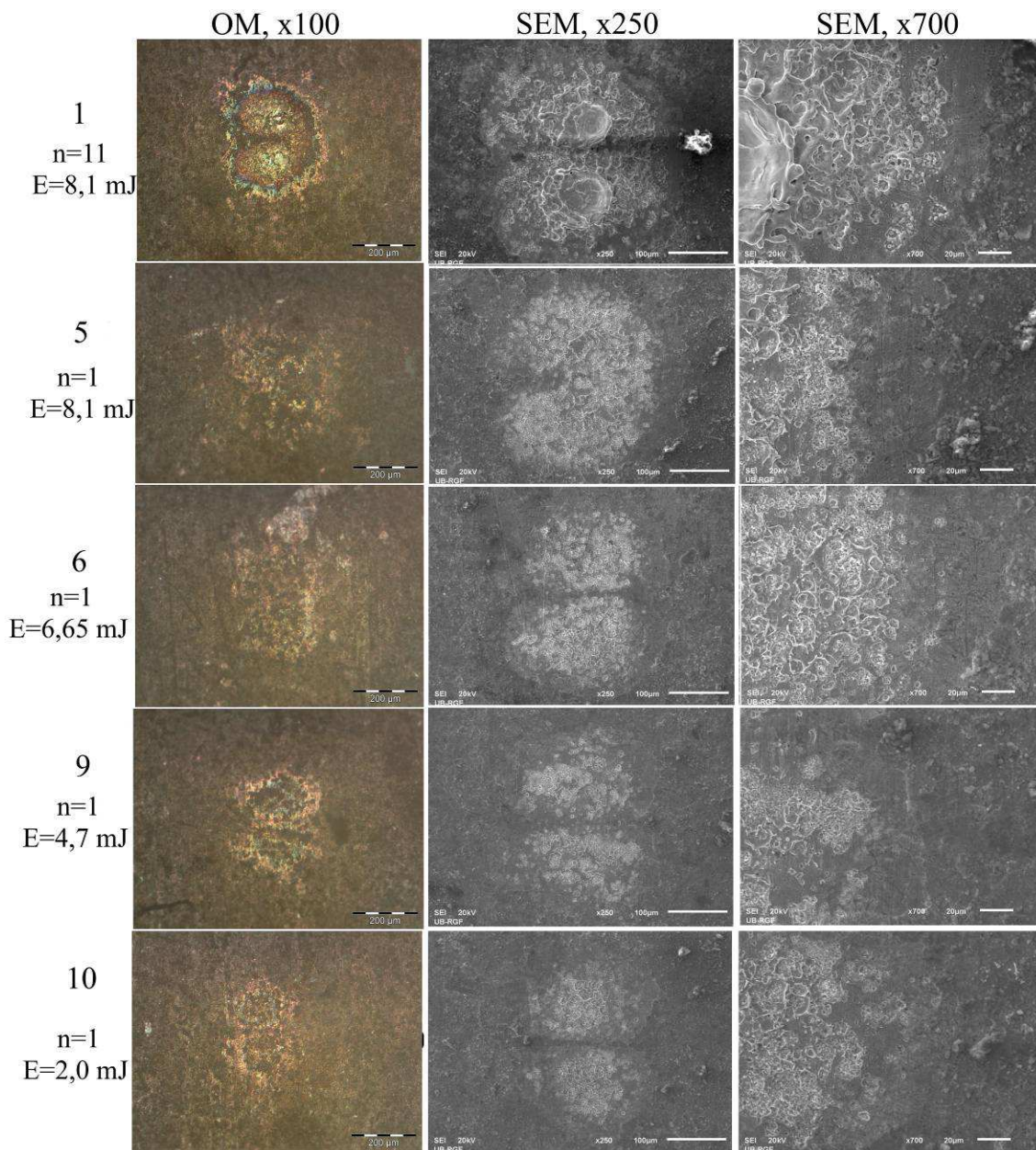
спектра [199] добијени резултати указују да је коефицијент апсорпције наслага већи за инфрацрвену светлост. Абсорбована је већа енергија која се даље пренела на основни материјал. Зона настала деловањем 10 импулса са енергијом ласерког снопа од 2 mJ (зона 6, слика 7.7) има мањи пречник (око 250 μm) од зона 1 и 3. Топлотни ефекат је значајан иако је енергија снопа мала. Долази до топљења центра зоне и накнадног очвршћавања материјала. Прстенови око зоне нису јасно формиран. То може бити последица повећане, селективне апсорпције и присуства одређених дефеката у материјалу, који су онемогућили ширење топлоте. Деловањем енергије 10,2 mJ и повећањем броја импулса на 20 и 40 повећава се пречник зоне (зоне 7 и 8, слика 7.7). У центру зона су видљиви облици који су почетак образовања кратера-мала удубљења са издигнутим ивицама. Око зона се образују обојени прстенови који нису јасно дефинисани. Зона 7 је озрачавана истим параметрима ласера као и зона 2 у серији озрачаваној таласном дужином $\lambda=1064\text{ nm}$. Веће зоне топљења материјала настају код деловања таласне дужине у области инфрацрвене светлости, што је и за очекивати, јер оксидни слој и нечистоће имају већи коефицијент апсорпције светлости за ову таласну дужину.

У току озрачавања са повећаним бројем импулса, у тренутку када се нечистоће отклоне и остане чиста површина, долази до веће апсорпције енергије за таласну дужину у видљивом делу и јавља се топљење метала.

ОМ и SEM снимци зона озрачаваних Er:Glass ласером представљени су сликом 7.8. Зоне су у облику "зрна кафе" јер ласер ради у трансверзалном моду TEM_{01} . На зони 1 (зона 1, слика 7.8) која је озрачавана енергијом 8,1 mJ и са 11 импулса дошло је до формирања обојених прстенова око зоне. Пречник зоне је око 400 μm . У центру је материјал истопљен и настали су кратери мале дубине са испупченим ивицама.

На самој периферији зоне уклоњен је слој нечистоће и нема оштећења основног материјала. Приликом деловања истом енергијом али са 1 импулсом (зона 5, слика 7.8) материјал у центру зоне је благо истопљен али нема формирања кратера. Пречник зоне је остао исти. На периферији зоне је уклоњен оксидни слој без оштећивања површине материјала плочице. Нема

формирања јасних обојених прстенова око зоне, већ местимичних промена боје.



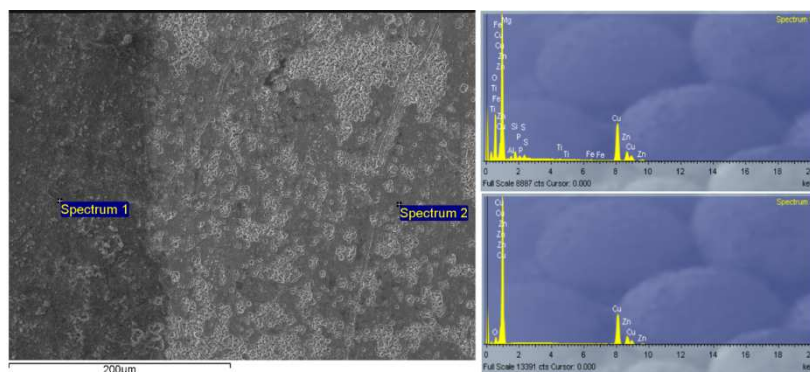
Слика 7.8: OM и SEM снимци зона 1, 5, 6, 9 и 10 на узорку плочице од месинга након озрачавања Er:Glass ласером

Када је на површину деловано 1 импулсом али мањом енергијом (зона 6, слика 7.8) настала је зона мањег пречника (око $320\mu\text{m}$). Површински материјал у центру зоне је благо истопљен. Нема обојених прстенова око зоне што указује на то да нема хемијских промена на површини метала. Зоне 9 и 10 (слика 7.8) озрачене су 1 импулсом, енергијама 4,7 и 2,0 mJ

респективно. Пречник зона се смањује до око $250\mu\text{m}$. Видљиво је уклањање слоја нечистоћа и површинско оштећење метала. Нејасни обојени прстенови су настали око зона.

7.2.1.2 EDX анализа

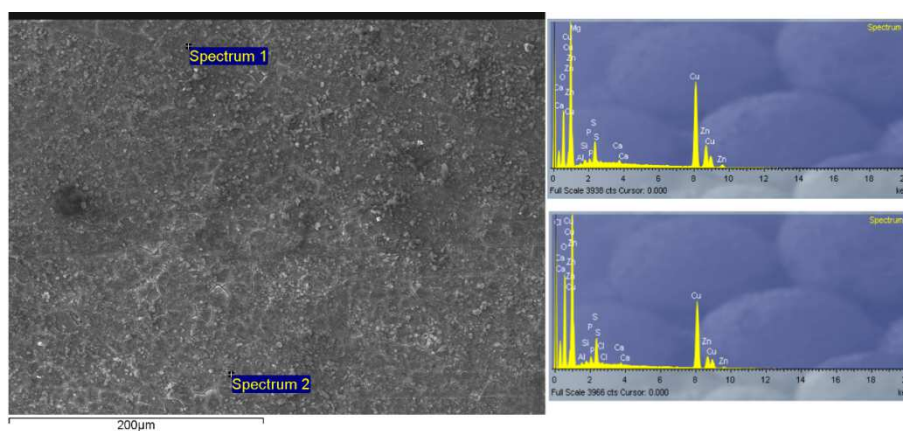
Резултати микрохемијске анализе узорка плочице од месинга спроведени су на неозрачаваним површинама плочице као и унутар зона. EDX анализа зоне 6 на плочици од месинга која је озрачена Nd:YAG I ласером дата је на слици 7.9. На слици су представљени SEM снимак границе зоне са означеним местима EDX анализе и добијени спектри. Квантитативни резултати мерења за испитиване зоне озрачене Nd:YAG I ласером представљени су у табели 7.4. Спектар 1 показује да су у оксидном слоју на површини плочице присутно оксиди Mg, Al, Si, P, S, Ti, Fe, Cu и Zn. Анализа спектра 2 показује да је деловањем ласерског снопа потпуно уклоњен слој нечистоћа и да је плочица по саставу месинг. Присуство кисеоника указује на то да је приликом деловања ласерског снопа дошло до фототермичког и фотохемијског процеса. Cu и Zn реагују са присутним кисеоником у води и ваздуху при чему настају Cu_2O и ZnO у следећим реакцијама [205]:



Слика 7.9: EDX анализа, зона 6 на плочици од месинга, Nd:YAG I ласер ($n=60$, $E=300\text{ mJ}$)

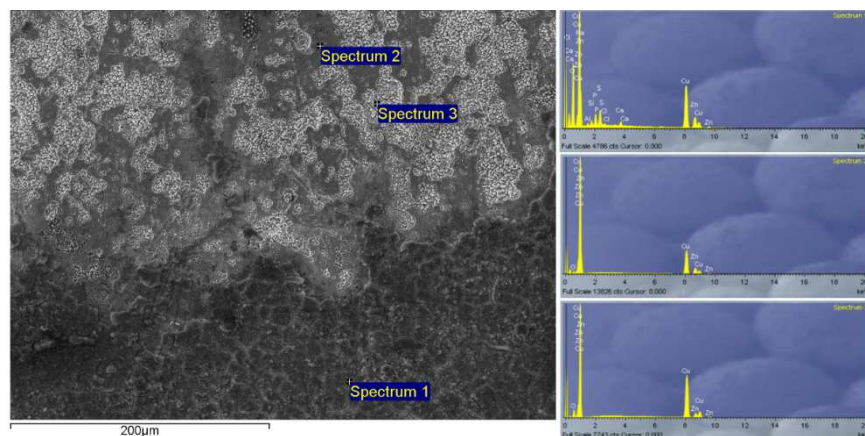
У зони 9 су готово у истој мери присутни оксиди који су препознати у зони 6. Спектар 1 који је анализиран унутар зоне показује да је у потпуности уклоњен слој нечистоћа и да је присутан чист материјал.

Поређењем спектара 1 и 2 EDX анализе снимљених унутар и ван зоне 22 респективно (слика 7.10 и табела 7.4) види се да су ови спектри готово исти. Зона 22 је након квашења озрачавана снопом таласне дужине 532 nm, енергијом 300 mJ и са 60 импулса што указује на то да ови параметри нису били довољни за уклоњање површинског оксидног слоја.



Слика 7.10: EDX анализа, зона 22 на плочици од месинга Nd:YAG I ласер (n=60, E=300 mJ, влажење)

Повећањем броја импулса на 200 уклоњен је оксидни слој и настала су оштећења површине метала што је потврђено и EDX анализом у зони 23 (слика 7.11 и табела 7.4).



Слика 7.11: EDX анализа, зона 23 на плочици од месинга озрачена Nd:YAG I ласер (n=200, E=300 mJ, влажење)

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 7.4: Масени удели елемената у %, зоне 6, 9, 17, 22 и 23 на плочици од месинга озрачене Nd:YAG I ласером

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Ti	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn
Зона 6, $\lambda=1064$ nm, n=60, E=300 mJ													
1, унутар зоне	22,94		0,35	1,09	1,98	0,92	0,96	0,27			0,37	54,57	16,55
2, 300 μ m од зоне	5,33											71,52	23,15
Зона 9, $\lambda=1064$ nm, n=60, E=135 mJ, влажење													
1, унутар зоне	5,23											68,79	25,98
2, 42 μ m од зоне	14,46	1,28		0,79	0,89	1,29	3,42			1,02	0,35	54,07	22,44
Зона 22, $\lambda=532$ nm, n=60, E=300 mJ, влажење													
1, унутар зоне	15,51		0,31	0,31	0,46	0,68	3,01			0,41		60,41	18,88
2, 107 μ m од зоне	26,36			0,51	0,49	1,27	3,87		0,36	0,39		54,36	12,38
Зона 23, $\lambda=532$ nm, n=200, E=300 mJ													
1, унутар зоне	25,28	2,11		0,56	0,88	2,57	3,04		0,42	0,84		48,93	15,38
2, унутар зоне	1,82											74,25	23,94
3, 77 μ m од зоне	5,32											84,6	10,08

EDX анализа зона 3 и 8 озрачених Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm (табела 7.5) показала је да је у оба случаја оксидни слој уклоњен у центру мете.

Табела 7.5: Масени удели елемената у %, зона 3 и 8 на плочици од месинга озрачене Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm

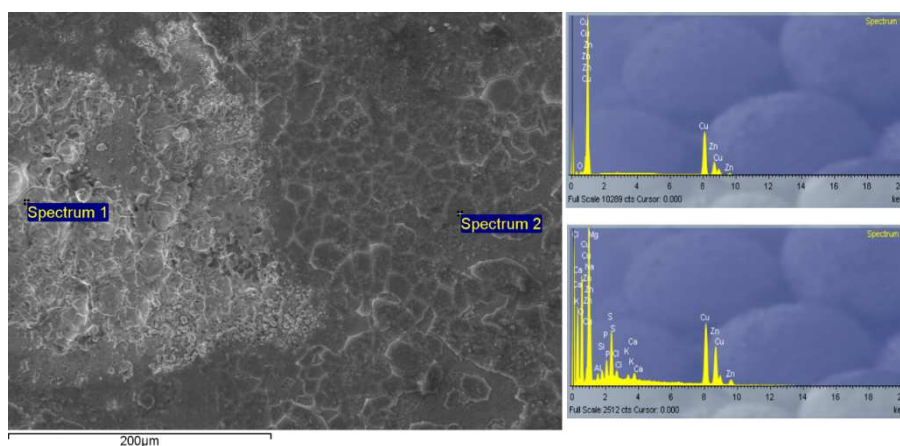
Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn
Зона 3, $\lambda=532$ nm, n=1, E=10 mJ												
1, центар зоне	4,47										69,4 7	26,0 7
2, 160 μ m од центра зоне	8,28						0,46				70,6 1	20,6 5
3, 340 μ m од центра зоне	12,18			0,44	0,29		0,66			0,13	63,7 2	22,5 8
Зона 8, $\lambda=532$ nm, n=40, E=10 mJ												
1, центар зоне											70,4	29,6
2, 160 μ m од центра зоне	4,29										73	22,7
3, 277 μ m од центра зоне	9,32	4,11					0,33				58,4 8	27,7 6
4, 600 μ m од центра зоне	27,83		0,26	1,83	2,01	0,44	2,8	0,25	0,26	0,57	49,7 3	14,0 2

Зоне су озрачаване истом енергијом од 10,2 mJ али различитим бројем импулса. Деловање 1 импулса у зони 3 изазвало је уклањање слоја нечистоћа: спектар 1 снимљен у центру зоне показује састав основног материјала (Cu и Zn) и одсуство других елемената. Спектар 2 је снимљен на прелазу зоне где се поред основних елемената види и присуство S, док спектар 3 приказује

присуство оксида Al, Si, S и Fe. Спектар 4 снимљен ван зоне 8 поред основних елемената, показује присуство оксида Mg, Al, Si, P, S, Ca и Fe као и присуство Cl. На периферији зоне (спектар 3) види се присуство Na и S што значи да оксидни слој није у потпуности уклоњен.

Спектри 1 и 2 су снимљени у центру зоне и приказују присуство само конститутивних елемената Cu и Zn.

EDX анализа зона 2 и 7 озрачених Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm. Параметри ласера примењени у зони 7 која је озрачавана мањом енергијом и мањим бројем импулса у односу на зону 2 били су довољни за потпуно уклањање слоја нечистоћа без оштећивања основног материјала. Спектар 1 (слика 7.12 и табела 7.6) у зони 7 показује присуство само Cu и Zn, док су у спектру 2 видљиви оксиди Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Cu, Zn.

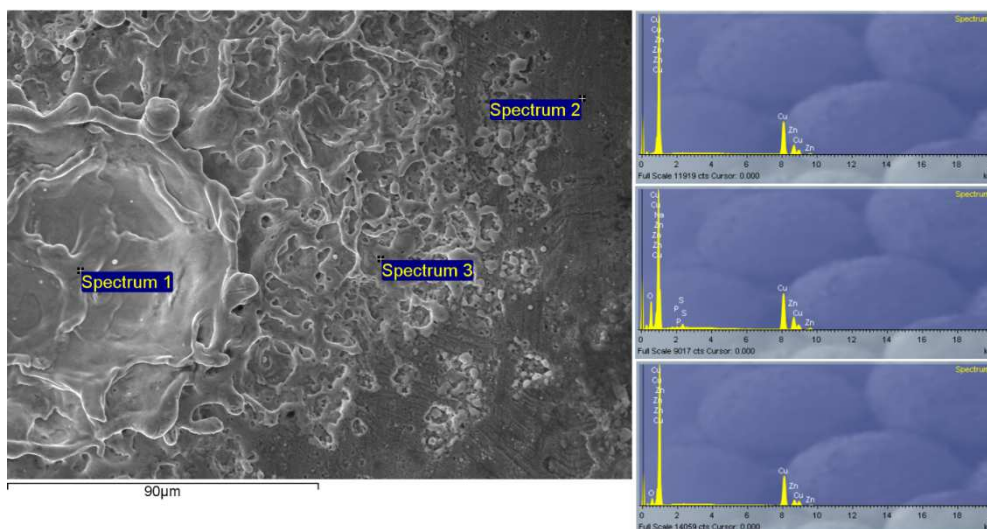


Слика 7.12: EDX анализа, зона 7 на плочици од месинга озрачена Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, (n=10, E=2 mJ)

Табела 7.6: Масени удели елемената у %, зона 2 и 7 на плочици од месинга озрачене Nd:YAG II ласером таласним дужинама 1064 nm

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Fe	K	Ca	Cu	Zn
Зона 2, $\lambda=1064$ nm, n=20, E=10 mJ													
1, центар зон	2,2											71,99	25,81
2, 188 μm од центра	3,28											72,47	24,24
3, 380 μm од центра	20,37			0,96	1,02	1,09	2,28				0,39	52,99	20,9
4, 520 μm од центра	16,3	2,1	0,17	0,4	0,5	1	1,93		0,27		0,28	52,74	24,3
Зона 7, $\lambda=1064$ nm, n=10, E=2 mJ													
1, центар зоне	1,65											72,8	25,54
2, 327 μm од центра	23,46	2,97	0,25	0,85	0,95	2,27	4,76	0,93		0,46	0,83	34,84	27,42

EDX анализа зоне 1 која је озрачена Er:Glass ласером показала је да је у централном делу мете након деловања 11 импулса уклоњен слој нечистоће и откривен основни материјал (спектар 1, слика 7.13 и табела 7.7). Види се да и на периферији зоне нема слоја нечистоћа (спектар 3, слика 7.13 и табела 7.7). Спектар 2 даје састав оксидног слоја у околини зоне.



Слика 7.13: EDX анализа, зона 1 на плочици од месинга озрачена Er:Glass ласером ($n=11$, $E=8,1$ mJ, влажење)

EDX анализа зоне 10 која је озрачена Er:Glass ласером представљена је у табели 7.7.

Табела 7.7: Масени удели елемената у %, зона 1 и 10 на плочици од месинга озрачене Er:Glass ласером

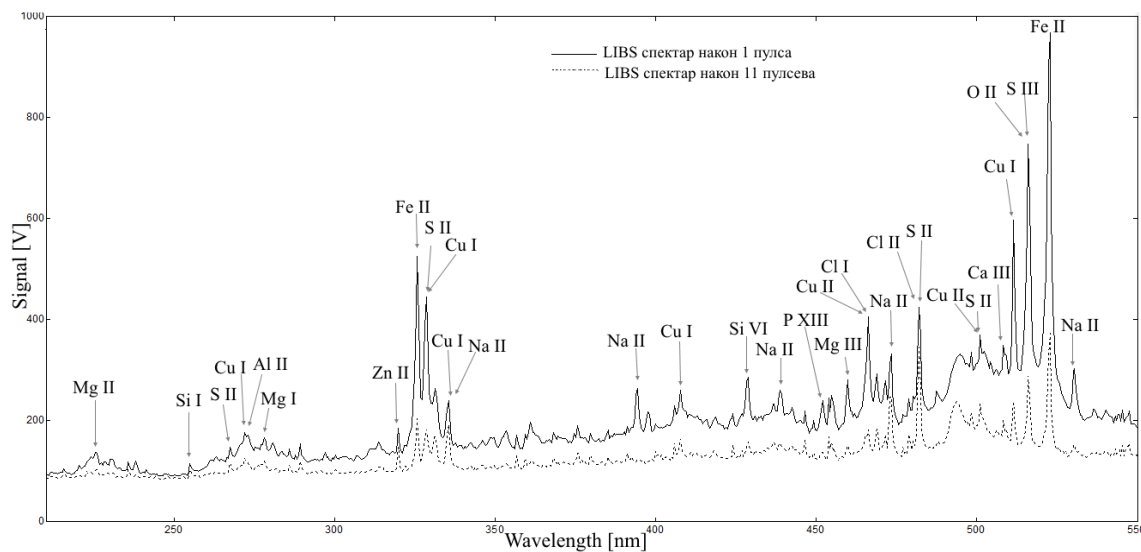
Спектар	O	Na	Cl	P	S	Cu	Zn
Зона 1, $\lambda=1540$ nm, $n=11$, $E=8,1$ mJ							
1, центар зоне						74,24	25,76
2, 90 µm од центра	14,87	3,53		0,42	0,96	55,63	24,59
3, 155 µm од центра	5,66					76,83	17,51
Зона 10, $\lambda=1540$ nm, $n=1$, $E=2,0$ mJ							
1, центар зоне	1,26					75,94	22,8
2, 83 µm од центра	3,7					73,77	22,53
3, 172 µm од центра	16,83		0,27	0,39	1,69	62,78	18,04

У центру зоне (спектар 1) уклоњен је слој нечистоћа као и на периферији зоне (спектар 2). На неочишћеној површини видљиво је присуство оксида P, S, Cu и Zn као и присуство Cl (спектар 3).

EDX анализом је такође показано и да је састав слоја нечистоће на површини метала неравномеран јер се око зона налазе различити оксиди елемената, у различитим комбинацијама и односима.

7.2.1.3 LIBS анализа

LIBS методом спроведена је квалитативна анализа плочице од месинга. LIBS анализа је потврдила присуство елемената откривених EDX анализом. На слици 7.14 дато је поређење спектра добијених након деловања 1 и 11 импулса у зони 1 озрачаваној Er:Glass ласером.



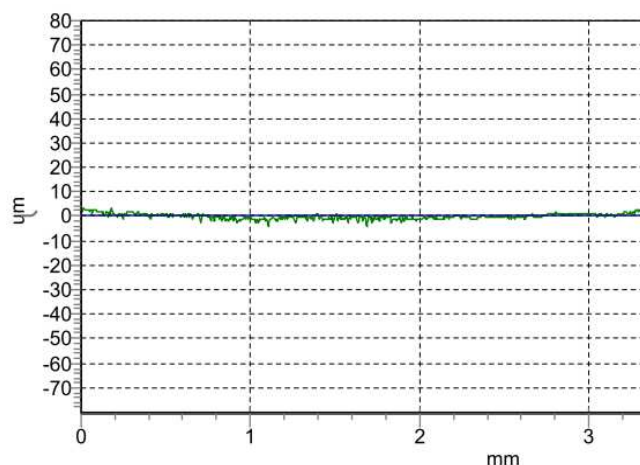
Слика 7.14: Поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зони 1 озраченој Er:Glass ласером на плочици од месинга након деловања 1 и 11 пулсева

Анализа показује да пикови елемената Cu и Zn нису ослабили након деловања 11 импулса. То су пик Zn II на 319,71 nm и пик Cu I на 328,50 nm. Пикови осталих елемената мање више опадају или нестају на спектру који припада озрачавању зоне са 11 импулса. То указује на то да су ови елементи испарили у слоју нечистоћа коме припадају услед деловања ласерског снопа.

Пик 481,96 nm који припада S II је после деловања 11 импулса остао истог интензитета као и при деловању 1 импулса. Ово је случај и са пиком Na II на 473,37 nm. Ови резултати се слажу са резултатима EDX анализе која је показала присуство Na и S у околини зоне 1.

7.2.1.4 Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом

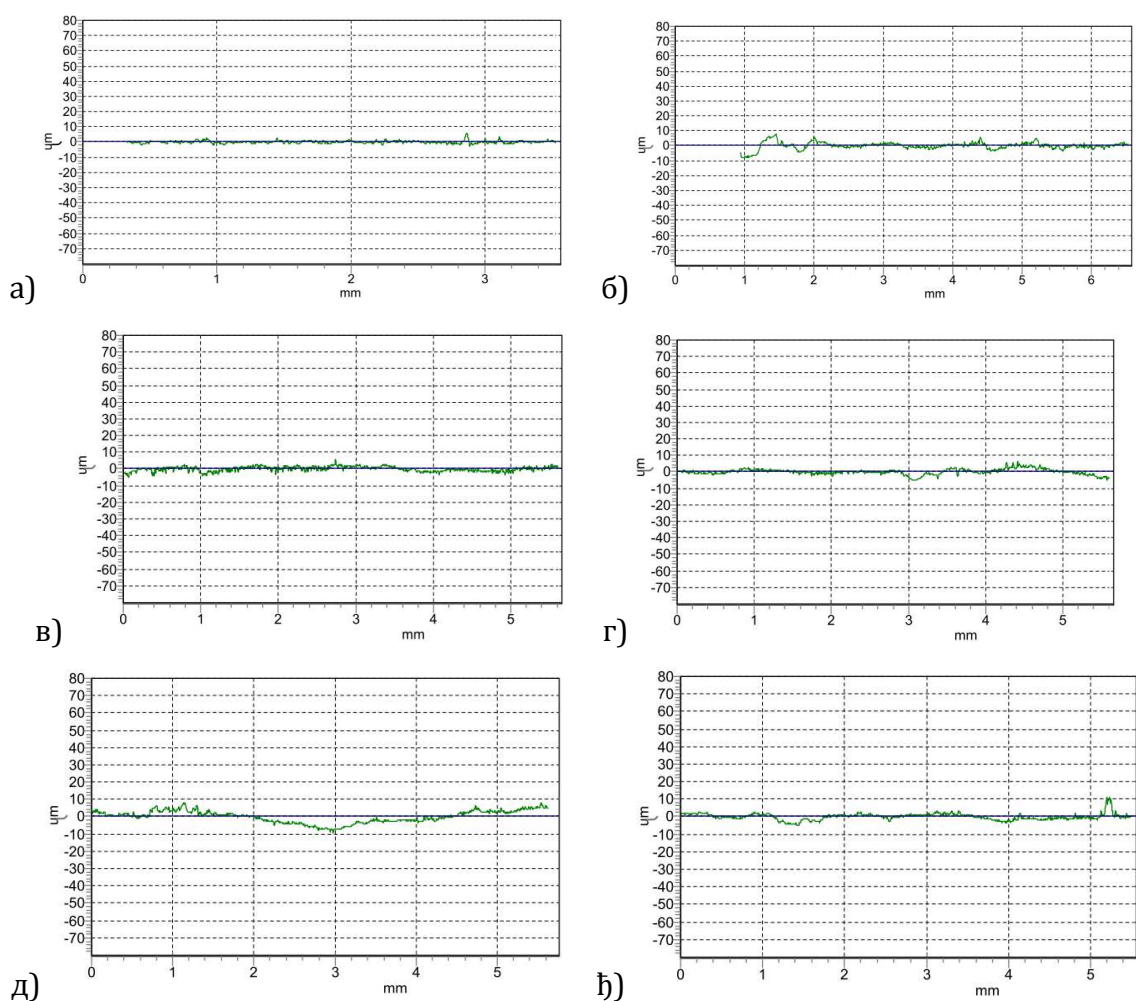
Методом профилометрије испитиване су топографске, односно микрогеометријске промене на површини зона озрачених Nd:YAG I ласером. Ове промене су испитиване одређивањем параметара храпавости: средњег аритметичког одступања профила R_a и средње висине неравнина R_z који дефинишу основне критеријуме храпавости. За мерење је коришћен профилометар описан у поглављу 5.7. Профил неозрачене површине плочице дат је на слици 7.15. Резултати испитивања храпавости на зонама 1, 9, 17, 23, 24 и 25 озраченим Nd:YAG I ласером на узорку плочице од месинга су приказани на слици 7.16. Вредности средњег аритметичког одступања профила R_a и средње висине неравнина R_z на овим зонама дати су у табели 7.8.



Слика 7.15: Профили неозрачене површине на испитиваном узорку плочице од месинга

Са графика се види да је квашење површине пре деловања ласера довело до повећања храпавости површине у односу на површину озрачену истим параметрима ласера без претходног квашења (зоне 1 и 9, слика 7.16).

Квашење површине предмета пре чишћења смањује праг аблације наслага на површини. Ово даје могућност примене мање флуенце и као последице тога смањење термичких и механичких ефеката које изазивају пулсеви ласерског зрачења. Међутим, при процесу чишћења потребно је нанети одговарајућу дебљину слоја течности и деловати одговарајућом флуенцом ласерског снопа. Уколико је слој течности сувише дебео може доћи до кавитације при чему настали мехурићи изазивају висок ударни притисак који може оштетити третирану површину [206].



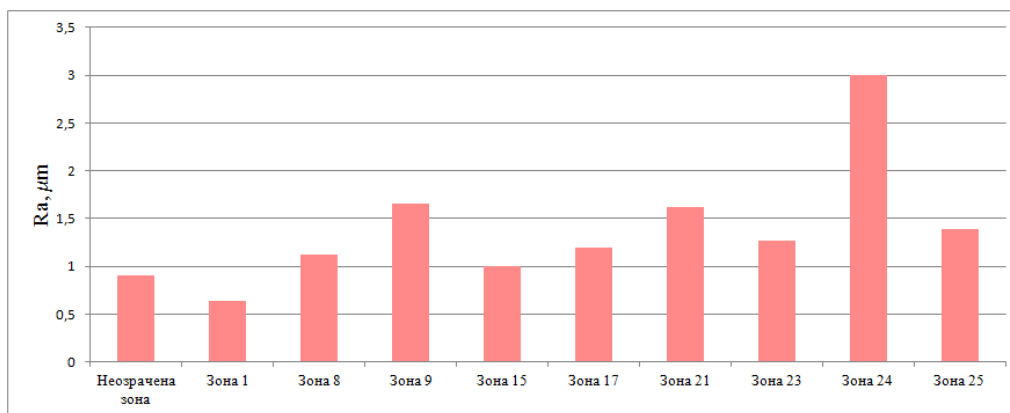
Слика 7.16: Профили зона а) 1, б) 9, в) 17, г) 23, д) 24 и ж) 25 на испитиваном узорку плочице од месинга

Вредности средњег аритметичког одступања профила R_a и средње висине неравнина R_z на зонама озраченим Nd:YAG I ласером на посматраном узорку представљени су у табели 7.8 и на слици 7.17. Поређењем вредности средњег

аритметичког одступања профила R_a за зоне 9 и 1 које су озрачене истим параметрима ласера с разликом што је зона 9 наквашена пре озрачавања, уочава се да је R_a зоне 9 веће од зоне 1 што се може приписати неодговарајућој дебљини слоју воде који је нанесен на површину чиме је проузрокована кавитација.

Табела 7.8: Средња аритметичко одступање профила R_a и средња висина неравнина R_z на зонама озраченим Nd:YAG I ласером на узорку плочице од месинга

Зона	$R_a, \mu\text{m}$	$R_z, \mu\text{m}$
Неозрачена зона	0,905	7,079
Зона 1 , $\lambda=1064 \text{ nm}$, $n=60$, $E=135 \text{ mJ}$	0,643	5,464
Зона 8 , $\lambda=1064 \text{ nm}$, $n=200$, $E=300 \text{ mJ}$	1,127	5,933
Зона 9 , $\lambda=1064 \text{ nm}$, $n=60$, $E=135 \text{ mJ}$	1,652	11,6
Зона 15 , $\lambda=1064 \text{ nm}$, $n=200$, $E=300 \text{ mJ}$, влаж.	1,005	5,059
Зона 17 , $\lambda=1064 \text{ nm}$, $n=200$, $E=800 \text{ mJ}$	1,191	7,706
Зона 18 , $\lambda=1064 \text{ nm}$, $n=200$, $E=300 \text{ mJ}$, влаж.	0,982	5,44
Зона 21 , $\lambda=532 \text{ nm}$, $n=200$, $E=300 \text{ mJ}$	1,62	9,333
Зона 23 , $\lambda=532 \text{ nm}$, $n=200$, $E=300 \text{ mJ}$, влаж.	1,274	8,079
Зона 24 , $\lambda=355 \text{ nm}$, $n=60$, $E=130 \text{ mJ}$	2,999	10,13
Зона 25 , $\lambda=355 \text{ nm}$, $n=200$, $E=130 \text{ mJ}$	1,391	9,67



Слика 7.17: Поређење вредности средњег аритметичког одступања профила R_a неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку плочице од месинга

Међутим ове појаве нема код поређења зона 8 и 15. Зона 15 која је озрачавана истим параметрима ласера као и зона 8 са разликом да је претходно наквашена, има мању вредност R_a профила од зоне 8 што значи да је слој воде умањио термичке и механичке ефекте настале услед деловања ласерског снопа. Слој воде је наносен произвољно без могућности контролисања његове дебљине, те се претпоставља да су ове разлике у

поређењу два пара зона последица тога. Зона 17 која је озрачавана истим параметрима ласерског снопа и условима као и зона 8 само са већом енергијом (800 mJ) има мало већу храпавост површине од зоне 8. Ова разлика је видљива и са снимака добијених SEM анализом (слика 7.3). У оба случаја је уклоњен слој нечистоћа и настала су оштећења на површини подлоге. У зони 17 ова оштећења су већа услед деловања веће енергије.

Зоне 21 и 23 које су озрачаване мањом таласном дужином (532 nm) имају веће вредности Ra у односу на зоне озрачаване под истим условима при таласној дужини од 1064 nm (зоне 8 и 15 респективно). Ово повећање храпавости се може објаснити већом апсорпцијом ласерске светлости мање таласне дужине од стране месинга [207]. И у овом случају као код зона 8 и 15 мања је храпавост на зони 23 која је квашена пре озрачавања, што значи да је слој воде утицао на смањење ефеката деловања ласера. То је видљиво и посмарањем резултата SEM анализе (слика 7.4). Храпавост зона озрачених таласном дужином 355 nm (зоне 24 и 25) су веће од осталих зона. Зона 25 која је квашена пре чишћења има мању храпавост од зоне 24 која је озрачена истим параметрима ласера као и зона 25 али без претходног квашења.

Значајно повећање храпавости површине измерено је при малој флуенци ласера али и при веома великој флуенци. Велика флуенца изазива велику енергију импулса који доводи до аблације материјала, а мала флуенца оставља трагове неодстрањене нечистоће.

7.2.1.5 Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће

Мерење микротврдоће површине пре и после озрачавања ласерским снопом указује на микроструктурне промене које евентуално настају на површини. Микротврдоћа је мерена методом по Vickers-у уређајем описаним у поглављу 5.6. Код мерења микротврдоће неозрачене површине и озрачених зона коришћено је оптерећење 0,49 N. Добијене вредности су средње вредности од по 7 мерења на свакој зони и дате су на слици 7.18 и у табели 7.9. Тврдоћа неозрачене површине износи 110,5 HV. У зонама 8, 9, 15 и 17 тврдоћа

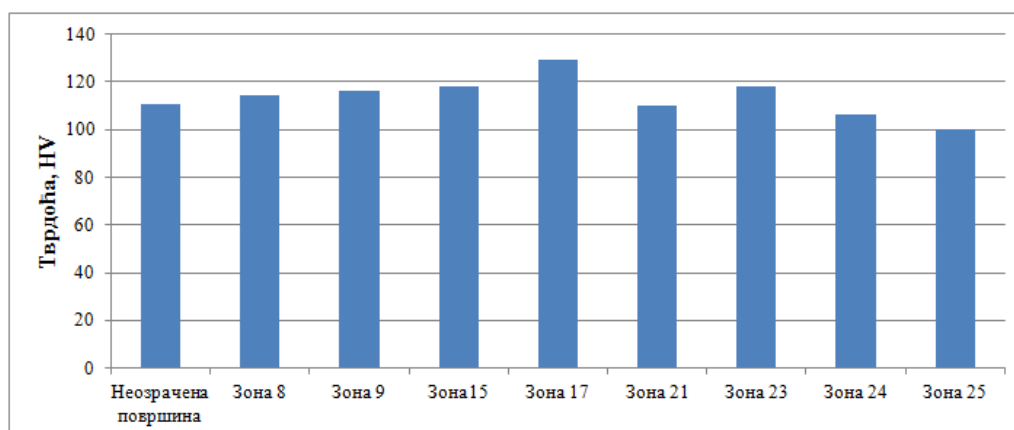
монотono расте у односу на неозрачену површину са повећањем енергије и броја импулса. Промена тврдоће површине може се приписати евентуалним променама које настају у решетки и ласерски изазваном термичком материјала услед деловања ласерског снопа удруженим са променама у кристалној структури [208]. У зони 8 озраченој енергијом 300 mJ и са 200 импулса тврдоћа је повећана за око 3,5% у односу на неозрачену површину. У зони 15 озраченој истим параметрима ласера као код зоне 8 али која је квашена пре озрачавања такође је повећана тврдоћа. Овај пораст је око 6,6% у односу на неозрачену површину и већи је од пораста који је настао у зони 8. Највећи пораст (16,7%) тврдоће настао је у зони 17 која је озрачавана највећом енергијом (800 mJ). Смањењем величине зрна и повећањем густине дислокација микротврдоћа расте [208]. Како се зона састоји од централног дела и периферије у литератури се срећу резултати да се тврдоће у овим двама подзонама разликују, тј. највећа је тврдоћа у центру зоне, она опада са растојањем од центра и најмања је на прелазу између зоне топљења и зоне [209-211]. У зони 9 која је озрачена мањом енергијом и мањим бројем импулса од зоне 8 али је квашена пре озрачавања тврдоћа је повећана за 4,9% у односу на неозрачену зону. То потврђује закључак да је аблација испод наквашене површине била интензивнија. Посматрањем промена тврдоће у зонама насталим деловањем ласерског снопа таласне дужине 532 nm види се да се и у овом случају тврдоћа повећала (зоне 21 и 23, Табела 7.9, Слика 7.18). Ове две зоне озрачаване су истим параметрима ласера са разликом што је зона 23 квашена пре озрачавања. И овде је као у случају зона озрачених таласном дужином 1064 nm већа тврдоћа у зони која је квашена из разлога описаних у том случају. Поређењем зона 15 и 23 које су озрачаване истим параметрима ласера само различитим таласним дужинама види се да су вредности тврдоће у овим зонама приближно једнаке. Код зона озрачених таласном дужином 355 nm (зоне 24 и 25, табела 7.9, слика 7.18) тврдоћа је мања у односу на неозрачену површину. Зона 24 је показивала изразиту хрпавост јер је у овој зони делимично одстрањивање слоја нечистоће. Тврдоћа површине је инверзно пропорционална брзини обраде површине (брзини померања ласерског снопа) и флуенци ласерског снопа (површини

попречног пресека ласерског снопа), где она расте са опадањем брзине померања ласерског снопа и опадањем флуенце [212].

Тврдоћа расте и са порастом броја импулса којима се делује на површину што може бити последица пораста пластичних деформација на површини узорка.

Табела 7.9: Резултати мерења микротврдоће узорка плочице од месинга

Мета	Микроврдоћа по Vickers-у, HV
Неозрачена површина	110,5
Зона 8 , $\lambda=1064$ nm, n= 200, E=300 mJ	114,26
Зона 9 , $\lambda=1064$ nm, n=60, E=135 mJ	116,01
Зона15 , $\lambda=1064$ nm, n=200, E=300 mJ, влаж.	117,84
Зона 17 , $\lambda=1064$ nm, n=200, E=800 mJ	128,98
Зона 21 , $\lambda=532$ nm, n=200, E=300 mJ	110,3
Зона 23 , $\lambda=532$ nm, n=200, E=300 mJ, влаж.	118,14
Зона 24 , $\lambda=355$ nm, n=60, E=130 mJ	106,3
Зона 25 , $\lambda=355$ nm, n=200, E=130 mJ	100,25



Слика 7.18: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку плочице од месинга

7.2.1.6 Нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером у узорку плочице од месинга

Симулација ширења топлоте настале услед деловања ласера на плочици од месинга изведена је помоћу COMSOL Multiphysics софтверског пакета. Моделовање је спроведено са циљем да се помоћу модела дође до сазнања о расподели температуре око зоне деловања ласерског снопа и о максималним температурама које се при томе достижу на основу чега би се могле

предвидети евентуалне промене које могу настати у датим условима. На тај начин се грубо могу одредити оптимални параметри за безбедан рад ласера на датом материјалу.

Ваљаност модела испитина је упоређивањем добијених резултата са резултатима мерења температуре на узорку методом термографије, одакле се на основу усклађености резултата долази до закључка о евентуалним корекцијама које треба унети у модел како би се он ефикасно употребљавао у даљим испитивањима и раду. Дobar модел који даје резултате који су упоредиви са експерименталним ствара могућност ефикаснијег управљања процеса чишћења предмета културне баштине на реалним артефактима јер експериментално одређивање оптималних параметара за процес чишћења захтева доста времена и новца, док се коришћењем модела брже и јефтиније може одредити опсег у коме се налазе оптималне вредности процеса чишћења.

У симулацији је коришћена метода коначних елемената (енг. FEM) и модул Heat Transfer in Solid, тј. модул за транспорт топлоте у чврстим телима. Овај модул описује размену топлоте кондукцијом и у њему су унапред дефинисане одговарајуће једначине.

Обликован је 3D модел просторне расподеле температуре који се заснива на прорачуну загревања површине четвртасте плочице од месинга димензија 7,5x3x0,05 cm наносекундним ласерским снопом и анализи промене температуре у материјалу.

Особине материјала које су коришћене у моделу обухватају коефицијент апсорпције, рефлективност, специфични топлотни капацитет, коефицијент топлотне проводљивости и густину за таласну дужину ласерског зрачења у инфрацрвеној области (1064 nm). Искоришћени су подаци програмског пакета Comsol (са корекцијама које су се односиле само на рефлективност површине узорака, базиране на описима узорака у експерименту) за месинг легуру C2600 који су представљени у табели 7.10.

Мрежа коначних елемената је довољно фина (састоји се од 8945 тетраедарских елемената и 320 ивичних елемената) да се разложи поље температуре и величина ласерског спота. Сматра се да се део ласерског снопа

који се рефлектује са површине, не враћа назад на површину. Моделован ласерски снап је просторног облика Гаусове криве стандардне девијације.

Табела 7.10: Особине материјала плочице од месинга, коришћене у симулацији

Особине	месинг С2600
Густина, ρ , kg/m ³	8530
Коефицијент топлотне проводљивости, K, W/mK	121,2
Специфични топлотни капацитет, C_p , J/kgK	377,1
Температура топљења, °C	916
Рефлексиност	0,89

Сматра се да до површине стигне између 10-20% укупне енергије [213].

Параметри ласера који су коришћени у симулацији представљени су у табели 7.11.

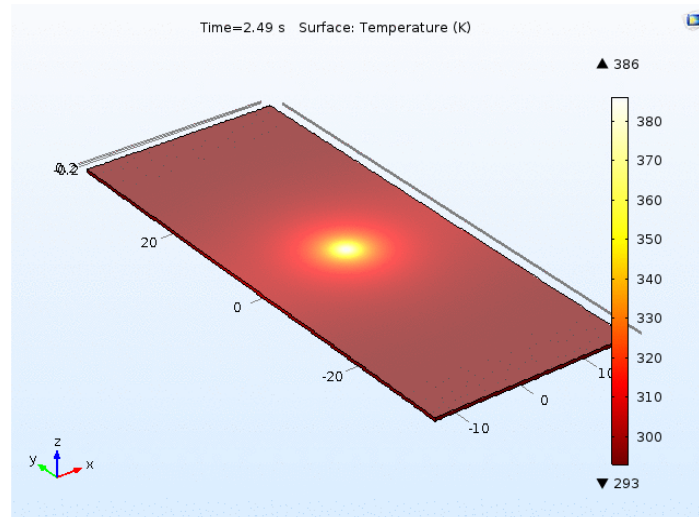
Табела 7.11: Параметри ласера коришћени у симулацији ширења топлоте на плочици од месинга

Таласна дужина (λ), nm	Енергија ласерског снопа (E), mJ	Репетиција, Hz	Време озрачавања, t, s	Трајање пулса, ns
1064	750	15	3	8

Симулација је изведена 3D моделом просторне расподеле температуре. Резултати су представљени на слици 7.19.

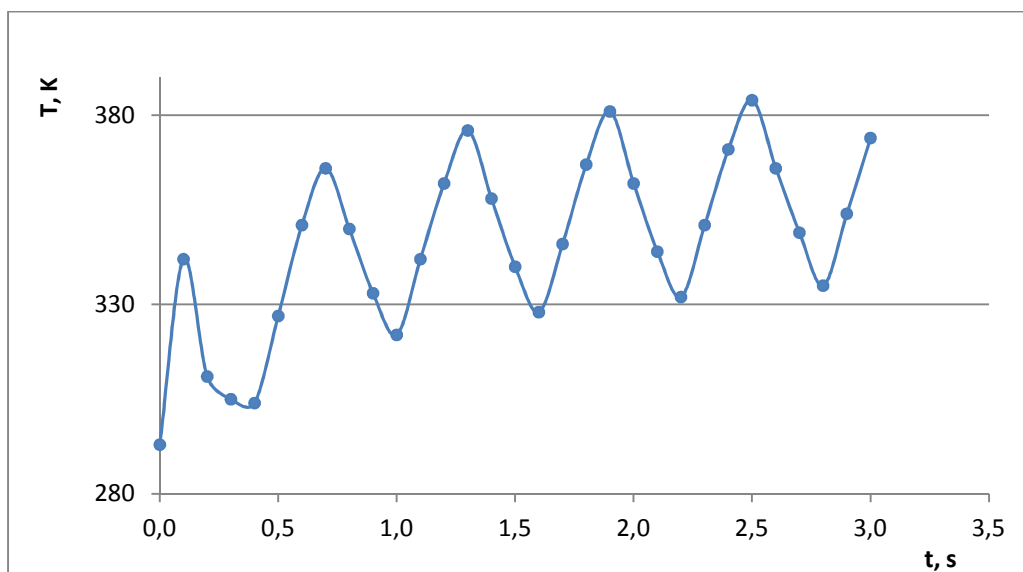
Према моделу максимална температура која се постиже деловањем датог ласерског снопа на плочицу од месинга је 386K. Топлота се равномерно шири од центра мете ка периферији.

Промена температуре у току озрачавања у тачки у којој се достиже максимална температура представљена је на слици 7.20. Температура постепено расте до максималне вредности. Са сваким импулсом она нагло порасте и након њега нагло опадне да би са следећим импулсом достигла још већу вредност.



Слика 7.19: Узорак месингане плочице: приказ расподеле етмпературе на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре

Ради поједностављења процеса моделовања који би у супротном захтевао много више времена и много већи капацитет рачунара, оптимизација процеса је рађена са апроксимацијом да је постојао 1 импулс у трајању од 3 s са средњом снагом ласера. То је један правоугаони импулс, просторног облика Гаусове криве а временски један импулс трајања 3 s и снаге 750 mJ/(1/15 Hz). Оваква симулација је захтевала мање меморије, мање времена а резултати се у великој мери слажу са симулацијом која би користила више правоугаоних импулса трајања 8 ns и периоде 1/15 s.



Слика 7.20: Временска крива добијена нумеричким слимулацијама на узорку месингане плочице

7.2.1.7 Термографско одређивање зоне ширења топлоте индиковане ласером

Просторна и временска расподела температуре на површини плочице од месинга добијена је термографским снимањем површине плочице током њеног озрачавања ласерским снопом Nd:YAG I ласера таласне дужине $\lambda=1064$ nm. У процесу чишћења артефаката познавање просторне и временске расподеле температуре процеса је од великог значаја ради праћења интеракције ласерског снопа са материјалом и спречавања евентуалних нежељених последица уколико се достигну критичне температуре које доводе до промена на површини материјала.

Термографирање је вршено при атмосферским условима на температури 20°C без значајних варијација током експеримента инфрацрвеном камером E40, FLIR Systems, чије су техничке карактеристике описане у поглављу 5.10. Експериментална поставка је приказана на слици 7.21. Инфрацрвена камера је била постављена испред узорка тако да снима промене температуре на оној површини узорка на коју долази снап ласера.

Приликом снимања параметри камере су подешени ручно: удаљеност од предмета 1 m, емисивност 0,98, атмосферска температура 23°C, рефлектована температура 22°C, релативна влажност 50%, трансмисивност 1.

Појава ширења топлоте је снимана са стране деловања ласера (предња страна узорка) као појединачни снимак (single shot) и као филмски запис са фреквенцијом од 30 снимака у секунди.

За обраду термограма и приказивање резултата коришћен је софтвер FLIR ResearchIR. Слике и дијаграми из програма ResearchIR извезени су графички као CSV фајлови. За повезивање вредности температуре у простору који се посматра и боја коришћена је "ironbow" палета боја. Како би се пратило ширење топлоте у узорку коришћени су алати cursor и temporal plot.

Експериментална поставка није омогућавала синхронизовани рад ласера и камере који би дао прецизно временско праћење појаве интеракције и ширења топлоте. Постојећа поставка омогућава анализу појава у односу на

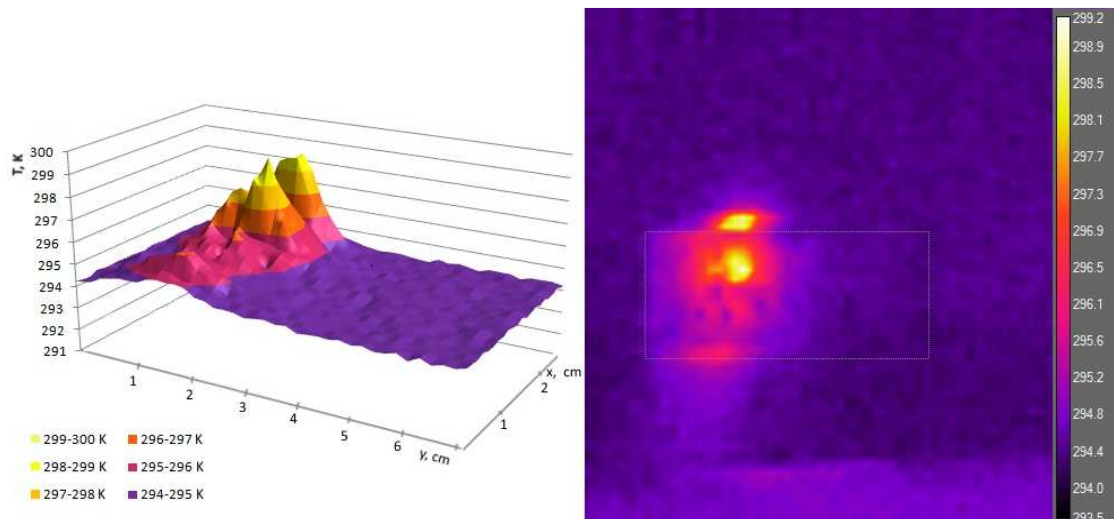
време које показује камера у тренутку првог ласерског импулса, снимак који је узет у тренутку укључења ласера.



Слика 7.21: Експериментална поставка термографског испитивања на узорку озрачаваном ласером у Централном институту за конзервацију у Београду

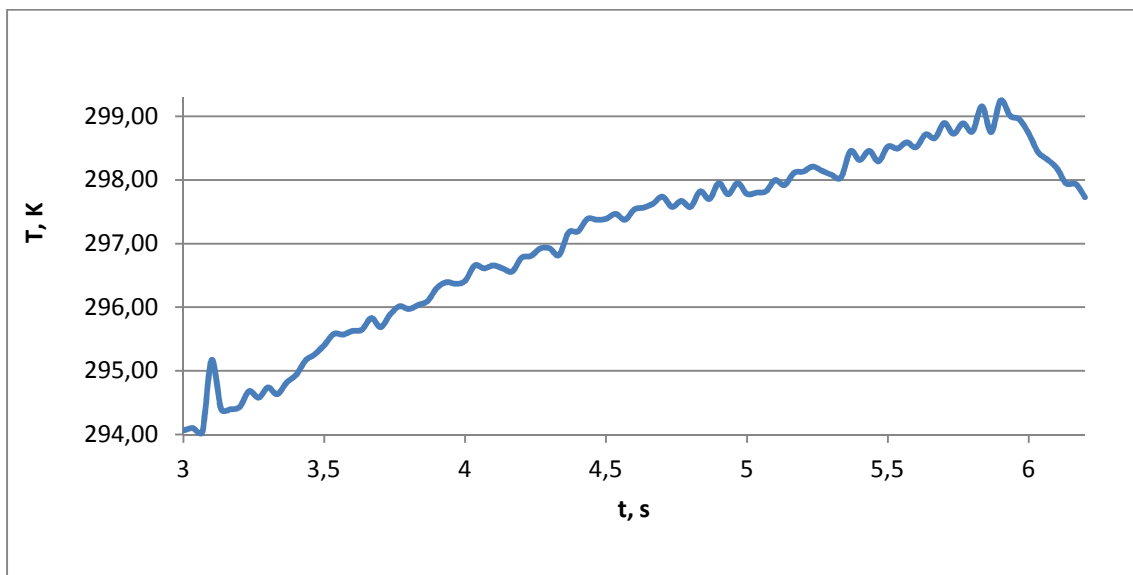
Температура која се развија у ласерској плазми током процеса аблације је реда величине неколико хиљада степени и не може да се сними са расположивом опремом. Имајући у виду да је термографија коришћена са циљем да се одреди температура на основном материјалу узорка који се ласерски чисти, а не на слоју који се одстрањује, недостатак синхронизације није утицао на одређивање максималних температура на узорку и на зони ширења. Одређивање максималне температуре је од битног значаја за предикцију механичких, морфолошких и хемијских промена које могу настати због високе температуре која се развија на слоју који се чисти.

Плоча од месинга која на површини местимично има делова са корозијом, има високи коефицијент апсорпције ласерског зрачења. Када је коришћено ласерско зрачење таласне дужине $\lambda=1064 \text{ nm}$, $E=750 \text{ mJ}$, $f=15 \text{ Hz}$, и времена деловања 3 s , регистрована је максимална температура $299,2 \text{ K}$. Просторна расподела температуре на плочици месинга у тренутку достизања максималне температуре представљена је графички и снимком на слици 7.22. Са слике се види да температура равномерно опада од центра зоне ка периферији са $299,2 \text{ K}$ на $294,8 \text{ K}$ у пречнику од око 3 cm око центра зоне. Месинг има добру топлотну проводљивост те је код њега за 3 s температура у центру зоне порасла само за око 25 степени Келвина.



Слика 7.22: Узорак месингане плочице: а) графички приказ и б) снимак термовизијском камером расподеле температуре на узорку у тренутку постизања максималне температуре

Временска расподела температуре током озрачавања добијена је обрадом снимака у софтверу FLIR ResearchIR помоћу алатке Temporal plot. Ова расподела у тачки у којој се постиже максимална температура представљена је на слици 7.23. Температура се постепено повећава са сваком импулсом до максималне вредности од 299,2 К.




Слика 7.23: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку месингане плочице

У односу на нумеричке симулације достигнута максимална температура је нижа за око 22,5 %. Ова разлика је последица одабраних коефицијената и споредних ефеката које је потребно узети у обзир у симулацији.

Одступање резултата модела од резултата добијених експериментом са термовизијском камером, могло је настати из више разлога:

- 1) У највећој мери на одступања утиче непознавање тачне вредности коефицијента рефлексије површине, односно абсорпције, већ је та вредност бирана таблично само на основу материјала, а не и на основу обраде површине узорка, који може имати велики утицај, као и присутност нечистоћа и нехомогеност на самој површини.
- 2) Губици расејања ласераког снопа на плазми формираној услед аблације узети су произвољно према подацима из литературе. За утврђивање ових губитака била би неопходна сложена експериментална мерења уз напредније математичко и теоријско моделовање.
- 3) Поједине константе материјала месинга нису биле егзактно познате, него су узете према литератури.
- 4) Могуће је да је требало више да се урачуна предаја топлоте амбијенту.

7.2.1.8 Одређивање прага оштећења

Праг оштећења за плочицу од месинга одређен је на основу резултата ОМ и SEM анализе. За праг оштећења је сматрано да је то вредност флуенце испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати шематски су представљени у табелама 7.11-7.15. у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на чишћење „Недовољно“ и „Задовољавајуће“ и на оштећења настала на месингу. Ознака у облику капљице „“ односи се на ефекте који се постижу на површини која је квашена пре озрачавања. Ознака у облику упитника „?“ односи се на комбинације параметара ласера које нису испитане у оквиру дисертације за њих се не може донети закључак о ефектима који би настали услед деловања ласера.

Према добијеним резултатима за деловање Nd:YAG I ласером таласном дужином 1064 nm (табела 7.12) праг аблације на површини која није квашена пре озрачавања је у опсегу флуенци 1,02-1,5 J/cm² у зависности од броја примењених импулса.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 7.12: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Nd:YAG I ласером, таласном дужином 1064 nm

Nd:YAG I $\lambda=1064\text{ nm}$, $t_i = 8\text{ ns}$		Број импулса		
		60	120	200
Флуенца, J/cm ²	0,69	Недовољно	?	?
		♣ Скоро потпуно уклоњене нечистоће	♣ Задовољавајуће чишћење	♣ Задовољавајуће чишћење
	1,02	Задовољавајуће	Задовољавајуће	Оштећења месинга
		♣ Оштећења месинга	♣ Оштећења месинга	♣ Оштећења месинга
	1,5	Задовољавајуће	Топљење месинга	Топљење месинга
		♣ Оштећења месинга	♣ Оштећења месинга	♣ Оштећења месинга
	3,6	Оштећења месинга	Топљење месинга	Топљење месинга
4,06	Оштећења месинга	Топљење месинга	Топљење месинга	

Приликом квашења површине вредности прага оштећења се померају на мање вредности и за испитиване параметре износе 0,7-1,02 J/cm² у зависности од броја импулса. Овај опсег вероватно може бити и шири са мањим бројем импулса од 60 (табела 7.12).

Приликом деловања Nd:YAG II ласером код кога је дужина импулса била већа (80 ns) вредности прага оштећења обухватају нижи опсег (табела 7.13).

Табела 7.13: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064\text{ nm}$, $t_i = 80\text{ ns}$		Број импулса		
		10	20	50
Флуенца, J/cm ²	0,7	?	Топљење месинга	
	1,2	Оштећења месинга		
	1,4	Оштећења месинга	Топљење месинга, кратери	Топљење месинга, кратери
	2,8	?	Топљење месинга, кратери	Топљење месинга, кратери

Код деловања таласном дужином 532 nm и са 60 импулса овај праг је још нижи јер је при деловању флуенцом 1,5 J/cm² значајно оштећена површина месинга (табела 7.14).

Код деловања таласном дужином 355 nm и 60 импулса чак и са малим флуенцама од 0,69 J/cm² долази до оштећења основног материјала, те је за ове таласне дужине потребна мања флуенца или мањи број импулса.

Табела 7.14: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Nd:YAG I ласером, таласном дужином 532 nm

Nd:YAG I $\lambda=532\text{ nm}$, $t_i = 8\text{ ns}$		Број импулса	
		60	200
Флуенца, J/cm^2	1,5	Оштећење месинга	Топљење месинга

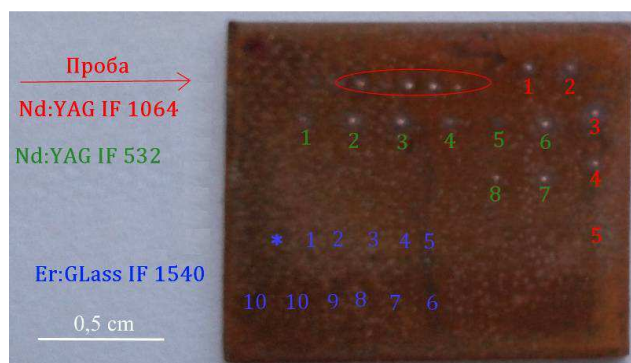
Приликом деловања Er:Glass ласера при таласној дужини од 1540 nm и при деловању 1 импулса при најнижој употребљеној флуенци 6,4 J/cm^2 (зона 10, слика 7.8) оштећена је површина месинга што указује да је за ову таласну дужину праг оштећења много нижи од вредности које су коришћене у испитивањима у оквиру дисертације (табела 7.15).

Табела 7.15: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Er:Glass ласером

Er:Glass, $\lambda=1540\text{ nm}$, $t_i = 50\text{ ns}$		Број импулса				
		1	3	5	8	11
Флуенца, J/cm^2	1,6	Почетак топљења				
	3,7	Оштећења и почетак топљења				
	4,4	Оштећења и почетак топљења				
	5,3	Топљење месинга				
	6,4	Топљење и настанак кратера				

7.2.2 Бакарна плочица

Плочица је од чистог бакра. Димензије плочице су 16,5 mm x 13,5 mm x 1 mm (слика 7.24). Плочица је стајала 15 дана у раствору NaCl. Примећен је неравномерни таман слој на површини који је на појединим деловима био и зелене боје. Плочица је чишћена Nd:YAG II ласером и Er:Glass ласером. При испитивањима мењани су енергија ласерског снопа и број импулса/време озрачавања.



Слика 7.24: Испитивани узорак плочице од бакра

Узорак је озрачаван некомерцијалним Nd:YAG II ласером и Er:Glass ласером. При озрачавању Nd:YAG ласером коришћене су примарна таласна дужина $\lambda=1064$ nm и други ($\lambda=532$ nm) хармоник ласера. Таласна дужина Er:Glass ласера је $\lambda=1540$ nm. Експериментални услови озрачавања представљени су у табели 7.16.

Табела 7.16: Експериментални услови озрачавања узорка бакарне плочице Nd:YAG II и Er:Glass ласером

	Бр. мете	Е, mJ	Број импулса
Nd:YAG II 1064nm, трајања импулса 80ns	1	10	20
	2	10	50
	3	10	100
	4	5	20
	5	2	10
Nd:YAG II 532nm, трајања импулса 80ns	1	10	10
	2	10	20
	3	10	40
	4	10	5
	5	10	1
	6	8,0	20
	7	6,0- 6,2	20
	8	2,0	20
Er:Glass ласер, 1540 nm, трајања импулса 50ns	1	8,1	1-10
	2	8,1	8
	3	8,1	5
	4	8,1	3
	5	8,1	1
	6	6,65	1
	7	6,35	1
	8	5,6	1
	9	4,7	1
	10	2,0	1

Сва озрачавања су спроведена на атмосферским условима на притиску 1013 mbar, температури 293 K стандардној релативној влажности ваздуха.

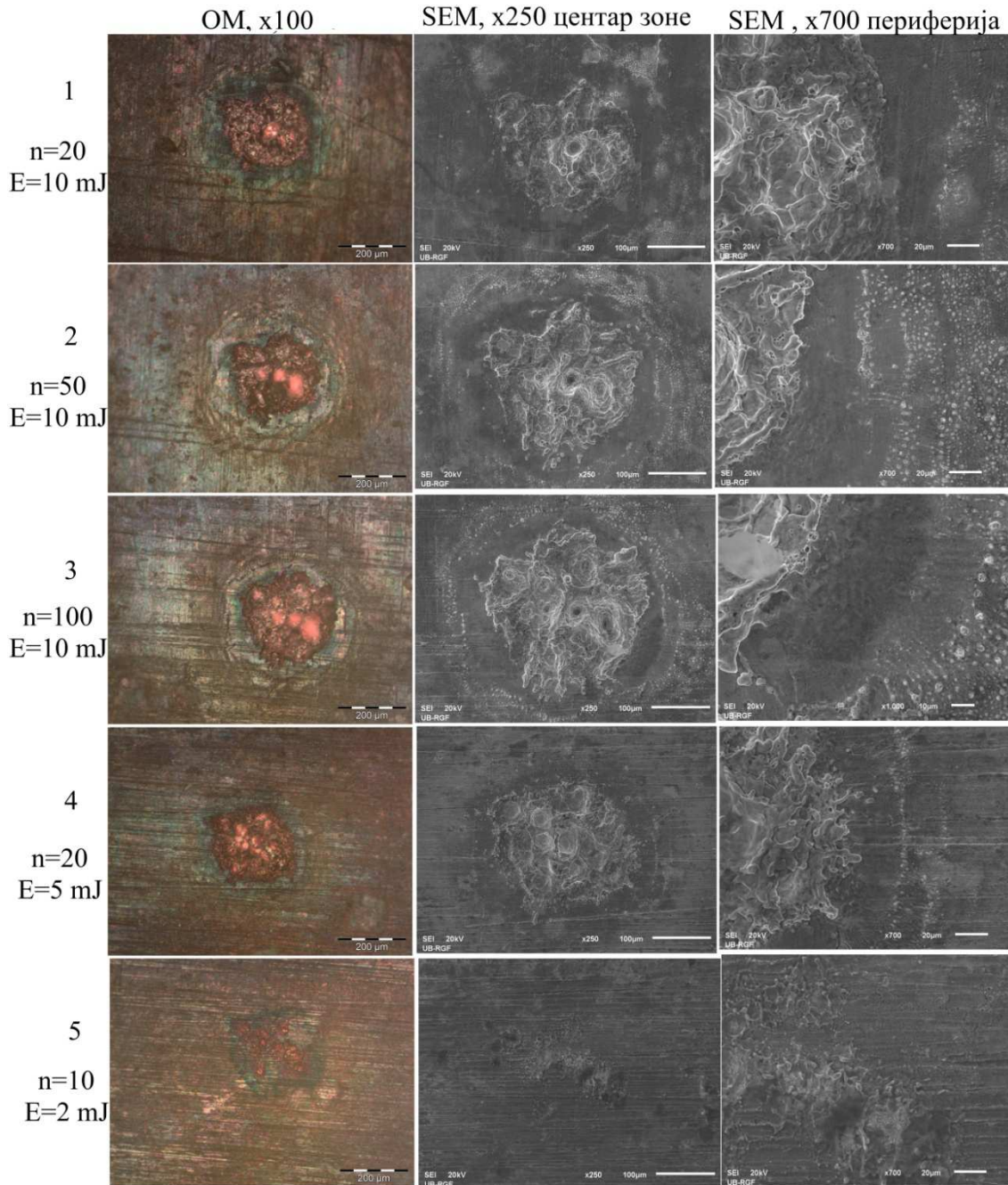
7.2.2.1 OM и SEM анализа

На слици 7.25 представљени су резултати оптичке и SEM анализе зона насталих деловањем Nd:YAG II ласера таласном дужином 1064 nm на узорак бакарне плочице. Све зоне које су настале имају диференциран централни и периферни део. Са опадањем енергије пречник зона опада. На свакој зони се види промена боје од црвенкасто браон која је карактеристична за оксид бакра до сјајне црвенкасто-пикн боје која се у прстеновима од центра ка периферији прелива у златно-зелену и жуто-браон. Зона 1 озрачавана енергијом 10 mJ са 20 импулса је пречника око 500 μm . У центру зоне је настао кратер пречника око 25 μm . У централном делу зоне око кратера види се да је материјал истопљен и поново очврсноу образујући неправилне облике. Промена боја може бити последица микроструктурних промена површине услед деловања ласерског снопа. Боја централног дела је сјајна црвенкаста што је карактеристично за чист бакар [214-218]. У реакцији са кисеоником настају оксиди и друга једињења бакра који се разликују у боји. Cu_2O је жуте, жуто-наранџасте или црвенкасте боје, CuO таман, црн, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ плаво зелен [214,218].

Код деловања енергијама од 5 и 10 mJ видљиво је образовање таласстих прстенова око ивице зоне. Ово може указивати на то да процес аблације настаје макроскопским механичким процесом до кога долази услед присуства облака плазме а не директном интеракцијом ласерског снопа са површином [218]. Са порастом броја импулса ови прстенови су јаснији и изразитији, мада се укупан пречник мете мало мења (зоне 2 и 3, слика 7.25). Деловањем мање енергије (зона 4, слика 7.25) такође је истопљена површина материјала у центру зоне, али нема формирања дубоког кратера. Талассти прстенови су знатно слабији. У зони 5 при деловању енергије 2 mJ (флуенца 2,8 J/cm²) и 10 импулса ових прстенова уопште нема. Долази до промене боје површине зоне јер долази и до благог површинског топљења централног дела зоне. Зона је пречника око 300 μm .

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

При деловању таласном дужином 532 nm настале зоне разликују се од зона насталих деловањем снопа таласне дужине 1064 nm. Код ових зона нема формирања таласних прстенова.

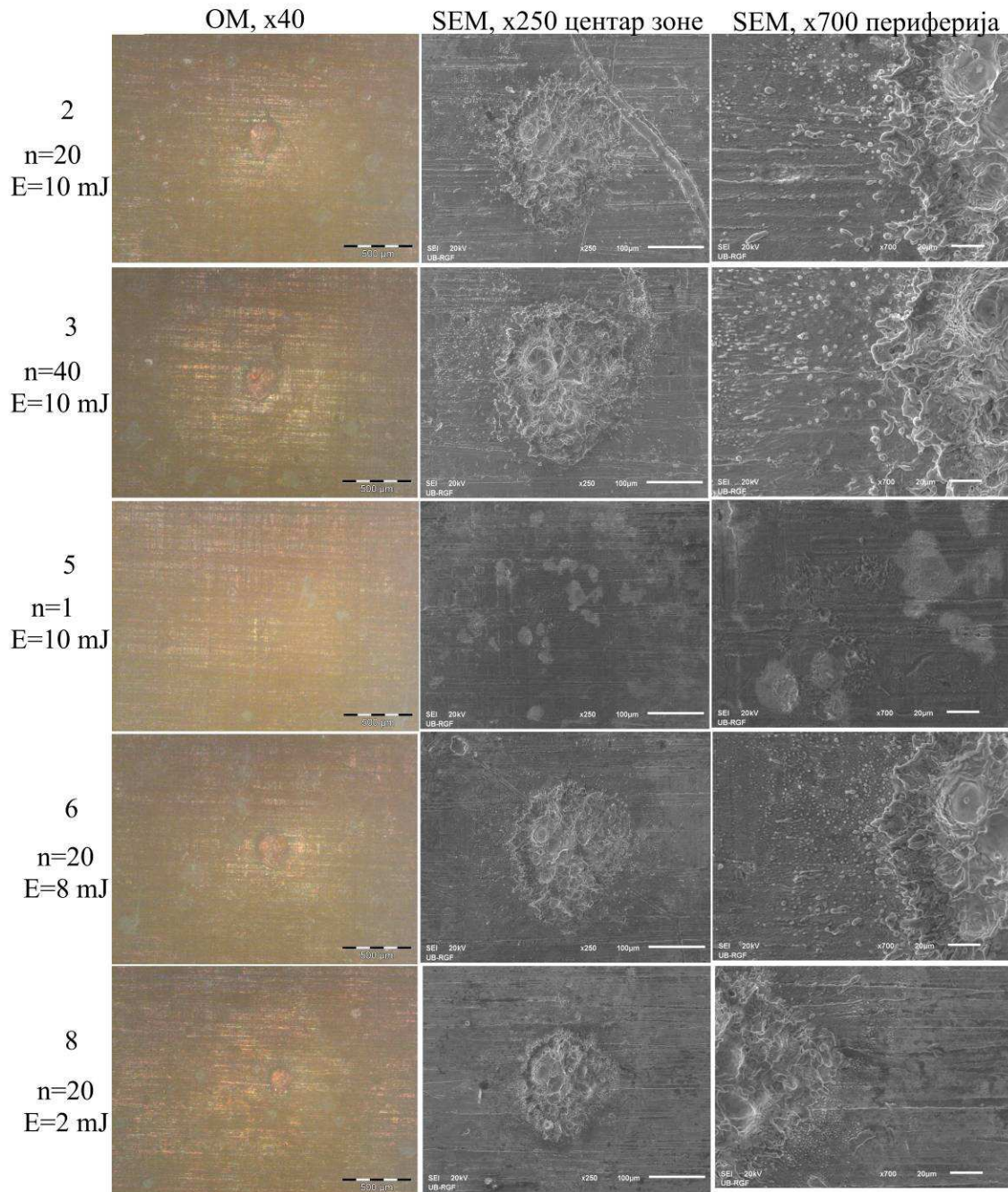


Слика 7.25: ОМ и SEM снимци зона на узорку бакарне плочице након озрачавања Nd:YAG II ласером $\lambda=1064$ nm; 100, 250 и 700 пута увећање у центру и на периферији зоне

Промене боје око зона су незнатне иако је дошло до микроструктурних промена на појединим зонама у виду тољења површине. Деловањем

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

енергијом 10 mJ (флуенца 5,1 J/cm²) и једним импулсом долази до незнатних промена на површини зоне (зона 5, слика 7.26). Повећавањем броја импулса (зоне 2 и 3, слика 7.26) централни део зоне се топи и поново очвршћава уз таложење избачених честица.



Слика 7.26: ОМ и SEM снимци зона на узорку бакарне плочице након озрачавања Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm; 40, 250 и 700 пута увећање у центру и на периферији зоне

Настали облици указују да је механизам интеракције снопа са површином-спалација. Пречник зона је око 500 μm . Смањењем енергије ласерског снопа (зоне 6 и 8, слика 7.26) у зони 8 озраченој енергијом 2 mJ, види само топљење површине а не и распрскавање материјала.

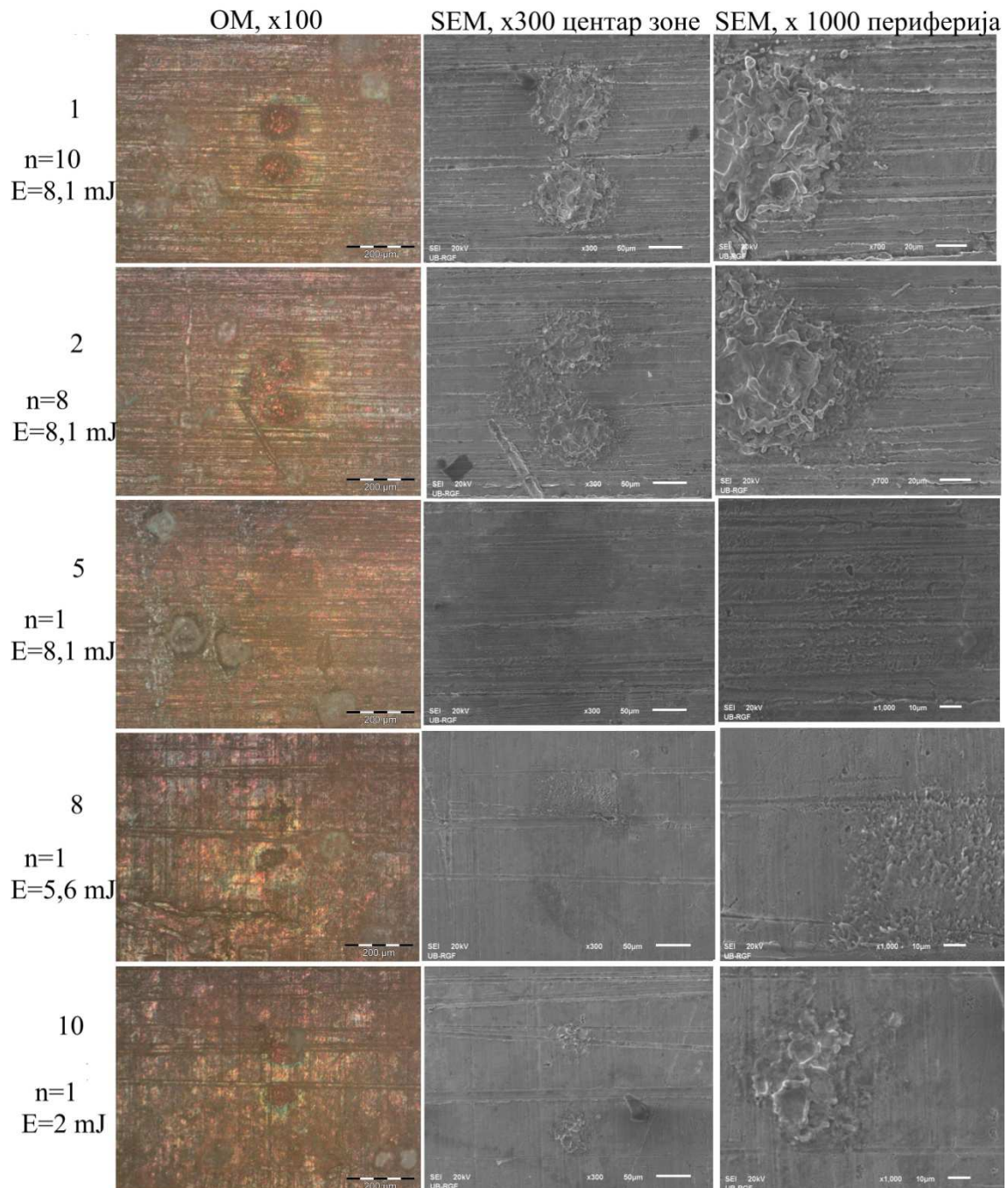
Када се упореде зоне које су озрачаване истим параметрима ласера али различитим таласним дужинама: зона 1 озрачена таласном дужином 1064 nm (слика 7.25) и зона 2 озрачена таласном дужином 532 nm (слика 7.26), види се да је деловање таласном дужином 1064 nm интензивније. Ово на први поглед није логично јер је већа апсорптивност бакра за таласну дужину 532 nm. Међутим, коефицијент површинског слоја, који је мешавина оксида и нечистоће, боље абсорбује веће таласне дужине, што доприноси већег загревања површине метала и његово топљење у моменту када очишћени метал абсорбује зрачење са $\lambda=532\text{ nm}$.

Зоне озрачене Er:стакло ласером (слика 7.27) имају облик зрна кафе због рада ласера у трансверзалном моду TEM₀₁.

При енергији од 8,1 mJ и деловању 10 импулса долази до локалног топљења површине метала и поновног очвршћавања. Настали облици као да су последица “експлозије” што се може приписати избацавању јонизованог материјала или ударном ефекту који је изазаван брзим ширењем плазме. Зона је укупног пречника око 300 μm . У концентричним круговима око спотова види се промена боје површине што значи да је и овде присутна оксидација површине услед повишене температуре. Такође као и у претходним случајевима боја се мења и због микроструктурних промена на површини материјала. Са смањењем броја импулса (зоне 2 и 5, слика 7.27.) не долази до смањивања пречника мете већ је само ефекат топљења површине мањи. Тако да при деловању 1 импулса (зона 5) долази само до благог топљења оксидног слоја. Деловањем мањих енергија (зоне 8 и 10, слика 7.27) настају спотови мањег пречника него при деловању веће енергије, види се да је загревање површине био локално. Површина материјала је истопљена. Чак и при деловању енергије од 2,0 mJ (флуенца 2,8 J/cm²) у зони 10 дошло је до топљења површине.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

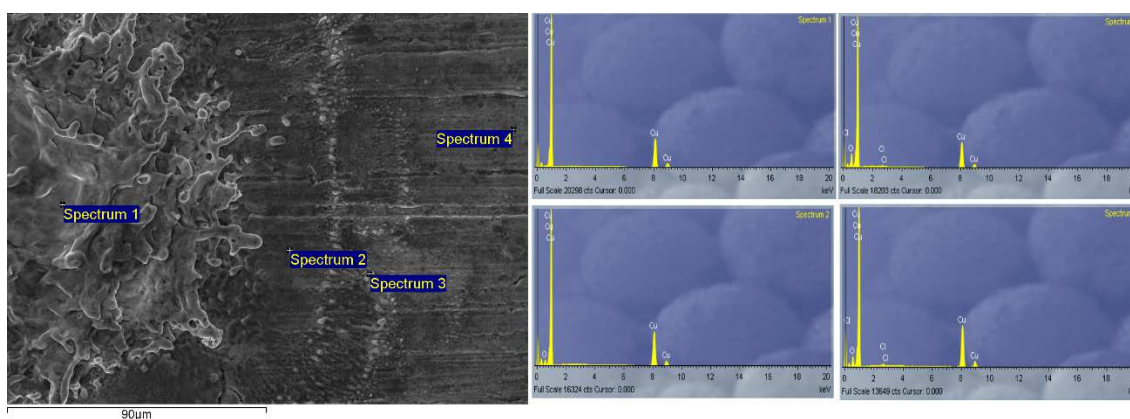
Када се ове зоне упореде са зонама насталим деловањем Nd:YAG II ласера таласне дужине 532 које су озрачаване сличним параметрима ласера (зоне 1 и 5, слика 7.26) види се да су ефекти деловања ова два ласера слични, готово исти.



Слика 7.27: ОМ и SEM снимци зона на узорку бакарне плочице након озрачавања Ег:стакло ласером; 100, 300, 700 и 1000 пута увећање у центру и на периферији зоне

7.2.2.2 Испитивање микрохемијских промена EDX анализом

EDX анализом утврђене су микрохемијске промене на зонама третираним ласерима. EDX анализа зоне 4 која је третирана Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, енергијом 5 mJ и са 20 импулса представљена је на слици 7.28. Истопљени материјал у централном делу зоне је чист бакар (спектар 1). На периферији зоне присутни су оксиди бакара (спектар 2) и једињења бакара са хлором (спектри 3 и 4). Поређењем ових резултата са сликом добијеном оптичком микроскопијом у овој зони (зона 4, слика 7.25.) и боја корозионих продуката бакара [22,214] закључује се да црвенкаста боја прстена са тамним преливима на ивици центра зоне може бити последица присуства бакар (I) оксида Cu_2O и бакар (II) оксида CuO . Исто тако закључује се да зелена боја прстена око зоне у коме се налазе посматрани спектри 3 и 4, може припадати бакар (II) хлорид хидроксиду $Cu_2Cl(OH)_3$ или сива бакар(I) хлориду $CuCl$.



Слика 7.28: EDX анализа, зона 4 на бакарној плочици озрачена Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, n=20, E=5 mJ

Табела 7.17: Масени удели елемената у %, зона 4 на бакарној плочици озрачене Nd:YAG II ласером таласном дужином 1064 nm, n=20, E=5 mJ

Спектар	O	Cl	Cu
1, центар зоне			100
2, 80 μm од центра зоне	5,19		94,81
3, 100 μm од центра зоне	14,15	0,89	84,96
4, 155 μm од центра зоне	7,78	0,67	91,55

Посматрајући зоне озрачене Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm, резултати EDX анализе у зони 5 су показали да су примењени параметри

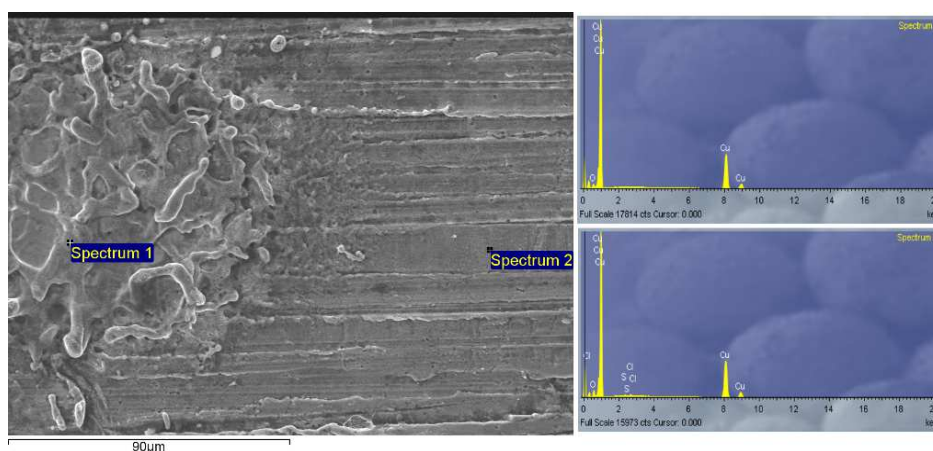
били недовољни за уклањање површинског слоја корозионих продуката. У овој зони нема ни обојених прстенова који се јављају у другим зонама. Међутим видљиво је благо топљење површине и пораст садржаја бакра у центру зоне (спектар 2, табела 7.18) у односу на периферију где се види присуство О, Cl, и К (спектар 1).

Табела 7.18: Масени удели елемената у %, зоне 5 и 6 на бакарној плочици озрачене Nd:YAG II ласером таласном дужином 532 nm

Спектар	О	Cl	К	Сu
Зона 5, n=1, E=10 mJ				
1	15,19	2,16	0,34	82,32
2	6,77	0,77		92,46
Зона 6, n=20, E=8 mJ				
1				100
2	6,6	0,62		92,77
3	2,42	0,4		97,18

EDX анализом у зони 6 показано је да је у центру зоне дошло до уклањања корозионих продуката и да је истопљени материјала по саставу чист бакар (спектар 1, табела 7.18). Спектри 2 и 3 снимљени на периферији зоне показују да су на овим деловима присутни оксиди и хлориди бакра. ОМ снимак зоне 6 (зона 6, слика 7.26) показује да је и овде на периферији на површинама где су снимљени спектри 2 и 3 има промене боје површине.

EDX анализа на зонама 1 и 8 озраченим Er:Glass ласером представљена је на слици 7.29 и у табели 7.19.



Слика 7.29: EDX анализа, зона 1 на бакарној плочици озрачена Er:Glass ласером, n=10, E=8,1 mJ

Табела 7.19: Масени удели елемената у %, зоне 1 и 8 на бакарној плочици озрачене Er:Glass ласером

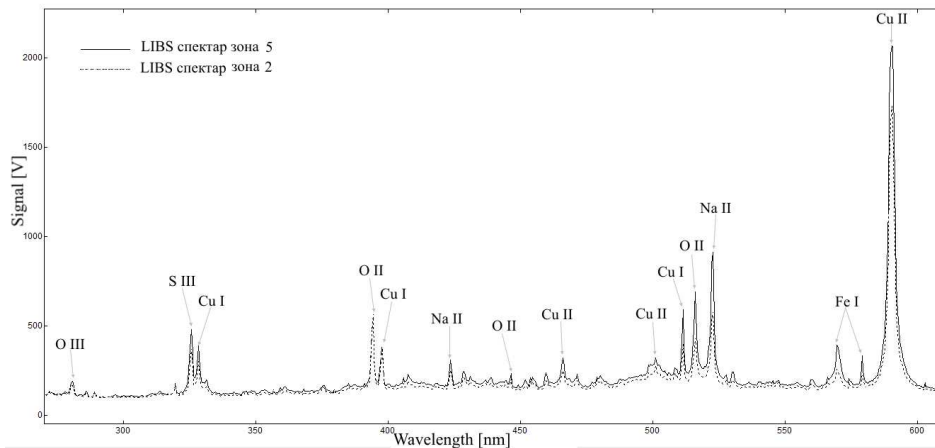
Спектар	O	S	Cl	Cu
Зона 1, n=10, E=8,1 mJ				
1, центар зоне	3,63			96,37
2, 140 μm од центра зоне	5,76	0,47	0,51	93,25
Зона 8, n=1, E=5,6 mJ				
	O	S	Cl	Cu
1, центар зоне	4,96	0,35		94,69
2, 112 μm од центра зоне	4,76		0,36	94,88

У зони 1 спектар 1 (слика 7.29) види се да иако је дошло до знатног топљења материјала у центру ипак су присутни оксиди Cu. На периферији зоне (спектар 2) присутна су једињења Cu са S и Cl, корозиони производи. У зони 8 која је озрачена мањом енергијом и 1 импулсом у центру зоне види се присуство једињења Cu са S (спектар 1). На периферији зоне (спектар 2) присутна су једињења Cu и Cl. С обзиром да нису уклоњени корозиони продукти може се претопоставити да би требало деловати мањом енергијом снопа али са већим бројем импулса.

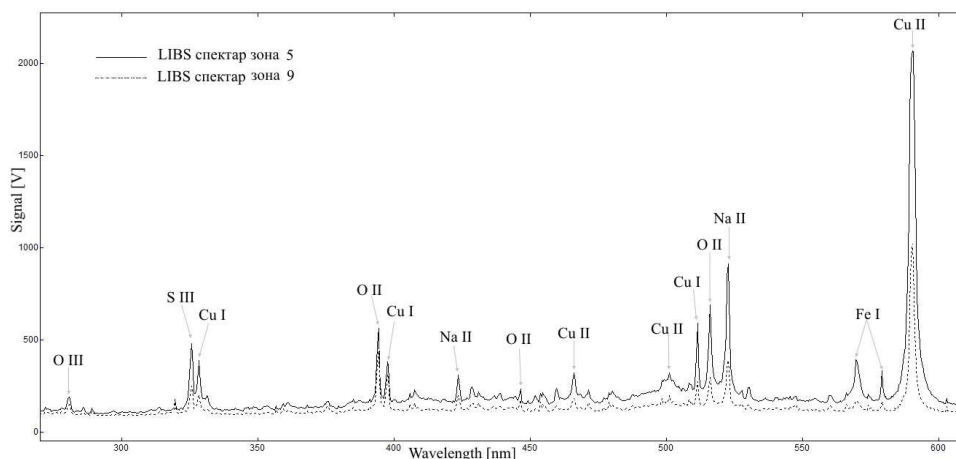
7.2.2.3 LIBS анализа

LIBS анализом потврђени су резултати EDX анализе. Потврђено је присуство O, S, Cl, Cu, Na. На спектрограму приказаном на слици 7.30. дато је поређење спектра добијених у зонама 2 и 5 третираним Er:Glass ласером након 8 и 1 импулса респективно, при константној енергији ласерског снопа од 8,1 mJ. Види се да су пикови елемената незнатно ослабили након 8 импулса.

На спектрограму на слици 7.31. дато је поређење спектра добијених у зонама 5 и 9. На ове две зоне је деловано 1 импулсом али различитим енергијама ласерског снопа. Види се да су при деловању ласерским снопом мање енергије добијени пикови мањег интензитета од оних при деловању веће енергије. При томе није се појавио ни један нови елемент.



Слика 7.30: Поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зонама 2 и 5 зраченим Er:Glass ласером на узорку бакарне плочице након деловања 1 импулса



Слика 7.31: Поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зонама 5 и 9 зраченим Er:Glass ласером на узорку бакарне плочице након деловања 1 импулса

7.2.2.4 Одређивање прага оштећења

Као и у случају плочице од месинга (поглавље 7.2.1.) праг оштећења је одређиван на основу резултата ОМ и SEM анализе. За праг оштећења је сматрано да је то вредност флуенце испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати који су шематски представљени у табелама 7.20-7.22 у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на оштећења настала на месингу показују да је на бакарној плочици примењено чишћење

флуенцама које су биле изнад прага оштећења те се о прагу оштећења може рећи само о вредностима које овај праг сигурно не прелази.

Табела 7.20: Шематски приказ резултата озрачавања бакарне плочице Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064$ nm, $t_i = 80$ ns		Број импулса			
		10	20	50	100
Флуенца, J/cm ²	1,02	Топљење	?	?	?
	2,5	?	Топљење и зачетак кратера	Топљење и зачетак кратера	Топљење и зачетак кратера
	5,1	?	Топљење и настанак кратера	Топљење и настанак кратера	Топљење и настанак кратера

То су најмање вредности флуенци које су примењиване за чишћење плочице: за таласну дужину 1064 nm код Nd:YAG ласера праг оштећења је испод 1,02 J/cm² и 10 импулса (табела 7.20) док је код таласне дужине 532nm праг оштећења мањи је далеко мањи од 5,1 J/cm² при деловању 1 импулса. (табела 7.21)

Табела 7.21: Шематски приказ резултата озрачавања бакарне плочице Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064$ nm, $t_i = 80$ ns		Број импулса				
		1	5	10	20	40
Флуенца, J/cm ²	1,02	?	?	?	Топљење	Топљење
	3,05	?	?	?	Топљење	Топљење
	4,1	?	?	?	Топљење	Топљење
	5,1	Почетак топљења	Топљење	Топљење	Топљење	Топљење

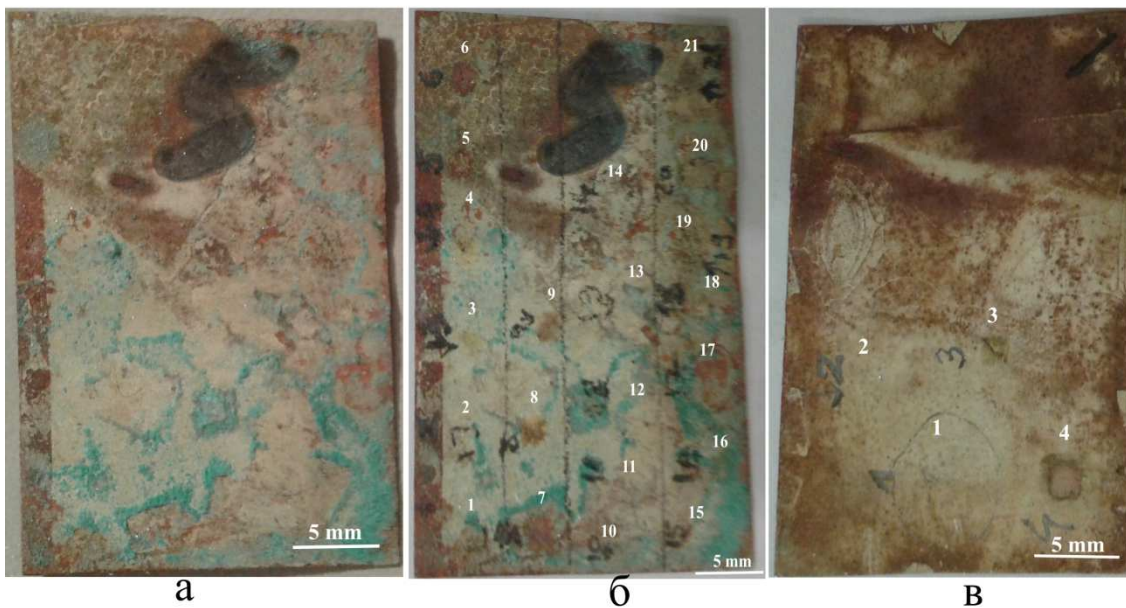
Код Er:стакло ласера праг оштећења је такође испод 2,8 J/cm² при деловању 1 импулса ласера (табела 7.22).

Табела 7.22: Шематски приказ резултата озрачавања плочице од месинга Er:Glass ласером

Er:Glass, $\lambda=1540$ nm, $t_i = 50$ ns		Број импулса				
		1	3	5	8	10
Флуенца, J/cm ²	2,8	Почетак топљења	Топљење	Топљење	Топљење	Топљење
	6,63	Почетак топљења	Топљење	Топљење	Топљење	Топљење
	7,9	Почетак топљења	Топљење	Топљење	Топљење	Топљење
	9,4	Почетак топљења	Топљење	Топљење	Топљење	Топљење
	11,4	Почетак топљења	Топљење	Топљење	Топљење	Топљење

7.2.3 Посребрена бакарна плочица ИГБП 1

Узорак ИГБП 1 (слика 7.32) је посребрена бакарна плочица димензија 2 x 3,3 x 0,05 cm. Дебљина сребрног слоја је 5 μm . Слој сребра на површину узорка нанесен је електролитички, методом галванизације. Узорак је држан у раствору NaCl два месеца ради добијања ефеката корозије који су слични ефектима услед деловања морске воде.



Слика 7.32: Испитивани узорак посребрене бакарне плочице ИГБП 1 са корозионим продуктима: а) пре озрачавања, б) означене зоне на лицу узорка и в) озрачене зоне на наличју узорка

На узорку су видљиви корозиони продукти зелене боје који су неравномерно распоређени по површини. Испитивања на плочици су вршена са Nd:YAG I ласером.

Чишћење узорка ИГБП 1 (слика 7.32) извршено је Nd:YAG I ласером. Озрачавање је спроведено на лицу и наличју узорка. При озрачавању коришћене су примарна таласна дужина $\lambda=1064\text{ nm}$, други ($\lambda=532\text{ nm}$) и трећи ($\lambda=355\text{ nm}$) хармоник ласера. Експериментални услови озрачавања представљени су у табели 7.23. Сва озрачавања су спроведена на стандардним атмосферским условима.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ
ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

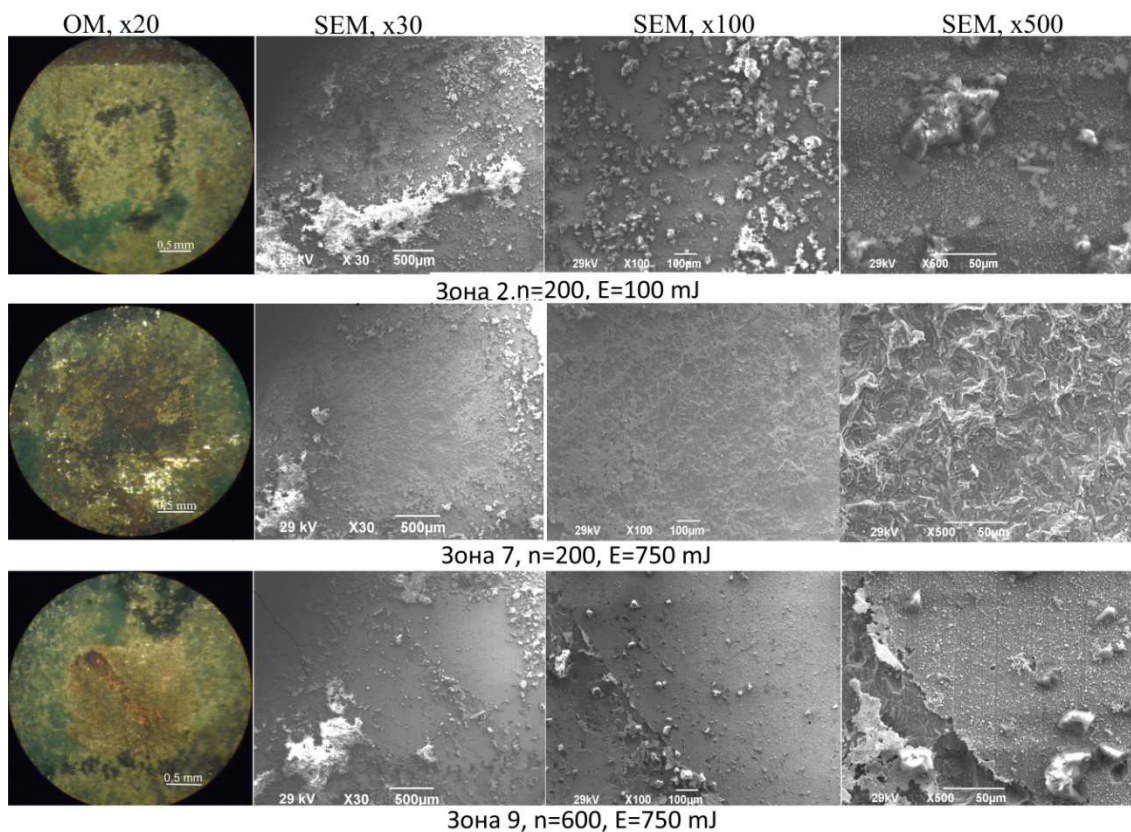
Табела 7.23: Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП
1 Nd:YAG I ласером

	Таласна дужина, nm	Мета	Енергија, mJ	Време озрачавања, s
ЛИЦЕ	1064	1	50	10
		2	100	10
		3	200	10
		4	300	10
		5	400	10
		6	600	10
		7	750	10
		8	750	20
		9	750	30
	532	10	50	10
		11	100	10
		12	200	10
		13	300	10
		14	375	10
		15	375	20
		16	375	30
	355	17	50	10
		18	100	10
		19	200	10
		20	200	20
		21	200	30
НАЛИЧЈЕ	355	1	200	60
	532	2	200	60
	1064	3	200	60
		4	800	60

7.2.3.1 OM и SEM анализа

Анализа зона на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачених таласном дужином 1064 nm оптичким и скенирајућим електронским микроскопом приказана је на слици 7.33. Зона 2 (слика 7.33) је озрачавана енергијом 100 mJ и са 200 импулса. Ови параметри ласера нису били довољни за потпуно уклањање корозионог слоја са површине. Зона 7 је озрачавана већом енергијом (750 mJ) и деловањем такође 200 импулса што је довело до потпуног уклањања корозионог слоја са површине. Међутим, услед корозије уништен је слој сребра који је током деловања ласера уклоњен заједно са корозионим производима. На зону 9 је такође деловано енергијом од 750 mJ

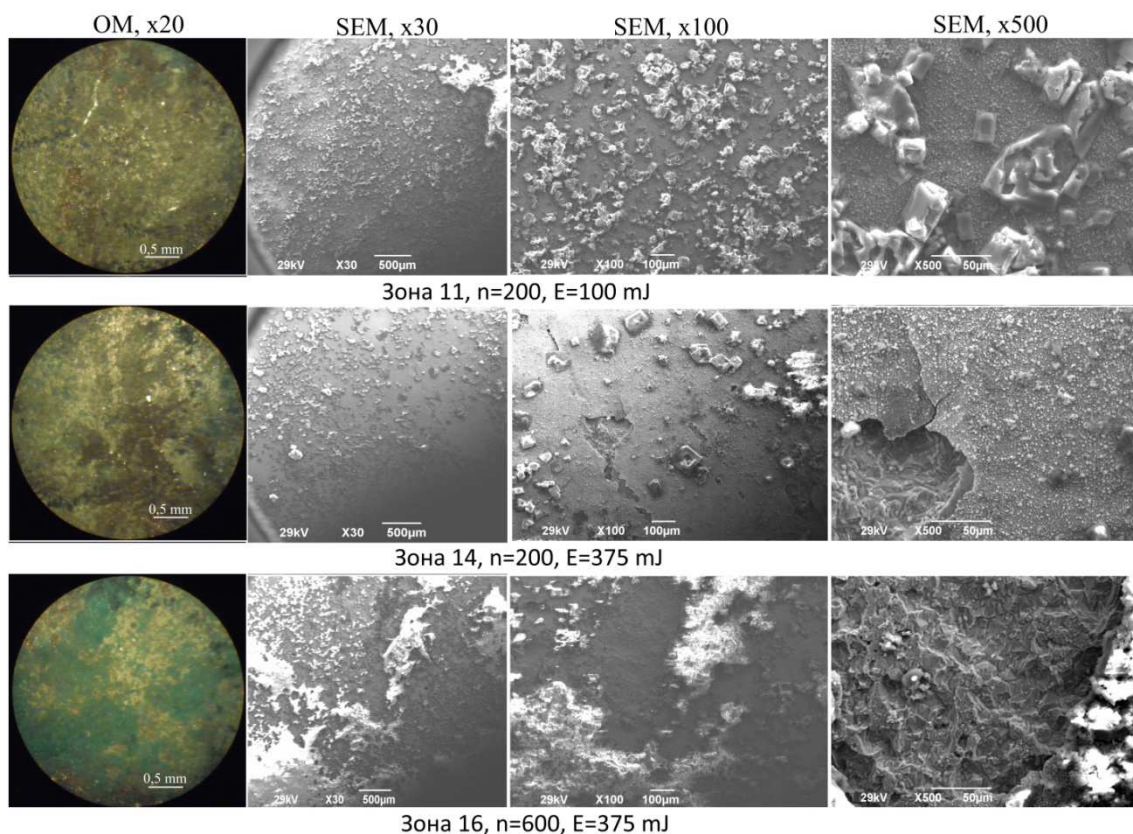
(слика 7.33) са 600 импулса. Овим параметрима ласера у великој мери је уклоњен слој корозионих производа са површине узорка. У средишњем делу зоне види се и пуцање сребрног слоја. Очигледно да корозија није оштетила површину на којој се налази зона 9 у мери као у делу зоне 7 (слика 7.32). Ефекат чишћења зависи од стања површине. Siatou и његови сарадници [183] показали су да праг аблације корозионих продуката није могуће одредити јер долази до топљења танког слоја сребра чак и при флуенци од $0,1 \text{ J/cm}^2$. Жућење се може јављати услед прекомерног загревања површине што доводи до формирања Ag_2O . У зони 11 флуенца је износила око $3,8 \text{ J/cm}^2$.



Слика 7.33: OM и SEM снимци зона на лицу узорка ИГБП 1 озрачен са Nd:YAG $\lambda = 1064 \text{ nm}$

Зоне 11, 14 и 16 су озрачаване таласном дужином 532 nm . У зони 11 енергија од 100 mJ и 200 импулса нису довели готово ни до какве промене. Јасно су видљиви кристали соли на површини (слика 7.34). При томе слој сребра није оштећен. У поређењу са зоном 2 која је озрачена истим параметрима ласера али таласном дужином 1064 nm види се да је у зони 11 слабије уклоњен корозиони слој. Како је напред речено корозиони слој на површини

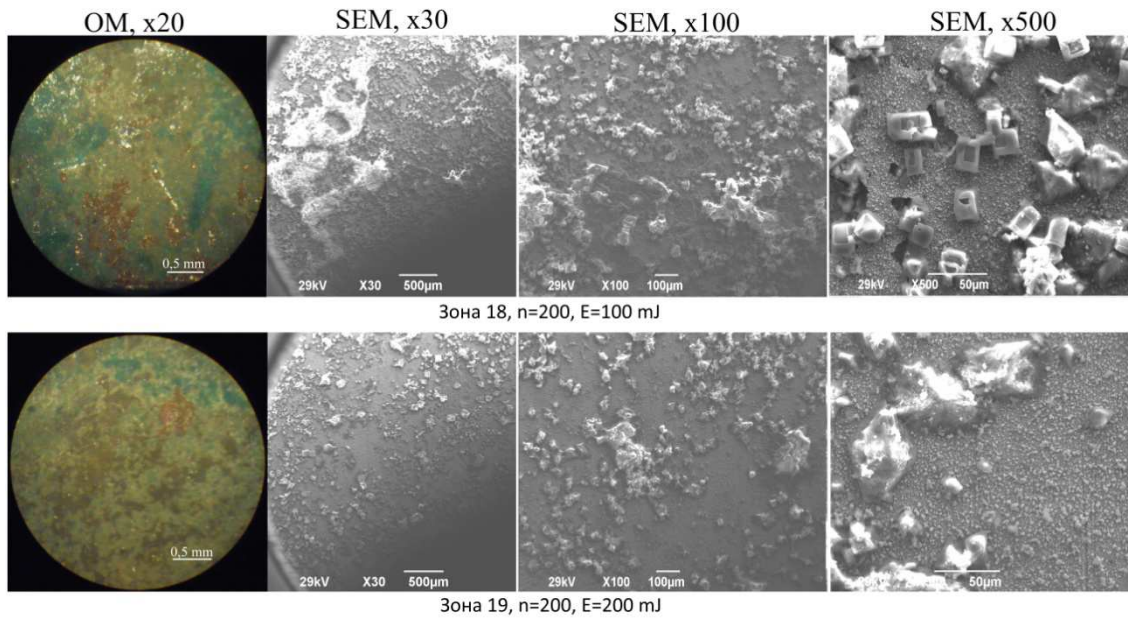
материјала и повећана храпавост мењају његове апсорпционе особине. У зони 14 при деловању енергије од 375 mJ и 200 импулса корозиони производи су само местимично уклоњени и слој сребра је оштећен. У централном делу зоне формиран је кратер. Зона 16 се налази на делу узорка који је у већој мери прекривен корозионим производима него зоне 11 и 14 (слика 7.32). Иако је од ове три зоне ова зона озрачавана са највећом енергијом (375 mJ) и највећим бројем импулса (600 импулса) корозиони слој је само местимично уклоњен. При томе се види да је слој сребра оштећен услед корозије, тј. да је нагрижен и да га на местима нема. У оваквим случајевима када су корозиони производи неравномерно распоређени по површини узорка потребно је деловати тако да се уклања слој по слој уз мењање параметара ласера.



Слика 7.34: OM и SEM снимци зона на лицу узорка ИГБП 1 озрачен са Nd:YAG I, $\lambda = 532 \text{ nm}$

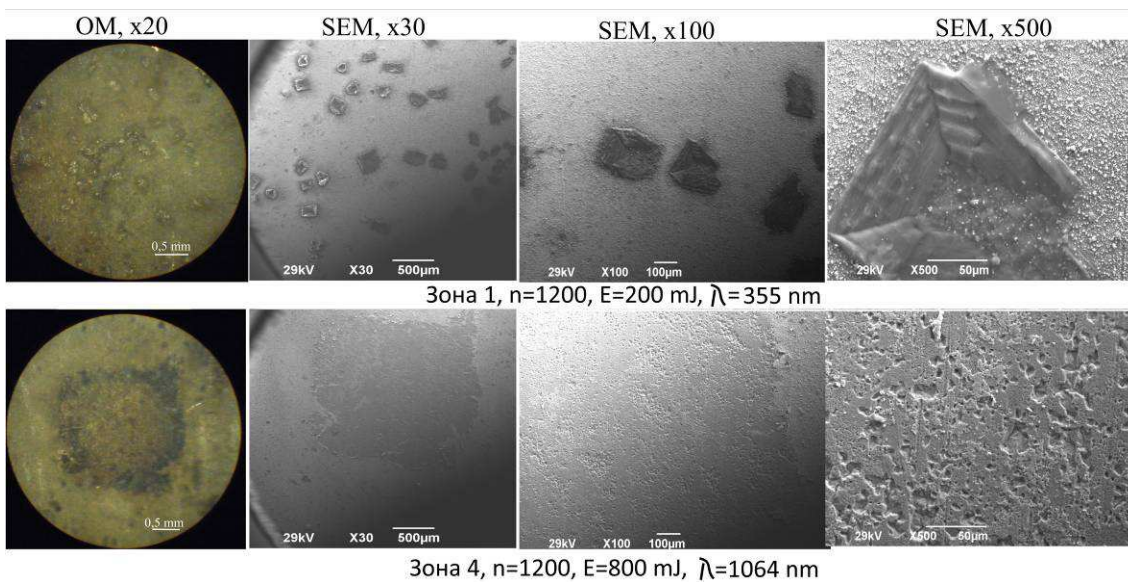
Деловање таласном дужином 355 nm и енергијама 100 и 200 mJ у зонама 18 и 19 (слика 7.35) са 200 импулса, било је недовољно за задовољавајуће

резултате уклањања корозионих производа са површине узорка. Повећање енергије (зона 19) довело је само до благог топљења корозионих производа али не и до њиховог потпуног уклањања.



Слика 7.35: OM и SEM снимци зона на лицу узорка ИГБП 1 озрачен са Nd:YAG I, $\lambda = 355$ nm

На наличју узорка се налазе зоне озрачаване са 1200 импулса. Зона 1 је озрачавана таласном дужином 532 nm енергијом 200 mJ.

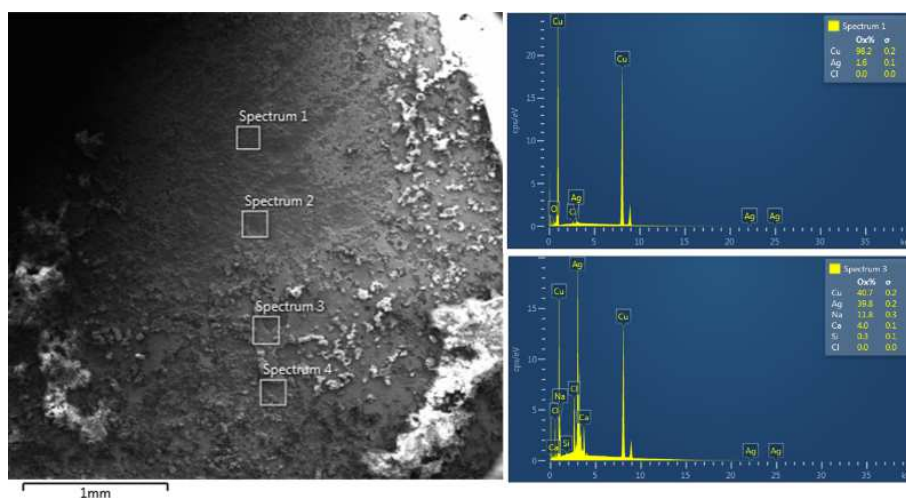


Слика 7.36: OM и SEM снимци зона на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 након озрачавања Nd:YAG I ласером

У овој зони дошло је само до топљења кристала корозионих продуката. Зона 4 је озрачавана већом енергијом (800 mJ) и већом таласном дужином (1064 nm). Овим параметрима потпуно је уклоњен слој сребра са површине. У овој зони нису значајно присутни корозиони производи. Нема значајнијег оштећења површине бакра.

7.2.3.2 Испитивање микрохемијских промена EDX анализом

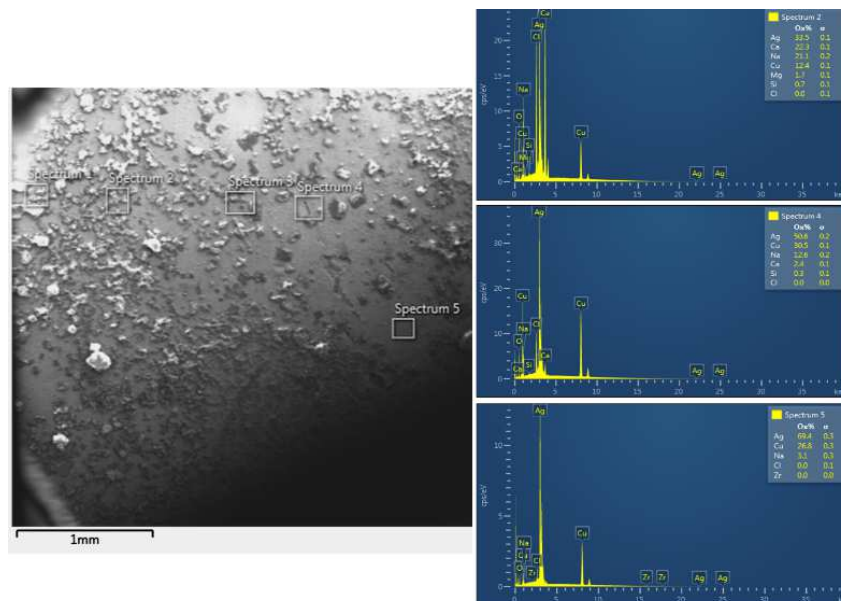
EDX анализа у зони 7 чишћеној таласном дужином 1064 nm, енергијом 750 mJ и са 200 импулса представљена је на слици 7.37. Спектар 1 показује присуство само елемената Ag и Cu, тј. да нема корозионих продукта који су присутни ван зоне (спектар 4). Ови корозиони производи су једињења Na, Ca и Si. Ово указује да је примењеним параметрима успешно уклоњен слој корозионих продуката и да је стањен слој сребра (како је на спектру 1 већи удео бакра).



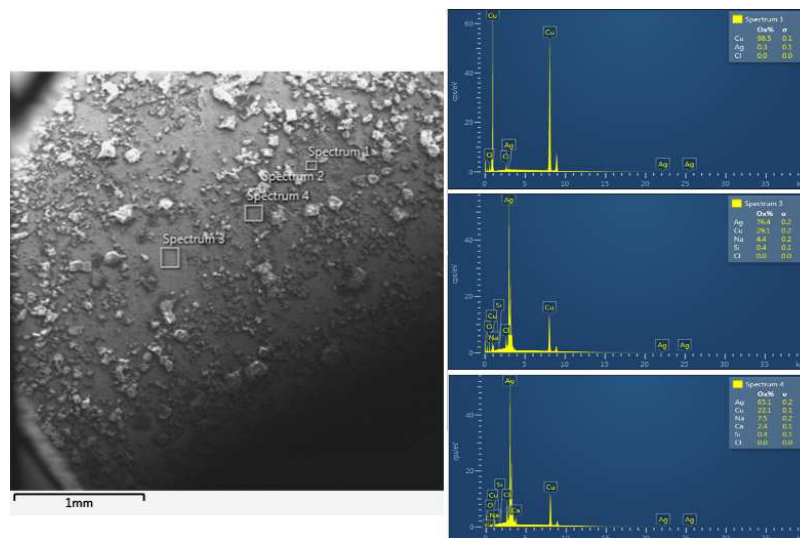
Слика 7.37: EDX анализа, зона 7 на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 1064 nm, n=200, E=750 mJ

EDX анализа у зони 14 (слика 7.38) чишћеној таласном дужином 532 nm, енергијом 375 mJ и са 200 импулса показује да ови параметри ласера нису били довољни за потпуно уклањање корозионих продуката са површине узорка. Удаљавањем од центра зоне (спектар 5) ка периферији (спектри 4 и 2) смањује се удео сребра и повећава удео елемената који улазе у састав корозионих производа.

Слични резултати су добијени и у зони 19 која је чишћена таласном дужином 355 nm, енергијом 200 mJ и са 200 импулса (слика 7.39).



Слика 7.38: EDX анализа, зона 14 на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 532nm, n=200, E=375 mJ

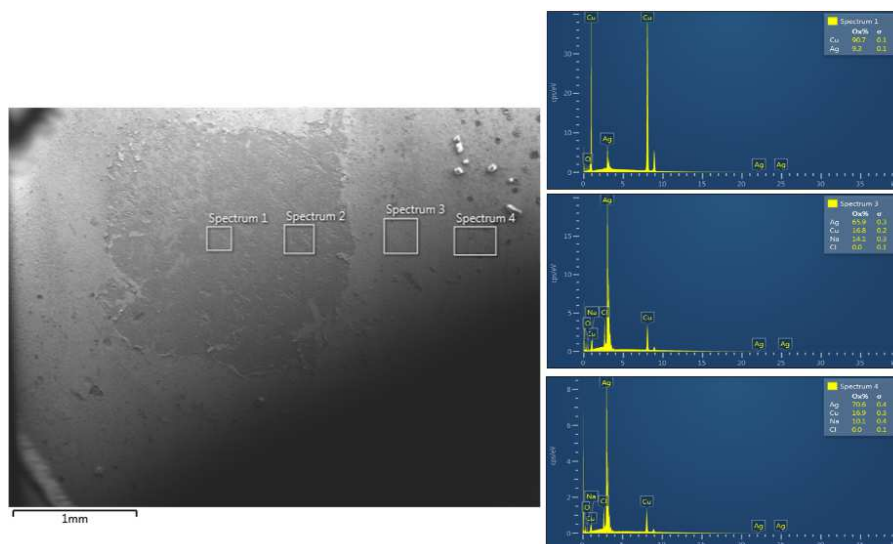


Слика 7.39: EDX анализа, зона 19 на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 355 nm, n=200, E=200 mJ

Спектар 1 који је снимљен на периферији зоне указује на присуство бакара у највећој мери. Слој сребра је вероватно нестао са корозионим производима. У централном делу зоне (спектар 3) види се присуство слоја сребра, тј. део области у којој су корозиони производи уклоњени.

Зона 4 на наличју узорка налази се у области која није била захваћена корозионим производима у мери као претходно описане зоне на лицу узорка.

EDX анализа (слика 7.40) Примењени параметри ласера таласна дужина 1064 nm, енергија 800 mJ и деловање 1200 импулса довели су до уклањања корозионих производа али и слоја сребра (спектар 1) у односу на неозрачени део (спектри 3 и 4). Примењени параметри су изнад прага оштећења датог материјала.



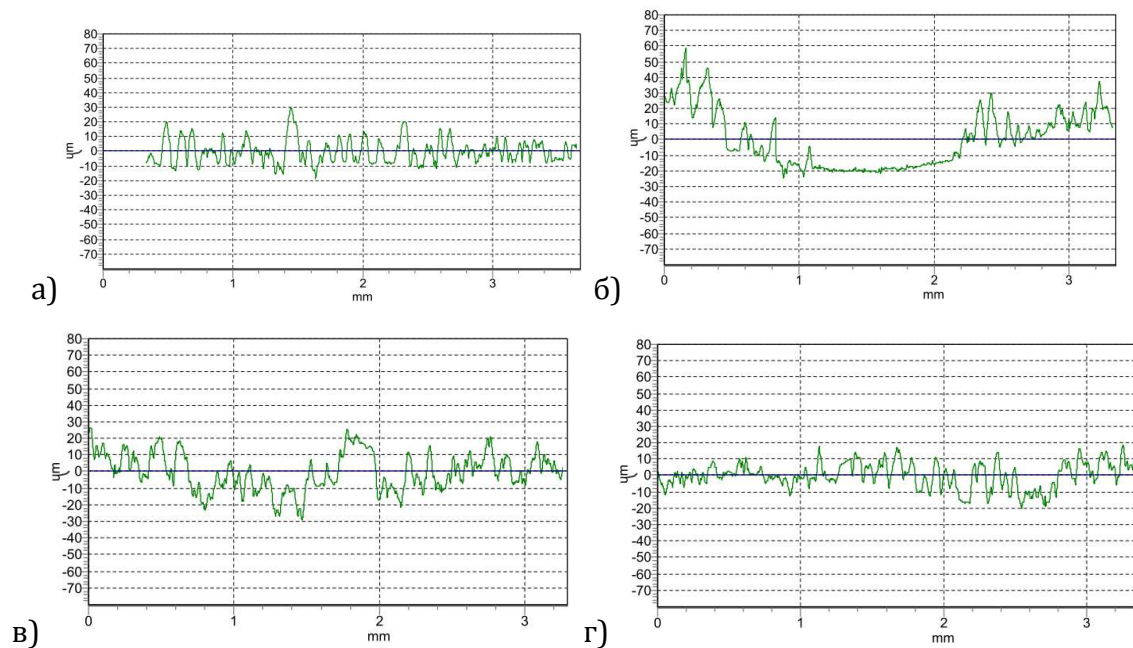
Слика 7.40: EDX анализа, зона 4 на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 озрачене Nd:YAG I ласером таласне дужине 355 nm, n=1200, E=800 mJ

7.2.3.3 Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом

О храпавости површине узорка ИГБП1 тешко је говорити с обзиром на то да је површина прекривена слојем корозионих продуката који су веома неравномерно и у слојевима различите дебљине распоређени по њој. Оно што се може рећи је да средње аритметичко одступање профила у 10 мерења R_a има вредности између 1,283 и 9,431 μm а средња висина неравнина R_z вредности између 12,11 и 42,92 μm .

Испитивања храпавости су извршени у свим зонама, а резултати су приказани за зоне 2, 9, 18 и 19 на слици 7.41. Вредности средњег аритметичког одступања профила R_a и средње висине неравнина R_z на овим зонама дати су у табели 7.24.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



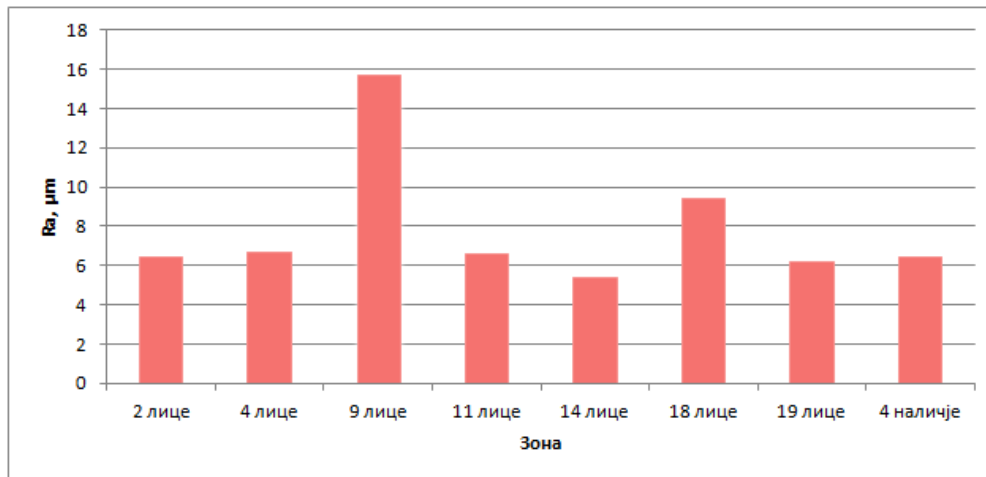
Слика 7.41: Профили зона а) 2, б) 9, в) 18, г) 19 на лицу испитиваног узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1

Профили озрачених зона представљени на слици 7.41. потврђују закључке донесене на основу снимака ОМ и SEM анализе. У зони 2 (слика 7.41 а)) профил се не мења јер корозиони слој није уклоњен са површине. У зони 9 (слика 7.41 б)) где су уклоњени корозиони производи види се нагло смањење хрпавости при наиласку на озрачени део. Код зона 11 и 14 није било значајнијег уклањања корозионих производа па су и профили зона непромењени што је случај и код зона 18 и 19 (слика 7.41 в) и г)).

Табела 7.24: Средња аритметичко одступање профила Ra и средња висина неравнина Rz на зонама озраченим Nd:YAG I ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 1

Зона	Ra, μm	Rz, μm
2 лице, $\lambda=1064\text{ nm}$, $n=200$, $E=100\text{ mJ}$	6,406	32,65
4 лице, $\lambda=1064\text{ nm}$, $n=200$, $E=300\text{ mJ}$	6,681	38,75
9 лице, $\lambda=1064\text{ nm}$, $n=600$, $E=750\text{ mJ}$	15,72	42,94
11 лице, $\lambda=532\text{ nm}$, $n=200$, $E=100\text{ mJ}$	6,564	32,89
14 лице, $\lambda=532\text{ nm}$, $n=200$, $E=375\text{ mJ}$	5,39	29,65
18 лице, $\lambda=355\text{ nm}$, $n=200$, $E=100\text{ mJ}$	9,431	39,15
19 лице, $\lambda=355\text{ nm}$, $n=200$, $E=200\text{ mJ}$	6,17	31,34
4 наличје, $\lambda=1064\text{ nm}$, $n=1200$, $E=800\text{ mJ}$	6,434	16,98

Поређење вредности средњег аритметичког одступања профила R_a неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 1 је приказано на слици 7.42.



Слика 7.42: Поређење вредности средњег аритметичког одступања профила R_a неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 1

7.2.3.4 Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће

Ради утврђивања микромеханичких промена на озраченим зонама узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1 спроведена су мерења микротврдоће Викерсовом методом на озраченим и неозраченим површинама узорка. Тврдоћа материјала се мења са дужином у односу на површину, тако да је тврдоћа површине или микротврдоћа, обично неколико пута већа од тврдоће унутрашњости материјала. Оваква појава се може приписати факторима као што су ојачавање које је последица обраде површине и оксидацији површине. Деформације услед хрпавости заузимају неколико првих микрометара материјала близу површине.

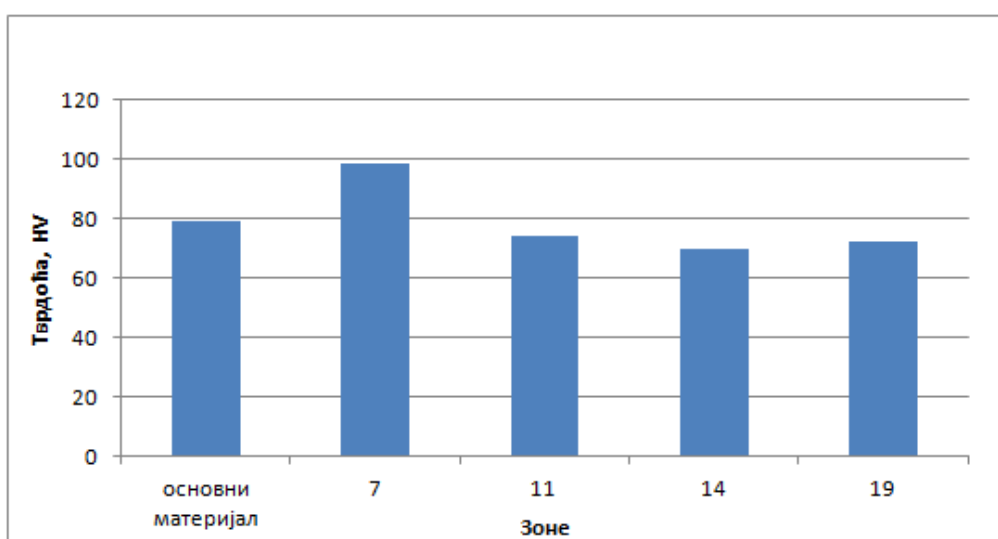
Микротврдоћа материјала са превлаком се мења са дужином индентације: на почетку је то углавном тврдоћа материјала превлаке, али се са дужином постепено мења како се повећава утицај подлоге. При великој дубини индентације микротврдоћа је она која се односи на тврдоћу подлоге [219].

При испитивању микротврдоће узорка ИГБП 1 је коришћено оптерећење 2,94 N и игла са дијаманским врхом пирамидалног облика.

Резултати мерења представљени су у табели 7.25 и на сликама 7.43 и 7.44. У зони 7 (табела 7.25 и слика 7.43) тврдоћа је повећана за око 25%. У овој зони је потпуно уклоњен корозиони слој и слој сребра те је измерена тврдоћа заправо тврдоћа површине бакра која је већа од тврдоће сребра. У зонама 11 и 19 промене тврдоће су мање од 10% што се може сматрати као незнатна промена. Ови резултати су у складу са закључцима донесеним на основу снимака ОМ и SEM микроскопије који указују да нема значајнијих промена на површини зоне након деловања ласерског снопа. У зони 14 тврдоћа је мања у односу на основни материјал. У овој зони није уклоњен слој сребра али је он оштећен.

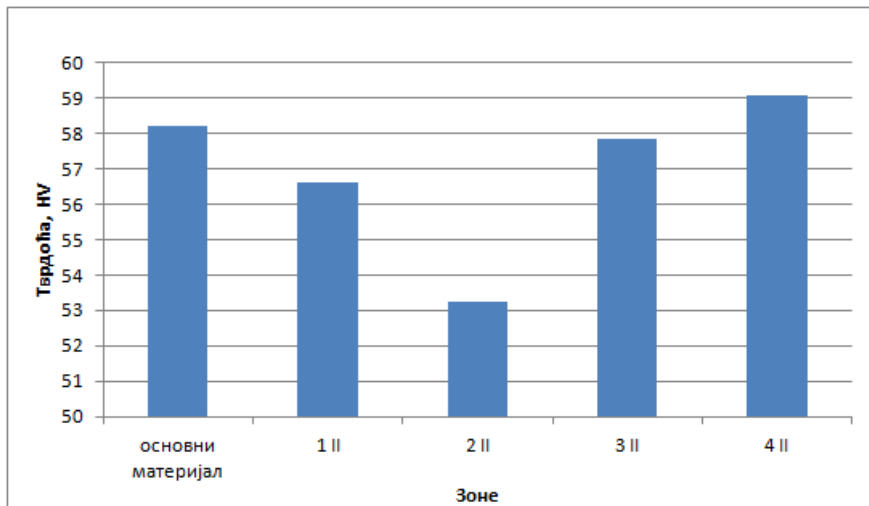
Табела 7.25: Резултати мерења микротврдоће узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1

Зона	Тврдоћа, HV
Основни материјал лице	79,24
7 лице, $\lambda=1064$ nm, n=200, E=750 mJ	98,38
11 лице, $\lambda=532$ nm, n=200, E=100 mJ	74,15
14 лице, $\lambda=532$ nm, n=200, E=375 mJ	69,88
19 лице, $\lambda=355$nm, n=200, E=200 mJ	72,27
Основни материјал наличје	58,2
1 наличје, $\lambda=355$ nm, n=1200, E=200 mJ	56,61
2 наличје, $\lambda=532$ nm, n=1200, E=200 mJ	53,22
3 наличје, $\lambda=1064$ nm, n=1200, E=200 mJ	57,83
4 наличје, $\lambda=1064$ nm, n=1200, E=800 mJ	59,09



Слика 7.43: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третирањем ласером на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1

Анализом резултата микротврдоће зона на наличју узорка (табела 7.25 и слика 7.44) види се да нема значајне промене тврдоће у озраченим зонама. У зони 4 где је потпуно уклоњен слој сребра тврдоћа је порасла само за 1,5%.



Слика 7.44: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 1

Једини пораст тврдоће види се у зонама које су озрачаване снопом таласне дужине 1064 nm великом енергијом (800 mJ). Према [220,221] повећање тврдоће озрачаваног сребра са повећањем броја импулса при озрачавању се може приписати померањем кисеоника кроз интерстиције у решетку, што доводи до смањења величине кристалних зрна и заосталог затезног напона. Мања величина кристалних зрна омета померање дислокација и утиче тако на повећање јачине и тврдоће. Ово повећање у вредности тврдоће зависи од више фактора који обухватају и дефекте решетки, густину оксида, фазни састав, величину и расподелу зрна и кристалну структуру.

Опадање вредности тврдоће озрачаваних зона сребра са повећањем броја импулса ласера приписује се повећању заосталих затезних напона. Дифузија кисеоника кроз границу зрна доводи до веће кристаличности која је склонија храпавости што доводи до смањења кристалне густине и мање тврдоће.

7.2.3.5 Одређивање прага оштећења

Узорак ИГБП 1 (посребрена бакарна плочица са слојем сребра 5 μm) је прекривен слојем корозионих производа дебљине око 50-80 μm који није равномерно распоређен по површини. Овај слој је више од 10 пута дебљи од слоја сребра те је праг оштећења тешко одредити. Јер, према [186], до топљења метала долази при малим флуенцама. Из експеримента се долази до закључка да је праг оштећења при деловању ласера таласне дужине 1064 nm већи од 0,55 J/cm² (зона 2) за деловање са 200 импулса а мањи од 3,8 J/cm² (зона 7) (табела 7.26.).

Табела 7.26: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064\text{ nm}$, $t_i = 8\text{ ns}$		Број импулса	
		200	600
Флуенца, J/cm ²	0,55	Недовољно за уклањање наслага	?
	1,5	Недовољно за уклањање наслага Уклоњен слој сребра	?
	3,8	Уклоњене насlage и потпуно уклоњен слој сребра	Уклоњене насlage и оштећен слој сребра

Код чишћења таласном дужином 532 nm и при деловању са 200 импулса, према добијеним резултатима праг оштећења се налази у опсегу вредности флуенце ласерског снопа од 0,55 (зона 11) до 1,9 J/cm² (зона 14) (табела 7.27).

Табела 7.27: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm

Nd:YAG II $\lambda=532\text{ nm}$, $t_i = 8\text{ ns}$		Број импулса	
		200	600
Флуенца, J/cm ²	0,55	Недовољно за уклањање наслага	?
	1,9	Уклоњене насlage и оштећен слој сребра	Уклоњене насlage и потпуно уклоњен слој сребра

За чишћење таласном дужином 355 nm са 200 импулса из добијених резултата може се рећи само да је праг оштећења изнад 1,02 J/cm² (табела 7.28). Ова вредност флуенце није била довољна ни за уклањање наслага.

Табела 7.28: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 355 nm

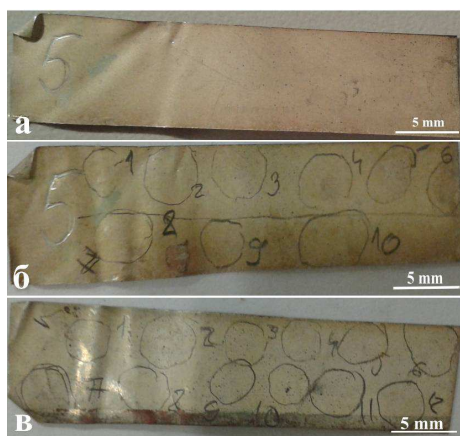
Nd:YAG II $\lambda=355\text{ nm}$, $t_i = 8\text{ ns}$		Број импулса
		200
Флуенца a, J/cm²	0,55	Недовољно за уклањање наслага
	1,02	Недовољно за уклањање наслага

Овде треба напоменути да праг оштећења у многоме зависи од стања површине. На испитиваном узорку корозија је много оштетила слој сребра, тј. слој сребра се стопи са производима корозије тако да се приликом чишћења у зависности од степена корозије овај слој уклања уз произваоде корозије.

7.2.4 Посребрена бакарна плочица ИГБП 4

Узорак ИГБП 4 је бакарна плочица дебљине 0,2 mm са превлаком од сребра дебљине 0,005 mm. Димензије узорка су: 0,8 x 3,5 x 0,0205 cm (слика 7.45).

Узорак је држан у раствору PANCID-а (10% permethrin, 2, 2,5% piperonil butoksid) месец дана ради добијања ефеката корозије који су слични ефектима услед деловања средстава за дезинсекцију која се користе у музејским објектима. Испитивања на плочици су вршена са Nd:YAG I ласером.



Слика 7.45: Испитивани узорак посребрене бакарне плочице ИГБП 4 а) пре озрачавања, б) означене зоне на лицу узорка и в) озрачене зоне на наличју узорка

Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4 Nd:YAG I ласером дати су у табели 7.29.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 7.29: Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4 Nd:YAG I ласером

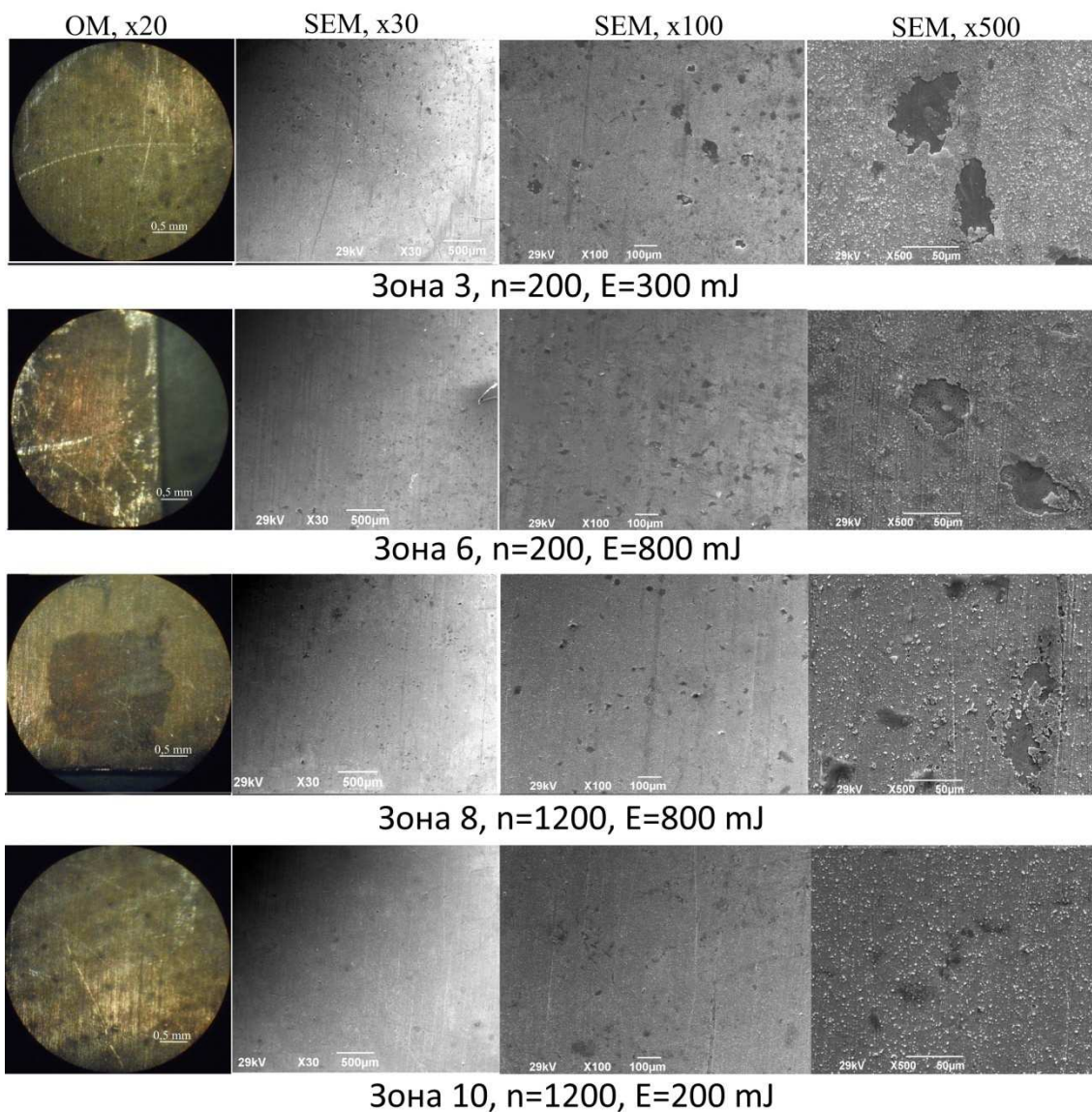
	Таласна дужина, nm	мета	Енергија, mJ	Време озрачавања, s
ЛИЦЕ	1064	1	100	10
		2	200	10
		3	300	10
		4	400	10
		5	600	10
		6	800	10
		7	800	30
		8	800	60
		9	200	30
		10	200	60
НАЛИЧЈЕ	532	1	100	10
		2	200	10
		3	300	10
		4	375	10
		5	375	60
		6	200	60
	355	7	70	10
		8	135	10
		9	200	10
		10	270	10
		11	200	30
		12	200	60

7.2.4.1 OM и SEM анализа

Снимци OM и SEM анализе површине узорка показују да на површини нема видљивих морфолошких промена услед излагања корозионој средини. Нема ни промене боје површине али се види да површина нема сјаја што је вероватно последица формираног оксидног слоја. Снимци зона 3, 6, 8 и 10 третираних таласном дужином 1064 nm представљени су на слици 7.46. Зона 3 је озрачавана енергијом 300 mJ и са 200 импулса. Нема промене боје на површини зоне али је повећан сјај површине. SEM анализа је показала да је слој сребра благо оштећен, види се почетак његовог " љушћења ". У зони 6 која је такође озрачавана са 200 импулса али са већом енергијом (800 mJ) у односу на зону 3, уочава се промена боје површине. SEM анализа показује сличне резултате као и у зони 3, тј. да је настало мало оштећење слоја сребра. Када се делује овом енергијом а повећа број импулса (1200 импулса) боја

површине се значајно мења, тамни (зона 8, слика 7.46). Слој сребра ни у овом случају није уклоњен иако је делом оштећен. Према [222] ово је последица термичког ефекта које изазива инфрацрвено зрачење. Ово указује на могућност настајања хемијске промене услед деловања ласерског снопа.

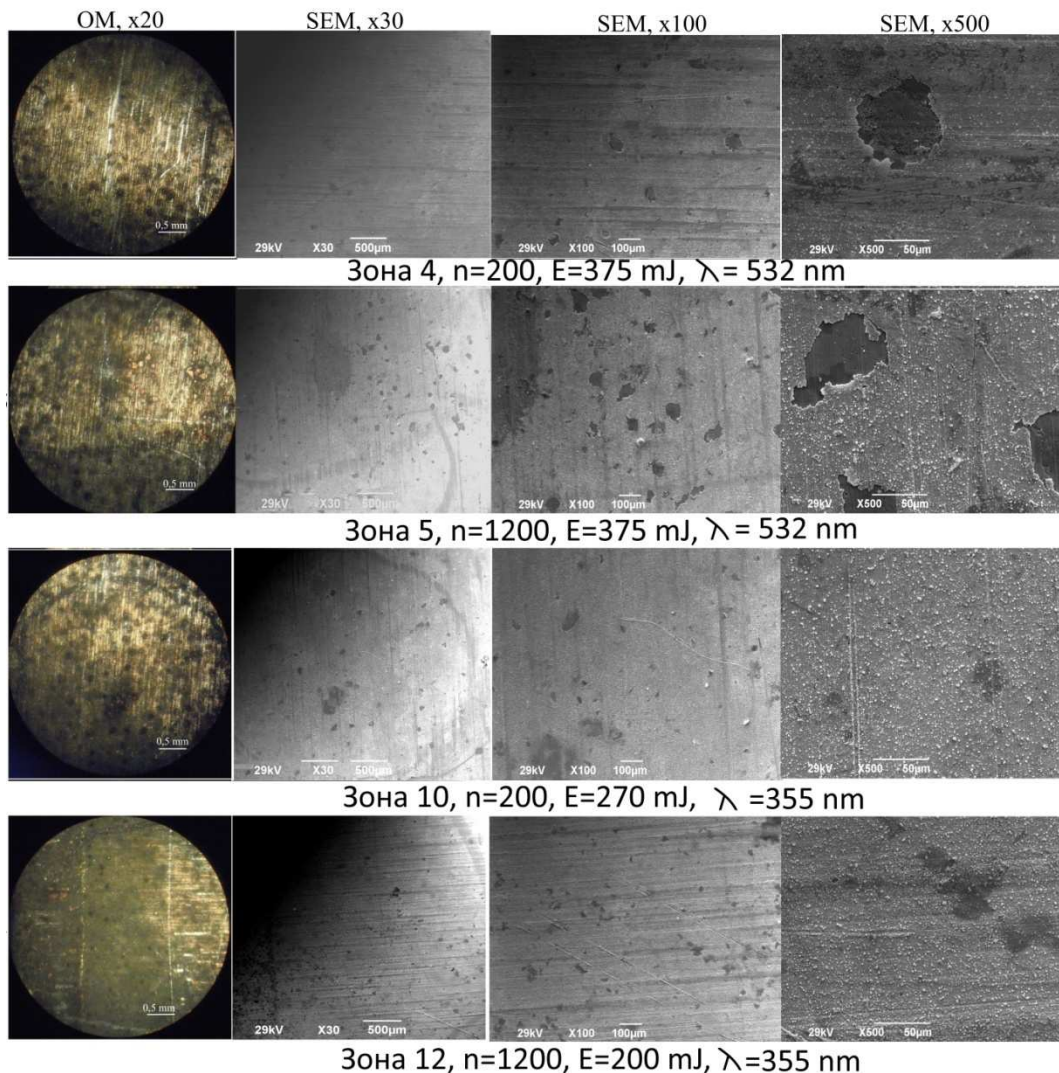
При деловању са 1200 импулса али мањом енергијом (200 mJ) део површине зоне добија сјај, тј. уклоњен је слој оксида који је давао мат изглед површини (зона 10, слика 7.46). При томе нема оштећења слоја сребра. Видљиви су трагови заосталих нечистоћа.



Слика 7.46: OM и SEM снимци зона на лицу узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4 након озрачавања Nd:YAG I ласером

У зонама на наличју узорка озраченим таласном дужином 532 nm (зоне 4 и 5, слика 7.47) на које је деловано енергијом 375 mJ, уклоњен је оксидни слој и површина је добила сјај али је оштећен слој сребра у виду откинутих делића слоја. Са повећањем броја импулса повећава се густина ових оштећења (зона 5, слика 7.47).

Зоне 10 и 12 на наличју узорка (слика 7.47) озрачаване су таласном дужином 355 nm. При овој таласној дужини при деловању енергијом 200 mJ и са 1200 импулса (зона 12, слика 7.47) нема оштећења површине слоја сребра. Оксидни слој је делимично уклоњен и видљиви су неуклоњени трагови нечистоћа.



Слика 7.47: OM и SEM снимци зона на наличју узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4 након озрачавања Nd:YAG I ласером

Када се упореди деловање три таласне дужине на површину плочице долази се до закључака да мање таласне дужине доводе до мањих оштећења површине и да нема промене боје површине.

Palomar је са сарадницима показао да за чишћење чистог сребра (pure silver) ни једна од три таласне дужине (1064, 532 и 266 nm) није одговарајућа јер долази до оштећења на површини сребра, док је за сребро у које је додато мало бакра (или цинка или никла...) (обично 7%) (sterling silver) таласна дужина 532 nm најприхватљивија. Сребро са додатим бакром је тврђе, али и склоније тамњењу. Мање таласне дужине стварају мања оштећења. Тамни слој на легираном сребру боље абсорбује таласне дужине 532 и 266 nm него таласну дужину 1064 nm [223]. Резултати које су добили Palomar и сарадници показују да се при деловању таласне дужине 1064 мења боја површине услед термичког ефекта који изазива инфрацрвено зрачење, док се при деловању таласних дужина 532 и 266 nm боја не мења. Код чистог сребра се у сва три случаја мења боја. Они ове промене приписују испаравању и поновном таложењу метала и кажу да је боја површине повезана са дебљином наталоженог метала.

Овде се могу упоредити резултати озрачавања плочице ИГБП 4 са резултатима добијеним на плочици ИГБП 1:

Поређењем зоне 6 на лицу узорка ИГБП 4 (слика 7.46) са зоном 7 на лицу узорка ИГБП 1 (слика 7.33) види се да су примењени параметри ласера (таласна дужина 1064 nm, енергија 800 mJ и 200 импулса) уклонили и већи корозиони слој са површине узорка ИГБП 1 и оксидни слој са површине узорка ИГБП 4. Код узорка ИГБП1 је слој сребра уништен услед корозије и уклоњен је заједно са њом док је на узорку ИГБП 4 слој сребра само делимично оштећен у виду откинутих делова. Ово указује на то да параметри чишћења зависе и од стања површине, тј од наслага које се на њој налазе.

Зона 4 на наличју узорка ИГБП 1 (слика 7.36) и зона 8 на лицу узорка ИГБП 4 (слика 7.46) су озрачаване истим параметрима ласера (таласна дужина 1064 nm, енергија 800 mJ и 1200 импулса). Као и у претходном поређењу ефекат је исти за оба узорка-уклања се корозиони/оксидни слој и мења се боја зоне. Разлика је у томе што је код узорка ИГБП 1 слој сребра уклоњен са

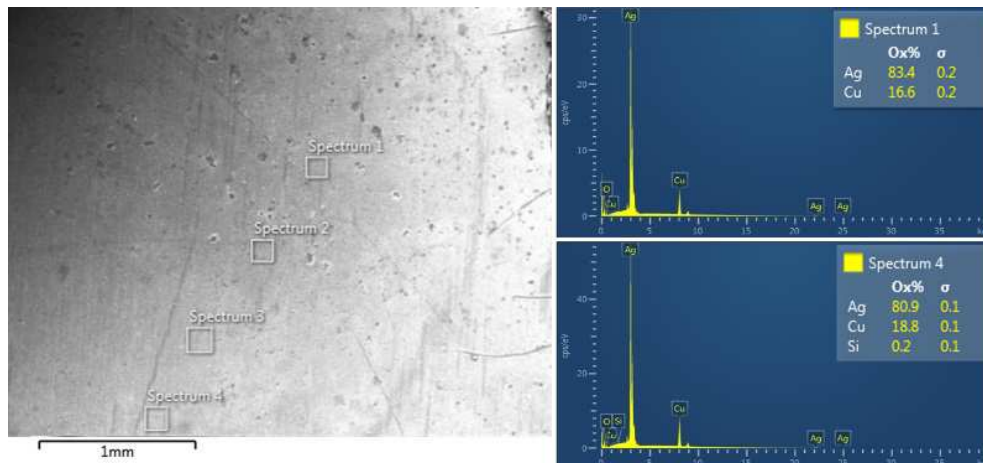
корозионим производима а код узорка ИГБП 4 слој сребра је делимично оштећен у виду откинутих делова.

Када је у питању таласна дужина 532 nm могу се упоредити зона 14 на лицу узорка ИГБП 1 (слика 7.34) и зона 4 на наличју узорка ИГБП 4 (слика 7.47) које су озрачаване таласном дужином 532 nm, енергијом 375 mJ и са 200 импулса). Ови параметри ласера су били довољни за уклањање оксидног слоја али не и за уклањање корозионих производа (хлорида и сулфида) на површини узорка ИГБП 1. У оба случаја оштећен је слој сребра.

Деловање таласне дужине 355 nm на ова два узорка са различитим корозионим производима на површини може се посматрати поређењем зоне 19 на лицу узорка ИГБП 1 (слика 7.35) са зоном 10 на наличју узорка ИГБП 4 (слика 7.47) и зоне 1 на наличју узорка ИГБП 1 (слика 7.36.) са зоном 12 на наличју узорка ИГБП 4 (слика 7.47). Све зоне су озрачаване енергијом 200 mJ с том разликом што је други пар зона озрачаван с већим бројем импулса (1200). Параметри ласера су код узорка ИГБП 1 били недовољно за потпуно уклањање корозионих производа, а код узорка ИГБП 4 за уклањање оксидног слоја. Ни у једној зони није оштећен слој сребра.

7.2.4.2 Испитивање микрохемијских промена EDX анализом

Резултати EDX анализе зоне 3 узорка ИГБП 4 представљени су на слици 7.48. Зона 3 је озрачавана енергијом 300 mJ и са 200 импулса. Види се мали пораст садржаја сребра унутар зоне у односу на неозрачени део. Ово може указивати на почетак уклањања оксидног слоја са површине који је давао мат изглед површини. Други елементи нису присутни осим силицијума у траговима. С обзиром да је SEM анализа показала да је слој сребра благо оштећен ови параметри ласера се не могу узети као праг аблације. Потребно би било испитати деловање мање енергије са већим бројем импулса.



Слика 7.48: EDX анализа, зона 3 на лицу узорка ИГБП 4, n=200, E=300 mJ, λ=1064 nm

У зони 6 која је такође озрачавана са 200 импулса али са већом енергијом (800 mJ) у односу на зону 3, на којој је уочена промена боје површине, EDX анализа је потврдила присуство нечистоћа (спектар 5) које су уочљиве на SEM снимцима при увећању 100 пута (слика 7.46). Са спектра 5 се поред основних елемената материјала Ag и Cu, види присуство и N, Na, K и Ca. Panscid је течни концентровани инсектицид у чији састав улазе: перметрин ($C_{21}H_{20}Cl_2O_3$), тетраметрин ($C_{19}H_{25}NO_4$) и пиперонил бутоксид ($C_{19}H_{30}O_5$). Присуство нечистоћа показује да је на одређеним деловима узорка почела реакција површине плочице са раствором Panscid-а у коме се налазила. Ових елемената нема у централном делу зоне 6 (спектар 2). Примењеним параметрима ласера они су делом уклоњени.

EDX анализа у зони 8 у којој је деловано истом енергијом а већим бројем импулса (1200 импулса) у односу на зону 6 показала је да и на овој зони има неуклоњених честица нечистоћа (спектар 2, слика 7.49.) а да је при томе оштећен слој сребра (спектар 1, Слика 7.49). Из OM и SEM анализе види се да се боја површине значајно променила, потамнела (зона 8, слика 7.46). Слој сребра ни у овом случају није уклоњен иако је делом оштећен (спектар 3, слика 7.49). Термички ефекат који изазива инфрацрвено зрачење доводи до промене боје.

Промена боје се може објаснити на следећи начин: Када се загрева sterling сребро настаје промена боје [224]. Приликом првог загревања, површина мења боју у сиво-тамну, али овај слој се може уклонити стављањем у раствор

сирћетне киселине где метал постаје мат беле боје. Међутим при следећем излагању површине топлоти она не прелази у тамну боју поново већ задржава свој мат бели изглед. Овај мат изглед постаје изразитији што се површина више загрева. Уколико се мала површина површине загребе довољно да прође површински оксидни слој и након тога се загрева, та мала површина поново развија карактеристичну сиво-тамну боју. Промена боје ће имати високи сјај али ће бити сиво-тамна у поређењу са полираним делом незагреваног sterling сребра.

Развијање оксидног слоја изазвано је реакцијом до које долази при високим температурама између кисеоника из атмосфере и елемената присутних у легури sterling сребра. Степен напредовања ове реакције зависи од температуре и од времена.

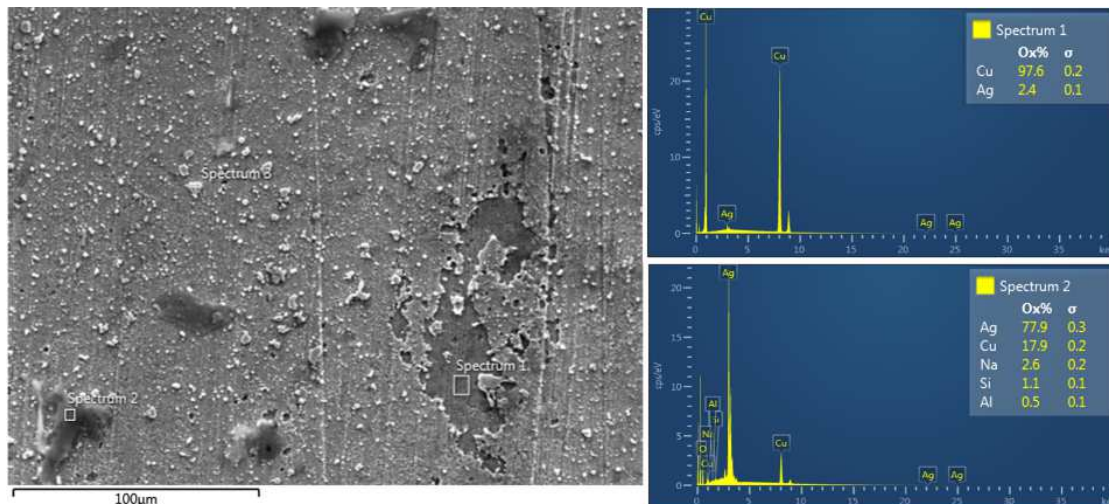
Оксидни слој се не образује на собној температури. Са порастом температуре кисеоник реагује са елементима у легури. При повишеној температури оксиди сребра су нестабилни и нема спољних промена на сребру када је изложено високим температурама. Са друге стране бакар оксидише одмах и има два оксида који су стабилни на повишеним температурама: бакар (II) оксид (CuO) који је црн, и бакар (I) оксид (Cu_2O) који је црвенкаст. Промена боје је последица реакције кисеоник-бакар. Комбинација оксида бакра у оксидном слоју даје му карактеристичну сиво-тамну боју.

Сребро овде има улогу носача кисеоника, доносећи кисеоник у легуру где долази до реакције. Сребро има велики капацитет да раствори кисеоник при високим температурама. Кисеоник се креће у легуру сребра механизмом интерстицијске дифузије.

Процес дифузије почиње када сребро на површини легуре реагује са кисеоником у атмосфери и гради сребро-сребро оксид чврст раствор. Концентрација овог раствора зависи само од температуре јер је концентрација кисеоника у атмосфери константна.

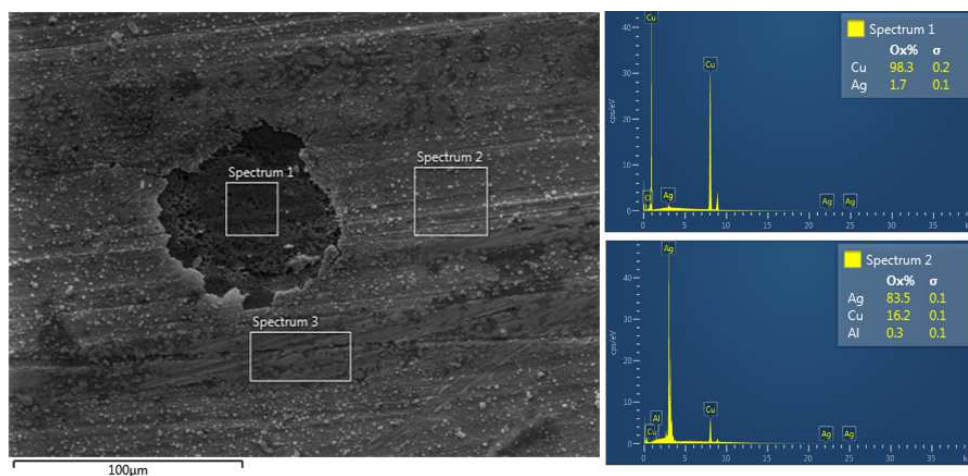
Како је оксид сребра нестабилан на температури преко 180°C , једињење одаје кисеоник у унутрашњост легуре са циљем изједначавања концентрације кисеоника у унутрашњости легуре са оном споља. Са друге стране оксид сребра реагује са бакром у легурида формира стабилан оксид

сребра. Стога је дифузија кисеоника у sterling сребру основни механизам услед кога долази до промене боје. Степен проласка кисеоника зависи од температуре која одређује количину енергије и брзину реакције [224].



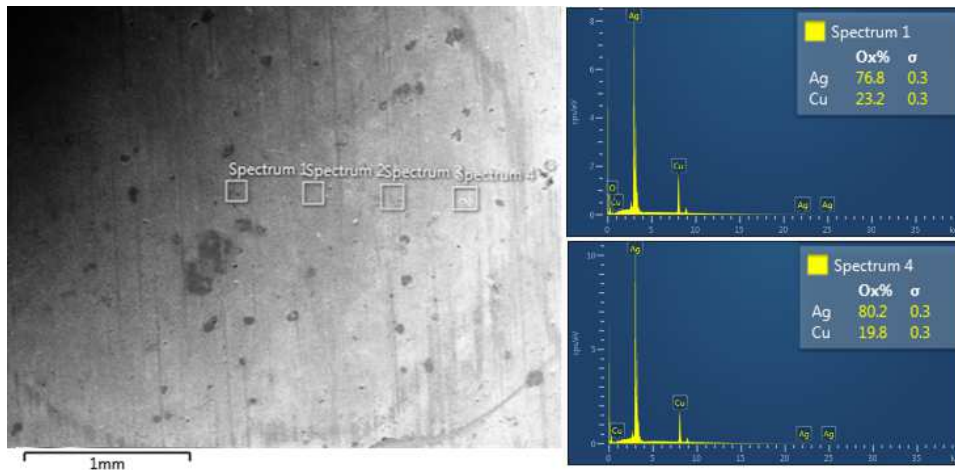
Слика 7.49: EDX анализа, зона 8 на лицу узорка ИГБП 4, $n=1200$, $E=800$ mJ, $\lambda=1064$ nm

У зонама на наличју узорка озраченим таласном дужином 532 nm (зоне 4, слика 7.50) на које је деловано енергијом 375 mJ, уклоњен је оксидни слој и површина је добила сјај али је оштећен слој сребра у виду откинутих делића слоја (спектар 1, слика 7.50). Како EDX анализа није показала присуство других елемената долази се до закључка да је повећани сјај површине последица смањења оксидног слоја који је давао мат боју површини. Промена боје није запажена што је вероватно последица мањег повећања топлоте услед деловања видљиве светлости. Не виде се трагови нечистоћа који су били присутни на зонама на лицу узорка.



Слика 7.50: EDX анализа, зона 4 на наличју узорка ИГБП 4, $n=200$, $E=375$ mJ, $\lambda=532$ nm

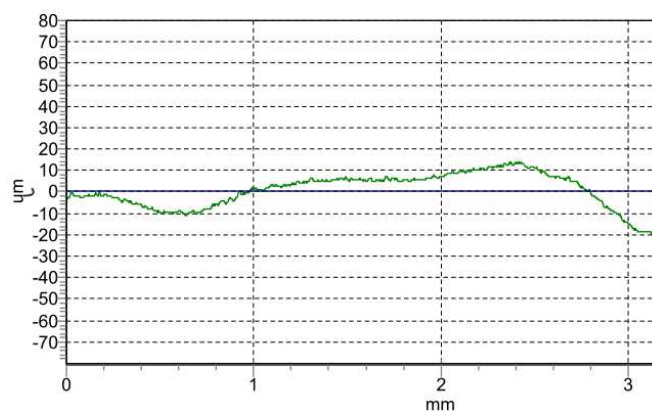
У зони 10 на наличју узорка нема присуства нечистоћа (спектар 1 и спектар 4, слика 7.51). Види се разлика у уделитема сребра и бабра на површини. Ово може бити и последица површине која је обухваћена, тј. да је у спектру 1 обухваћен део са кога је уклоњен део слоја сребра. Како је SEM анализа показала примењени параметри су довели само до благог повећања сјаја у овој зони.



Слика 7.51: EDX анализа, зона 10 на наличју узорка ИГБП 4, $n=200$, $E=270$ mJ, $\lambda=355$ nm

7.2.4.3 Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом

Профилометарска мерења је било тешко реализовати због неравне површине узорка. Узорак је фолија и био је испресавијан (слика 7.52). За његово исправљање би требало спровести пресовање а тиме би се нарушила постојећа храпавост озрачених зона.



Слика 7.52 Профил зоне 8 на лицу испитиваног узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4, $\lambda=1064$ nm, $n= 1200$, $E=800$ mJ

7.2.4.4 Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће

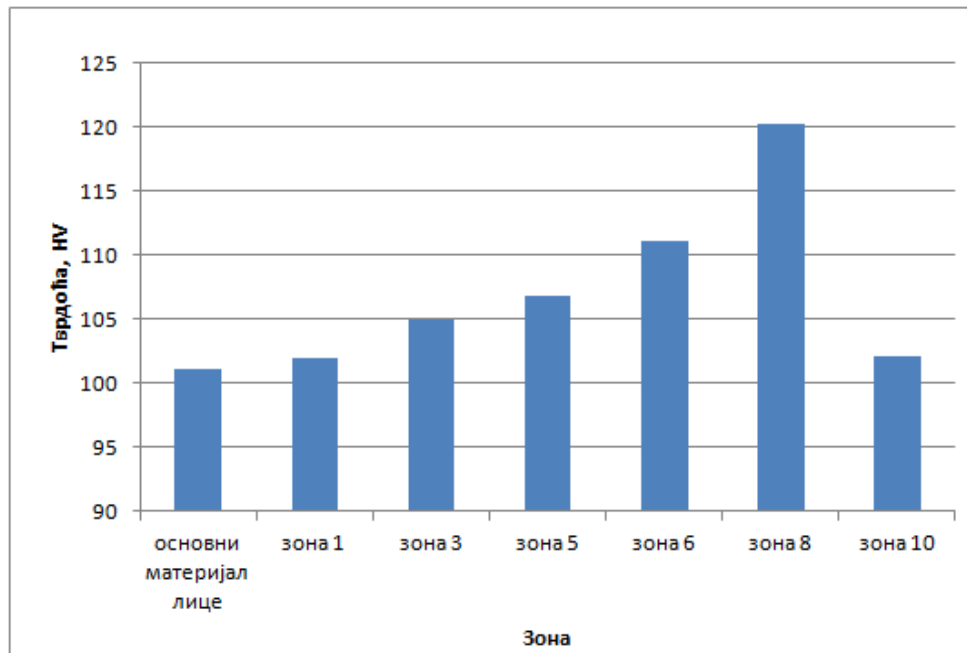
Мерења микротврдоће Викерсовом методом на озраченим и неозраченим површинама узорка спроведена су и на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 4. При испитивању је коришћено оперећење 0,098N, утискивач је четвртаста дијамантска пирамида.

Резултати мерења представљени су насликама 7.53. и 7.54..

Из резултата се види да се при деловању таласне дужине 1064 nm тврдоћа повећава линеарно са повећањем енергије (зоне 1, 3, 5, 6 и 8, табела 7.30 и слика 7.53). У зони 6 која је озрачавана највећом енергијом (800 mJ) и са 10 импулса тврдоћа се повећала за 9,8%. Када је деловано истом енергијом и са већим бројем импулса тврдоћа се повећала за 18,7% (зона 8, слика 7.53). При деловању мање енергије али већег броја импулса тврдоћа је остала константна (зона 10, слика 7.53). Ови резултати су у складу са резултатима SEM анализе који указују на морфолошке промене у овим зонама. Како је описано код узорка ИГБП 1 (поглавље 7.2.3.) тврдоћа расте услед смањења кристалних зрна .

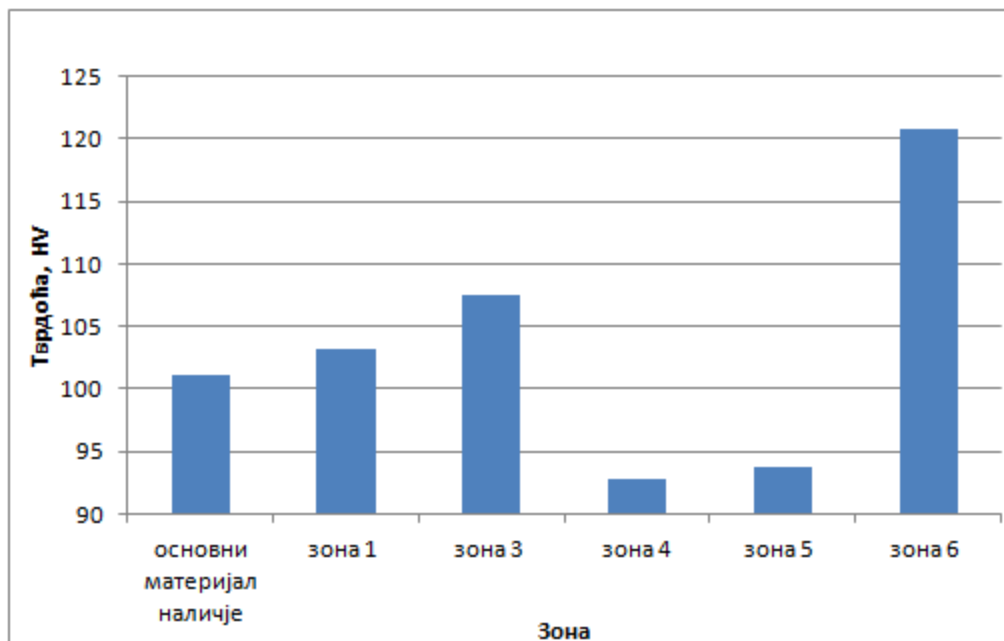
Табела 7.30: Резултати мерења микротврдоће узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 4

IGBP 4	Тврдоћа, HV
основни материјал лице	101,17
зона 1 , $\lambda=1064$ nm, n= 200, E=100 mJ	102,04
зона 3 , $\lambda=1064$ nm, n= 200, E=300 mJ	104,96
зона 5 , $\lambda=1064$ nm, n= 200, E=600 mJ	106,87
зона 6 , $\lambda=1064$ nm, n= 200, E=800 mJ	111,1
зона 8 , $\lambda=1064$ nm, n= 1200, E=800 mJ	120,2
зона 10 , $\lambda=1064$ nm, n= 1200, E=200 mJ	102,1
основни материјал наличје	101,17
зона 1 , $\lambda=532$ nm, n= 200, E=100 mJ	103,17
зона 3 , $\lambda=532$ nm, n= 200, E=300 mJ	107,53
зона 4 , $\lambda=532$ nm, n= 200, E=375 mJ	92,74
зона 5 , $\lambda=532$ nm, n= 1200, E=375 mJ	93,73
зона 6 , $\lambda=532$ nm, n= 1200, E=200 mJ	120,69



Слика 7.53: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на лицу узорка ИГБП 4

Деловањем таласне дужине 532 nm тврдоћа се повећала са порастом енергије у зонама 1 и 3 (слика 7.54). У зонама 4 и 5 је мања у односу на неозрачену површину, док у зони 6 има максималну вредност.



Слика 7.54: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на наличју узорка ИГБП 4

7.2.4.5 Одређивање прага оштећења

Праг оштећења за узорак ИГБП 4 (посребрена бакарна плочица) одређен је на основу резултата ОМ и SEM анализе. За праг оштећења је као и у преетходним случајевима сматрана вредност флуенце испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати шематски су представљени у табели 7.31. у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на чишћење и на оштећења настала на узорку. За деловање Nd:YAG I ласером таласном дужином 1064 nm (табела 7.31) праг аблације је у опсегу флуенци 1,02-1,53 J/cm² у зависности од броја примењених импулса.

Табела 7.31: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064\text{ nm}$, $t_i = 8\text{ ns}$		Број импулса	
		200	1200
Флуенца, J/cm ²	0,51	Недовољно за уклањање наслага	?
	1,02	?	Видљиви трагови нечистоћа, Није оштећен слој сребра
	1,53	Слој сребра благо оштећен	?
	3,06	Оштећен слој сребра	?
	4,08	Оштећен слој сребра и промена боје површине	Значајна промена боје, Оштећен слој сребра

При деловању мање таласне дужине (532 nm) одређени праг оштећења је у опсегу 1,02-1,53 J/cm² (табела 7.32) тако да је праг оштећења испод ове вредности.

Табела 7.32 Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064\text{ nm}$, $t_i = 8\text{ ns}$		Број импулса	
		200	1200
Флуенца, J/cm ²	0,51	Нема промена на површини	?
	1,02	?	Нису уклоњене насlage Није оштећен слој сребра
	1,53	Нису уклоњене насlage, местимично оштећен слој сребра	
	1,9	Уклоњене насlage Оштећен слој сребра	Оштећен сребрни слој

При деловању таласне дужине 355 nm и 200 импулса са флуенцом 1,37 J/cm² јављају се прва оштећења површине материјала тако да је флуенца прага оштећења мало испод ове вредности (табела 7.33).

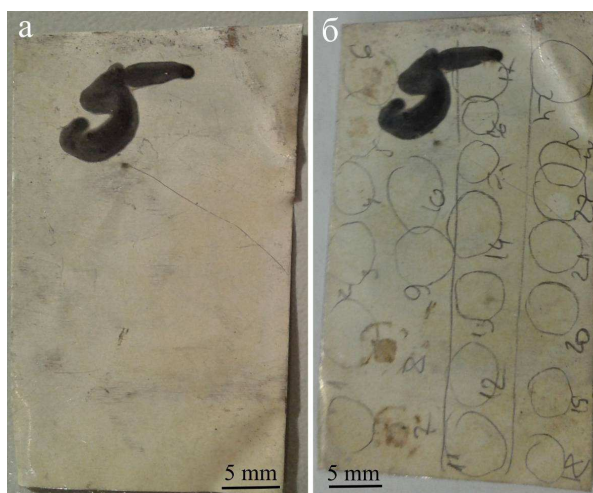
Табела 7.33: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 355 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064$ nm, $t_i = 8$ ns		Број импулса	
		200	1200
Флуенца, J/cm ²	0,69	Нису уклоњене наслаге, Нема оштећења сребрног слоја	?
	1,02	?	Нису уклоњене наслаге, Нема оштећења сребрног слоја
	1,37	Нису уклоњене наслаге, Почетак оштећења сребрног слоја	

7.2.5 Посребрена бакарна плочица ИГБП 7

Узорак је бакарна плочица дебљине 0,2 mm са превлаком од сребра дебљине 0,005 mm. Димензије узорка: 2,5 x 4,0 x 0,0205 cm (слика 7.55.).

Узорак није излаган специфичној корозионој средини. Испитивања на плочици су вршена са Nd:YAG I ласером.



Слика 7.55: Испитивани узорак посребрене бакарне плочице ИГБП 7 а) пре озрачавања и б) после означавања

Узорак ИГ БП 7 је посребрена бакарна плочица димензија 2,5x4,0x0,02cm на коју је нанесен слој сребра дебљине 5 μ m. Плочица није била излагана

специфичној корозионој средини. Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 7 Nd:YAG I ласером представљени су у табели 7.34.

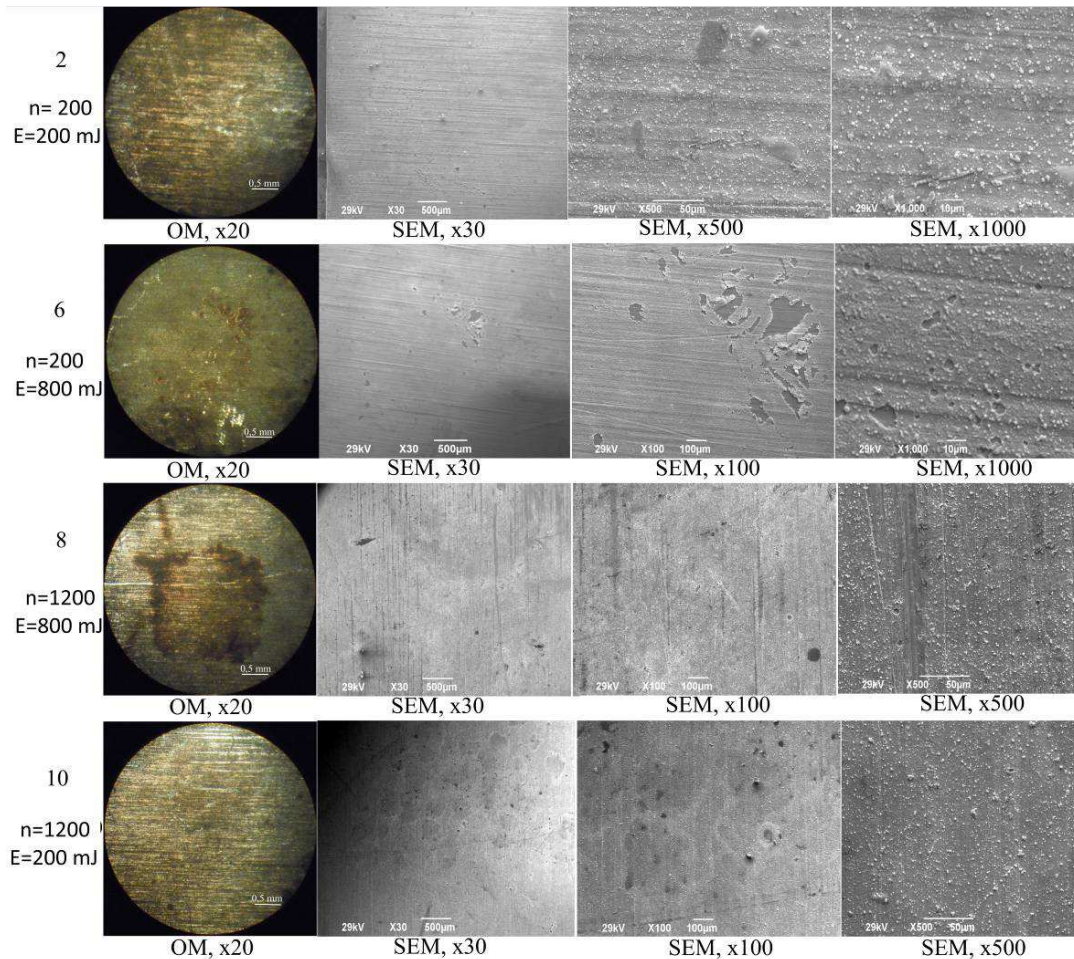
Табела 7.34: Експериментални услови озрачавања узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 7

Таласна дужина, nm	Мета	Енергија, mJ	Време озрачавања, s
1064	1	100	10
	2	200	10
	3	300	10
	4	400	10
	5	600	10
	6	800	10
	7	800	30
	8	800	60
	9	200	30
	10	200	60
532	11	100	10
	12	200	10
	13	300	10
	14	375	10
	15	375	30
	16	375	60
	17	200	60
355	18	100	10
	19	200	10
	20	250	10
	21	250	30
	22	250	60
	23	200	30
	24	200	60

7.2.5.1 OM и SEM анализа

Резултати OM и SEM анализа зона које су озрачаване снопом таласне дужине 1064 nm на узорку ИГБП 7 представљени су на слици 7.56. На зони 2 која је озрачавана енергијом 200 mJ и са 200 импулса нема видљивих трагова озрачавања површине. На SEM снимку ове зоне (слика 7.56) са увећањем 500 пута, види се присуство заосталих нечистоћа. Нема оштећења слоја сребра. У зони 6 која је озрачавана већом енергијом у односу на зону 2 (800 mJ) и са 200 импулса видљива су оштећена слоја сребра у виду откидања малих

делова. Оштећења се јављају и при истој енергији са деловањем већег броја импулса (зона 8, слика 7.56) али су у овом случају она мање површине. Ова нелогична појава би се могла објаснити мањом дебљином слоја сребра на површини узорка у околини зоне 6 у односу на зону 8 или претходно насталим оштећењима у овој области која су услед деловања ласера само повећана.

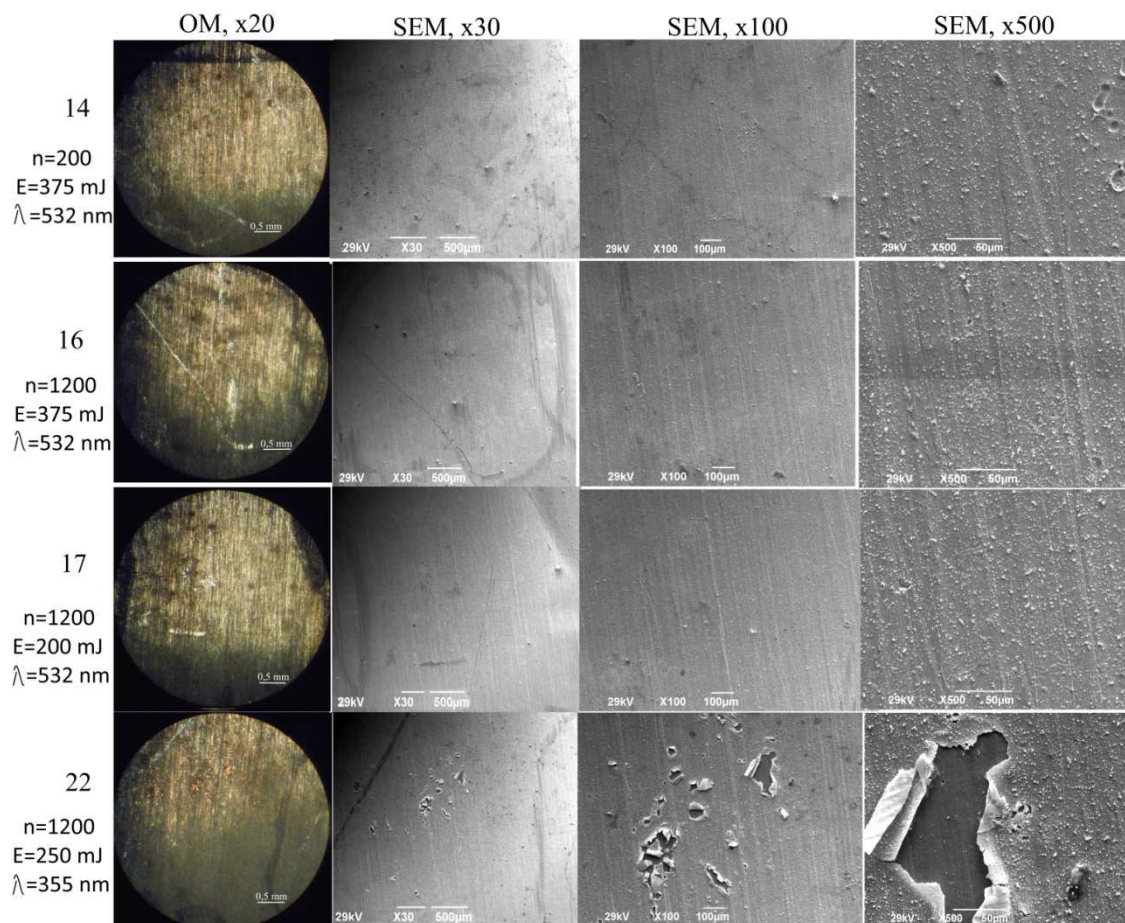


Слика 7.56 OM и SEM снимци зона на узорку ИГБП 7 након озрачавања Nd:YAG I ласером, таласне дужине 1064 nm

У зони 8 види се промена боје површине након деловања ласерског снопа. Ова појава се може протумачити на исти начин као код зоне 4 на наличју узорка ИГБП 1 и зоне 8 лицу узорка ИГБП 4 тј. као последица термичког ефекта који изазива инфрацрвено зрачење на површини узорка при коме услед оксидације долази до промене боје.

На зони 10 озраченој мањом енергијом (200 mJ) а већим бројем импулса (1200 импулса), нема видљивих промена на површни.

На зонама 14, 16 и 17 које су озрачаване таласном дужином 532 nm (слика 7.57) нису видљиве промене на површини узорка. Нема промена ни при повећање броја импулса (зона 16 у односу на зону 14, слика 7.57). За разлику од зона 14 и 16 на лицу узорка ИГБП 1 (слика 7.34) и 4 и 5 на наличју узорка ИГБП 4 (слика 7.47.) које су озрачаване истим параметрима снопа и код којих је при деловању ових параметара уклоњен корозиони слој и оштећен слој сребра, у овом случају на површини узорка нема никакве морфолошке промене.



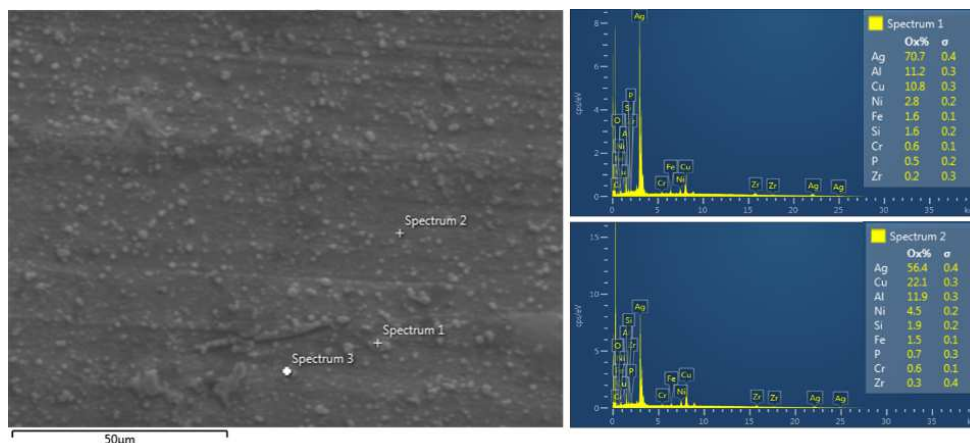
Слика 7.57 ОМ и SEM снимци зона на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7 након озрачавања Nd:YAG I ласером таласним дужинама 532 nm и 355 nm.

Зона 22 је озрачавана таласном дужином 355 nm, енергијом 250 mJ и са 1200 импулса. На њој се виде оштећења слоја сребра у виду откинутих делова (слика 7.57). Ова зона је озрачавана истим параметрима ласера као и зона 1 на наличју узорка ИГБП 1 (слика 7.36) и зона 12 на наличју узорка ИГБП 4

(слика 7.47). На зони 1 узорка ИГБП 1 настале су промене у виду отапања корозионих наслага, док на зони 12 на узорку ИГБП 4 нема промена на површини. У овој зони (зона 22, слика 7.57) видљива је промена боје површине у белу. Ово бељење је последица испаравања материјала са површине [183].

7.2.5.2 Испитивање микрохемијских промена EDX анализом

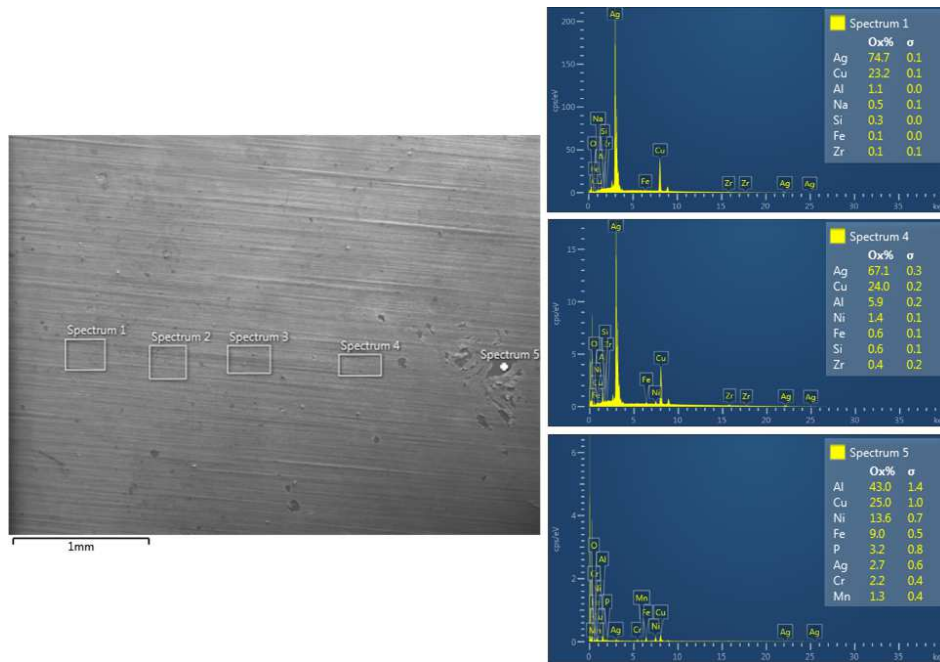
EDX анализом у зони 2 (слика 7.58) забележено је присуство неколико елемената (Al, Ni, Fe, Si, Cr, P, Zr) који потичу од механичких нечистоћа на површини узорка с обзиром на то да узорак није излаган специфичној корозионој средини. SEM анализа је показала да су у овој зони присутни трагови нечистоћа и да нема оштећења слоја сребра (слика 7.56).



Слика 7.58: EDX анализа зона 2 на лицу узорка ИГБП 7, n=200, E=200 mJ, λ=1064 nm

EDX анализа у зони 6 (спектар 1 и 4, слика 7.59) такође показује присуство елемената као што су Na, Al, Ni, Fe, Si, Cr, P, Zr. Иако је оштећен слој сребра на обе зоне нису уклоњени трагови нечистоћа. С обзиром на то да и спектар 5 у зони 6 (слика 7.59.) показује присуство свих ових елемената, а имајући у виду да би након деловања ласера испитивана површина коју обухвата спектар 5 требало да буде чист бакар, претпоставља се да су све нечистоће које се виде на узорку ИГБП 7 (у зони 2, 6 и 8) настале након спроведеног експеримента.

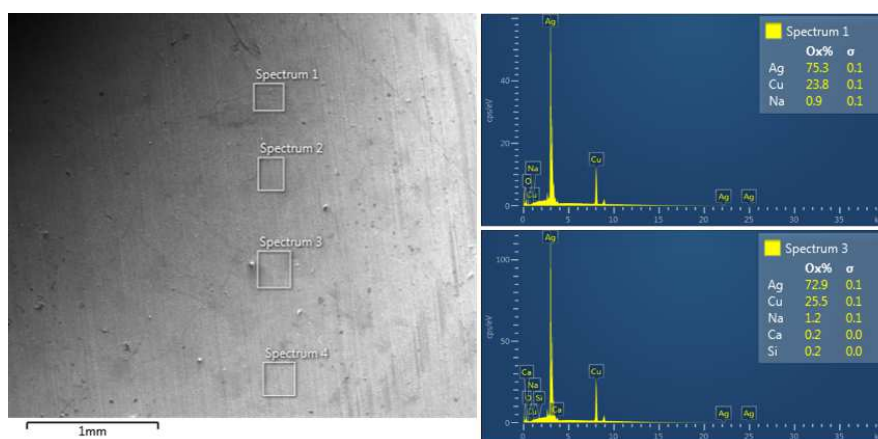
АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



Слика 7.59: EDX анализа зона 6 на лицу узорка ИГБП 7, $n=200$, $E=800$ mJ, $\lambda=1064$ nm

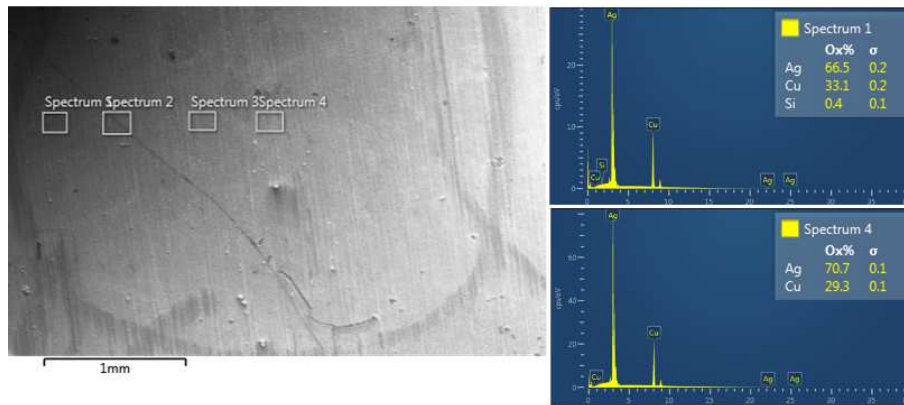
На зони 10 озраченој мањом енергијом (200 mJ) а већим бројем импулса (1200 импулса), нема видљивих морфолошких промена на површни. Нису видљива ни оштећења слоја сребра. Поређењем спектра 2 који је снимљен ближе центру зоне у односу на спектар 4 види се да је садржај сребра мањи на периферији зоне.

EDX анализа у зонама 14 и 16 које су представљене на сликама 7.60 и 7.61 респективно које су озрачаване таласном дужином 532 nm указује на присуство елемената који потичу од нечистоћа на површини узорка.



Слика 7.60: EDX анализа зона 14 на наличју узорка ИГБП 7, $n=200$, $E=375$ mJ, $\lambda=532$ nm

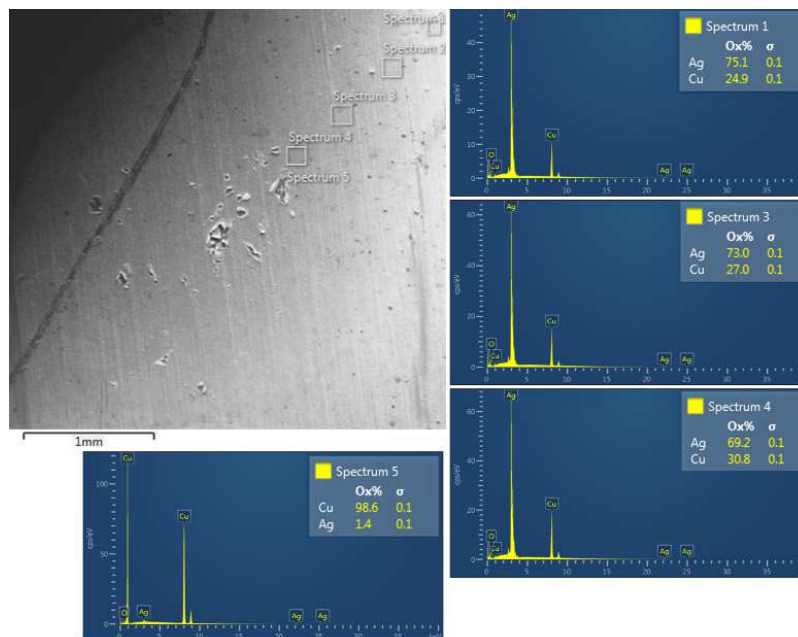
Овде су присутни елементи Na, Ca, Si и Zr у малом проценту. У зони 14 при поређењу спектра 1 и 3 (слика 7.60) се види да је у центру зоне (спектар 1) већи удео сребра него у зони 3 која је на периферији зоне. До истог закључка се долази када се упореде спектар 1 и спектар 4 на зони 16.



Слика 7.61: EDX анализа зона 16 на наличју узорка ИГБП 7, $n=1200$, $E=375$ mJ, $\lambda=532$ nm

EDX анализа зоне 22 (слика 7.62) показала је да у овој зони нема елемената нечистоћа који су присутни у претходно испитиваним зонама на овом узорку.

Поређењем спектра 1, 3 и 4 (слика 7.62) види се да садржај сребра у зони опада од периферије ка центру зоне.

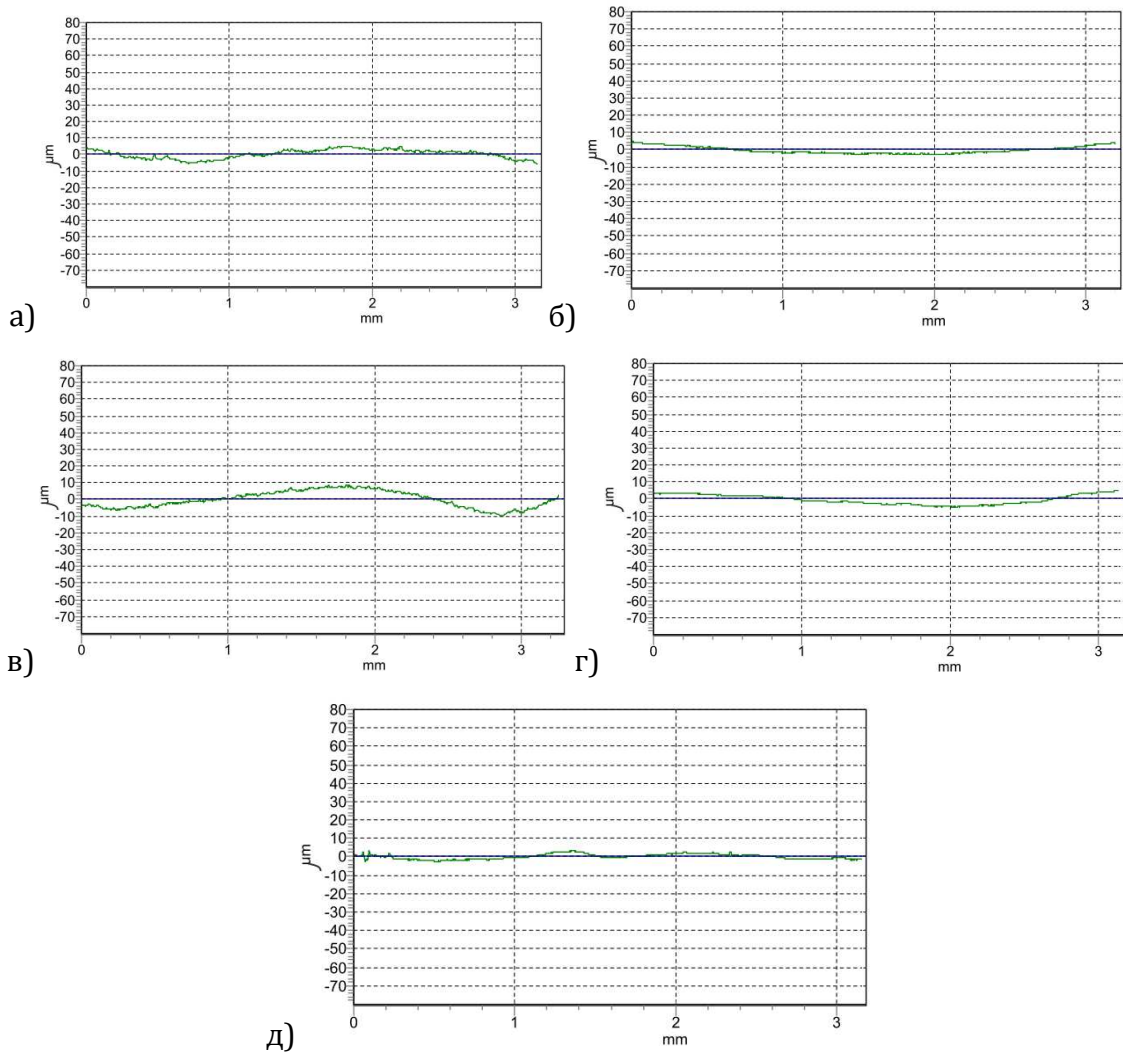


Слика 7.62: EDX анализа зона 22 на наличју узорка ИГБП 7, $n=1200$, $E=250$ mJ, $\lambda=355$ nm

Визуелном анализом фотографије узорка (слика 7.55) и ОМ анализом установљено је да је боја једино у овој зони у односу на све остале зоне на узорку, промењена у белу. Дакле, ово смањење садржаја сребра према центру зоне могло би се протумачити као испаравање слоја сребра.

7.2.5.3 Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом

Анализом резултата мерења храпавоси на озраченим зонама који су представљени на сликама 7.63 и 7.64 и у табели 7.35, закључује се да се храпавост површине мења након деловања ласерског снопа.



Слика 7.63 Профили зона а) 6, б) 7, в) 8, г) 11 и д) 12 испитиваног ИГБП 7

За сноп са $\lambda=1064$ nm, енергијом 800 mJ, са повећањем броја импулса које је представљено кроз зоне 6, 7 и 8 (слике 7.63 и 7.64 и табела 7.35) храпавост прво расте, опада и онда поново расте. Вредности средњег аритметичког одступања профила Ra су за ове зоне: 2,644, 1,948 и 4,431 μm респективно а вредности средње висине неравнина су 7,44, 3,672 и 10,59 μm респективно.

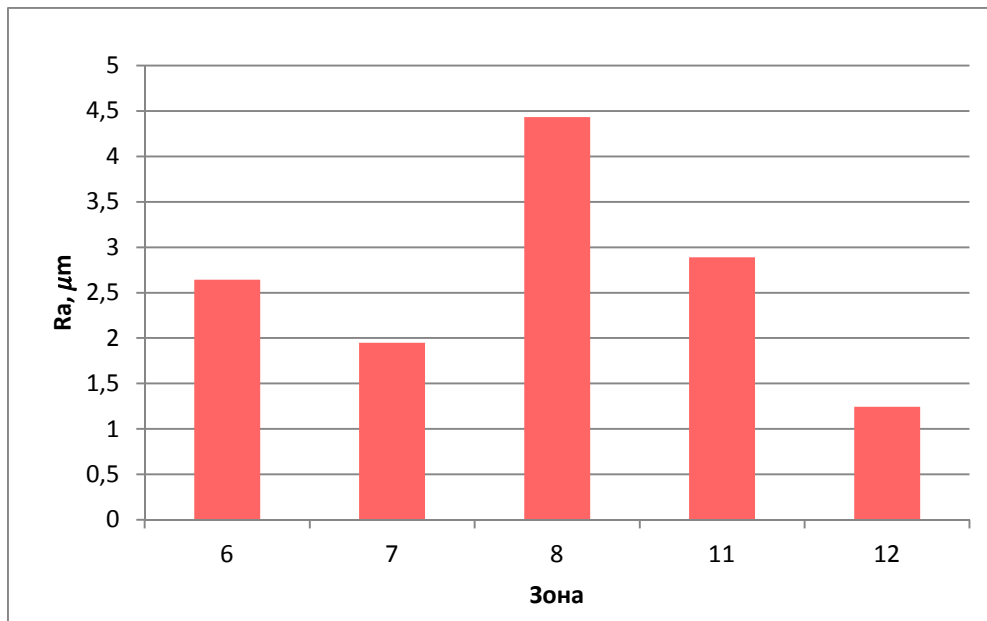
Према [225] при загревању сребрног филма нанесеног на основу од стакла мења се храпавост површине. Када температура расте на 200 и 250 степени расте и величина зрна чиме се повећава и храпавост. На 250 °C филм сребра има максималну величину зрна и храпавост. Како се даље повећава температура на 300, 350 и 400 °C величина зрна као и храпавост прво нагло опадају а онда полако расту. Када се температура повећа на 350°C на површини се образују оксиди, при нижој температури нема оксида. Раст зрна је изазван нагомилавањем и кристализацијом. Оксиди на зрнима образују изоловану област између зрна сребра. Повећањем храпавости површине током загревања повећава се и оптичко расејавање са површине и смањује се оптичка рефлекција.

Такође су и Ракочевић и његови сарадници [226] показали да са порастом величине зрна расте храпавост површине сребрног филма.

Табела 7.35: Средња аритметичко одступање профила Ra и средња висина неравнина Rz на зонама озраченим Nd:YAG I ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7

Зона	Ra, μm	Rz, μm
6 , $\lambda=1064$ nm, n=200, E=800 mJ	2,644	7,44
7 , $\lambda=1064$ nm, n=600, E=800 mJ	1,948	3,672
8 , $\lambda=1064$ nm, n=1200, E=800 mJ	4,431	10,59
11 , $\lambda=532$ nm, n=200, E=100 mJ	2,889	5,295
12 , $\lambda=532$ nm, n=200, E=200 mJ	1,244	4,007

У зонама 11 и 12 које су озрачаване таласном дужином 532 nm, истим бројем импулса (200 импулса) а различитом енергијом ласерског снопа храпавост се смањује са повећањем енергије (слике 7.63 и 7.64 и табела 7.35).



Слика 7.64: Поређење вредности средњег аритметичког одступања профила R_a неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7

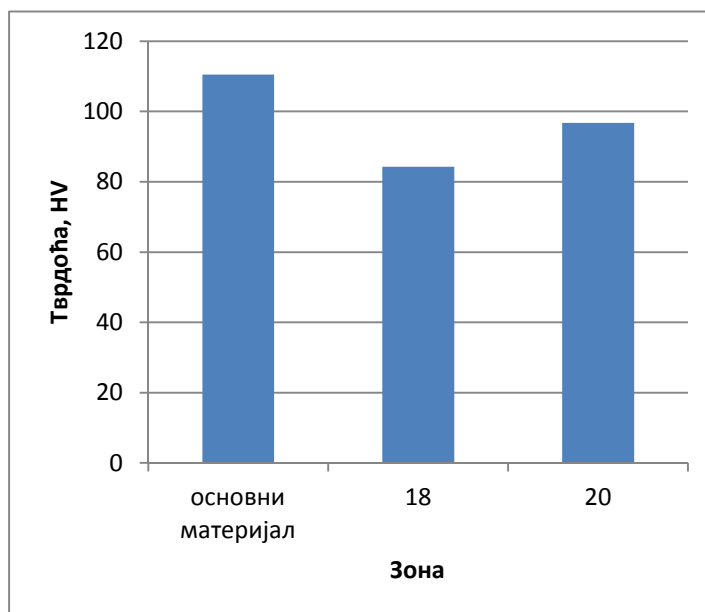
7.2.5.4 Карактеризација микромеханичких промена у зонама деловања ласером мерењем тврдоће

Мерења микротврдоће Викерсовом методом на озраченим и неозраченим површинама узорка спроведена су и на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7. При испитивању је коришћено опеређење 0,098N, утискивач је четворострана дијамантска пирамида. Резултати мерења представљени су у табели 7.36 и на слици 7.65.

При испитивању анализиране су зоне 18 и 20 које су озрачаване таласном дужином 355 nm, деловањем 200 импулса а различитим енергијама (100 и 250 mJ респективно). Из резултата се види да је микротврдоћа у озраченим зонама мања у односу на микротврдоћу неозрачене површине. У зони 18 микротврдоћа се смањила за око 24%, док је у зони 20 у односу на неозрачени део микротврдоћа мања за око 12,5%. Смањење микротврдоће у овим зонама смањење тврдоће се може приписати повећању кристаличности која је склонија храпавости што доводи до смањења кристалне густине и мање тврдоће [220,221].

Табела 7.36: Резултати мерења микротврдоће узорка посребрене бакарне плочице ИГБП 7

зона	Тврдоћа, HV
основни материјал	110,5
18, $\lambda=355\text{ nm}$, $n=200$, $E=100\text{ mJ}$	84,23
20, $\lambda=355\text{nm}$, $n=200$, $E=250\text{ mJ}$	96,73



Слика 7.65: Поређење вредности микротврдоће по Vickers-у неозрачене површине и зона третираних ласером на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7

Када се упореде тврдоће узорка ИГБП 1 (слике 7.43 и 7.44 и табела 7.35), ИГБП 4 (слике 7.53 и 7.54) и ИГБП 7 (слика 7.65) долази се до закључка да површине узорка ИГБП 1 и ИГБП 4 које су биле под утицајем корозионе средине имају мању тврдоћу у односу на површину узорка ИГБП 7 која није излагана корозионој средини и то тако да је код узорка ИГБП 1 код кога су корозиони производи настали под утицајем раствора NaCl, тврдоћа најмања (табела 7.25).

При деловању таласне дужине 1064 nm тврдоћа је порасла и у зони 7 на лицу узорка ИГБП 1 (табела 7.25.) и у зони 6 на лицу узорка ИГБП 4 које су озрачаване истим параметрима ласера (енергијом 800 mJ и са 200 импулса). Поређењем зоне 14 на лицу узорка ИГБП 1 (табела 7.25) и зоне 4 на наличју узорка ИГБП 4 које су озрачаване таласном дужином 532 nm, енергијом 375 mJ и са 200 импулса види се да је и овде исти начин у промени тврдоће, тј. у оба случаја долази до смањења тврдоће након деловања ласера на површину.

Такође тврдоћа се смањује и у зони 19 на лицу узорка ИГБП 1 (табела 7.25) и у зони 20 на узорку ИГБП 7 који су озрачавани таласном дужином 355 nm, енергијом 200 mJ и са 200 импулса.

Са друге стране, док се код зоне 2 на наличју узорка ИГБП 1 (табела 7.25) тврдоћа смањила у односу на неозрачени део површине (за око 8,5%), код зоне 6 на наличју узорка ИГБП 4 која је озрачавана истим параметрима (таласна дужина 532 nm, енергија 200 mJ и са 1200 импулса) тврдоћа је порасла за око 19,3% у односу на неозрачену површину.

7.2.5.5 Нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером у узорку посребрене бакарне плочице

Симулација ширења топлоте настале услед деловања ласера на посребреној бакарној плочици изведена је такође помоћу COMSOL Multiphysics софтверског пакета како је то био случај и код месингане плочице. И у овом случају је моделовање спроведено са циљем да се помоћу модела дође до сазнања о расподели температуре око зоне деловања ласерског снопа и о максималним температурама које се при томе достижу ради предвиђања евентуалних промена које могу настати у датим условима и одређивања оптималних параметара за безбедан рад ласера на датом материјалу.

Добијени резултати су поређени са резултатима мерења температуре на узорку методом термографије, одакле се на основу усклађености резултата долази до закључка о евентуалним корекцијама које треба унети у модел како би се он ефикасно употребљавао у даљим испитивањима и раду. Уколико се добије добар модел чији су резултати упоредиви са експерименталним ствара се могућност за брже и јефтиније одредиђивање опсега у коме се налазе оптималне вредности процеса чишћења чиме је и процес оптимизације параметара ласера за безбедно чишћење ефикаснији а такође и избегава се експеримент на реалним артефактима и њихово евентуално уништавање.

У симулацији је коришћена метода коначних елемената (енг. FEM) и модул Heat Transfer in Solid, тј. модул за транспорт топлоте у чврстим телима. Овај

модул описује размену топлоте кондукцијом и у њему су унапред дефинисане одговарајуће једначине дефинисане у поглављу 5.9.

Обликован је 3D модел просторне расподеле температуре који се заснива на прорачуну загревања површине четвртасте посребрене бакарне плочице димензија 4x2,5x0,05 cm са превлаком од сребра дебљине 0,005 mm наносекундним ласерским снопом и анализи промене температуре у материјалу.

Особине материјала које су коришћене у моделу обухватају коефицијент апсорпције, рефлективност, специфични топлотни капацитет, коефицијент топлотне проводљивости и густину за таласну дужину ласерског зрачења у инфрацрвеној области (1064 nm). Искоришћени су подаци програмског пакета Comsol (са корекцијама које су се односиле само на рефлективност површине узорака, базиране на описима узорака у експерименту) за месинг легуру C2600 који су представљени у табели 7.37.

Табела 7.37: Особине материјала посребрене бакарне плочице, коришћене у симулацији

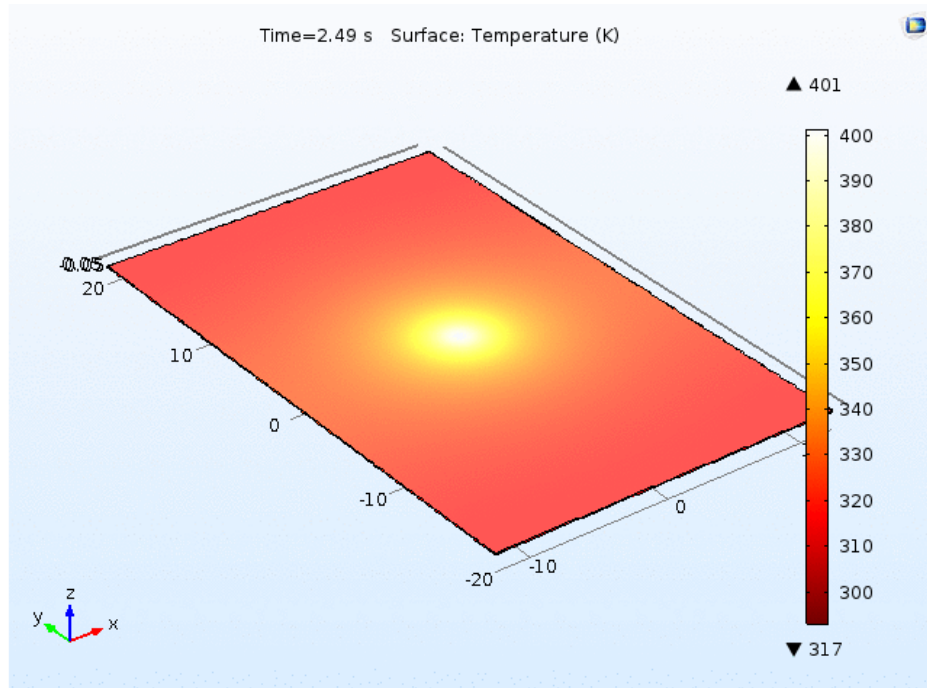
Особине	Сребро	Бакар
Густина, ρ , kg/m ³	10490	8960
Коефицијент топлотне проводљивости, K, W/mK	429	401
Специфични топлотни капацитет, C_p , J/kgK	240	385
Температура топљења, °C	962	1084
Рефлективност		

На слици 7.66 је дат модел ове плочице за тренутак постизања максималне температуре када је она озрачавана ласерским снопом таласне дужине 1064 nm, енергијом 750 mJ у временском периоду 3 s, за случај када је дужина пулса 8 ns и фреквенција 15 Hz.

Мрежа коначних елемената је довољно фина (састоји се од 44592 тетраедарских елемената и 972 ивичних елемената). Сматра се да се део ласерског снопа који се рефлектује са површине, не враћа назад на површину. Моделован ласерски снап је просторног облика Гаусове криве стандардне девијације. И у овом случају је узето у обзир да је процес

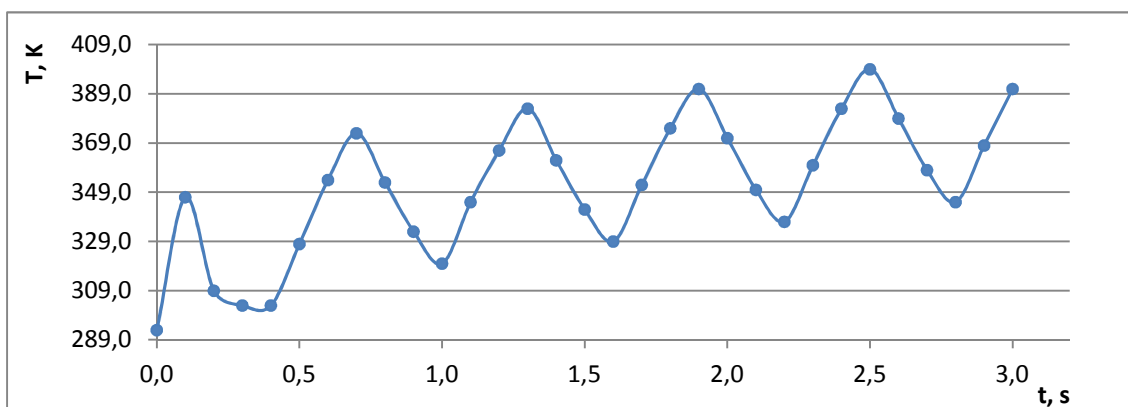
нелинеаран, да се изнад површине озрачене ласером образује плазма и да услед тога до површине стигне између 10 и 20 % укупне енергије [213].

Према моделу максимална температура која се при томе постиже је 401 К. Топлота се равномерно шири од центра мете ка периферији.



Слика 7.66: Узорак посребрене бакарне плочице: приказ расподеле температуре на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре

Нумерички модел расподеле температуре у времену у тачки у којој се постиже максимална температура током озрачавања узорка представљен је на слици 7.67.



Слика 7.67: Временска крива добијена нумеричким симулацијама на узорку посребрене бакарне плочице

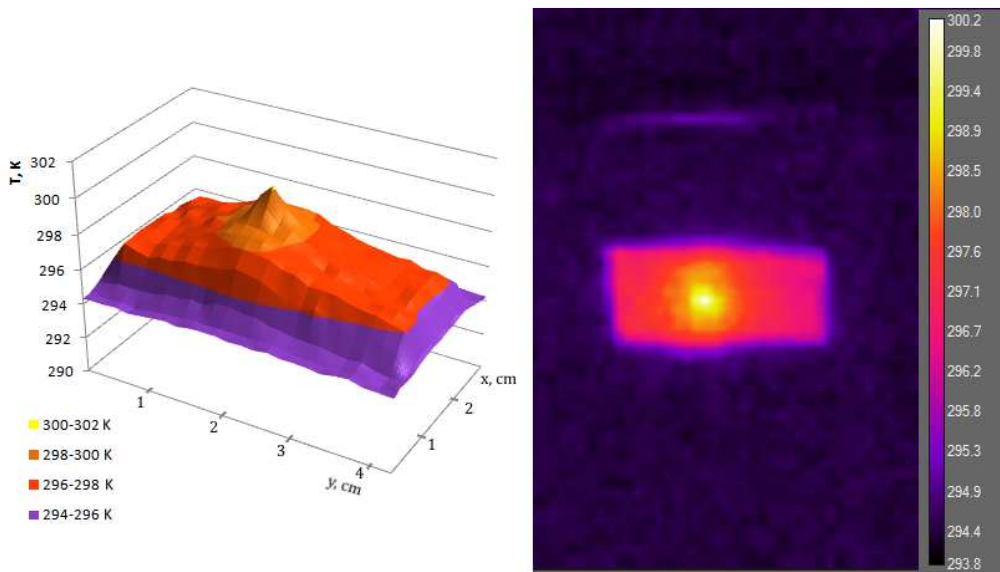
Температура постепено расте до максималне вредности. Са сваким импулсом она нагло порасте и након њега нагло опадне да би са следећим импулсом достигла још већу вредност. Ради поједностављења процеса моделовања и у овом случају као и код месингане плочице оптимизација процеса је рађена са апроксимацијом да је постојао 1 импулс у трајању од 3 s са средњом снагом ласера.

7.2.5.6 Термографско одређивање зоне ширења топлоте индиковане ласером

Анализа термографском методом спроведена је и на узорку посребрене бакарне плочице дебљине бакра 0,5 mm и дебљине сребрног слоја 0,005mm IC камером FLIR E40 (поглавље 5.10.) током озрачавања плочице Nd:YAG I ласера таласне дужине $\lambda=1064$ nm. Услови снимања и параметри камере су приликом експеримента били исти како је описано у поглављу 7.2.1.7. код испитивања плочице од месинга: удаљеност од предмета 1 m, емисивност 0,98, атмосферска температура 23°C, рефлектована температура 22°C, релативна влажност 50%, трансмисивност 1.

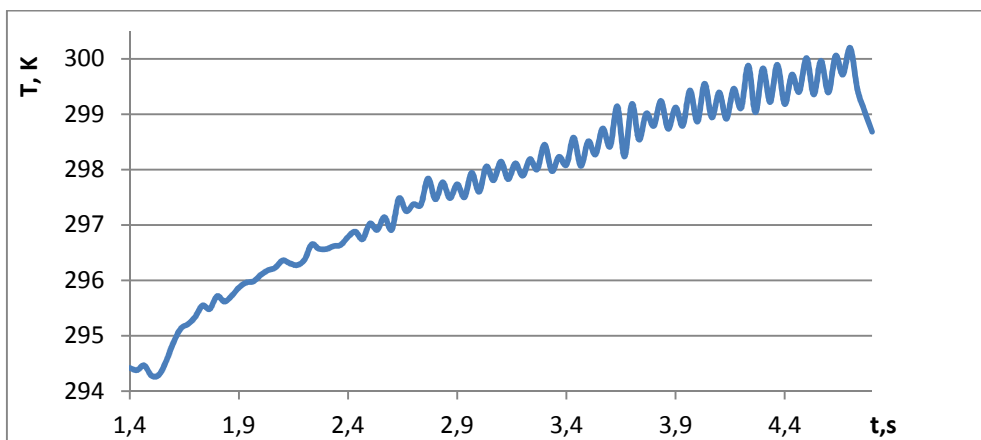
Појава ширења топлоте је снимана са стране деловања ласера (предња страна узорка) као појединачни снимак (single shot) и као филмски запис са фреквенцијом од 30 снимака у секунди (слика 7.21).

Ради добијања термограма, добијени снимци обрађени су такође у софтверу FLIR ResearchIR. Снимак расподеле температуре на површини узорка у тренутку постизања максималне температуре и графички приказ добијен помоћу извезених података (CSV фајлови) представљени су на Слика 7.68 помоћу "ironbow" палете боја. Са слике се види да је максимална постигнута температура 300,2 K. Температура равномерно опада од центра озрачене зоне ка периферији. У пречнику око 1,3 cm око центра мете температура је била око 298 K. На рубовима узорка температура је износила око 296 K. Као и месинг и бакар и сребро добро проводе топлоту тако да је овде температура на површини узорка порасла за око 27 степени Келвина.



Слика 7.68: Узорак ИГБП 7: а) графички приказ и б) снимак термовизијском камером расподеле температуре на узорку у тренутку постизања максималне температуре

Помоћу алатке temporal plot у оквиру софтверског пакета FLIR ResearchIR добијена је временска расподела температуре у тачки где се постиже максимална температура на узорку. Ова расподела представљена је на Слика 7.69. Температура се постепено повећава са сваком импулсом да би након тога нагло опала и са следећим импулсом поново порасла на још већу температуру до максималне вредности од 299,2 К. Тако се добије тестераста структура дијаграма. Поређењем ове температуре са температуром која је добијена нумеричким моделом (слика 7.67) а која је износила 401 К, закључује се да је разлика између модела и експеримента велика (око 100 степени Келвина).



Слика 7.69: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку посребрене бакарне плочице ИГБП 7

Одступање симулираних резултата од резултата добијених експериментом са термовизијском камером, могло је настати из више разлога:

- 1) У највећој мери на одступања утиче непознавање тачне вредности коефицијента рефлексије површине, односно абсорпције узорка, већ су те вредности биране таблично само на основу материјала, а не и на основу обраде површине узорака, који може имати велики утицај, као и присутност нечистоћа и нехомогеност на самој површини.
- 2) Губици расејања ласераког снопа на плазми формираној услед аблације узрти су произвољно према литератури.. За утврђивање ових губитака била би неопходна сложена експериментална мерења уз напредније математичко и теоријско моделовање.
- 3) Поједине константе материјала нису биле егзактно познате, него су узете према литератури.
- 4) Могуће је да је требало више да се урачуна предаја топлоте амбијенту.

7.2.5.7 Одређивање прага оштећења

Праг оштећења за плочицу од месинга одређен је на основу резултата ОМ и SEM анализе. За праг оштећења је сматрано да је то вредност флуенце испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати шематски су представљени у табелама 7.38-7.39 у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на чишћење „Недовољно“ и „Задовољавајуће“ и на оштећења настала на месингу. Ознака у облику упитника „?“ односи се на комбинације параметара ласера које нису испитане у оквиру дисертације за њих се не може донети закључак о ефектима који би настали услед деловања ласера.

Узорак ИГБП 7 није излаган корозионој атмосфери. Из резултата експеримента се види да је праг оштећења за чишћење таласном дужином 1064 nm и са 200 импулса у области вредности флуенце између 1,53 J/cm² и 2,04 J/cm² у зависности од броја импулса.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА МЕТАЛНИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 7.38: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 1064 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064$ nm, $t_i = 8$ ns		Број импулса		
		200	600	1200
Флуенца, J/cm ²	0,51	Недовољно за уклањање нечистоћа	?	?
	1,02	Недовољно за уклањање нечистоћа	?	Нису видљиве промене на површини
	1,53	Недовољно за уклањање нечистоћа	?	?
	2,04	Оштећен слој сребра Уклоњене нечистоће	?	?
	3,06	Површина је потамнела Оштећен је слој сребра	Површина је потамнела Оштећен је слој сребра	Површина је потамнела Оштећен је слој сребра
	4,08	Површина је потамнела Оштећен је слој сребра	Површина је потамнела Оштећен је слој сребра	Површина је потамнела Оштећен је слој сребра

При деловању таласне дужине 532 nm и са 200 импулса праг оштећења је већи од 11,9 J/cm² (табела 7.39).

Табела 7.39: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГБП 1 Nd:YAG II ласером, таласном дужином 532 nm

Nd:YAG II $\lambda=1064$ nm, $t_i = 8$ ns		Број импулса	
		200	1200
Флуенца, J/cm ²	1,02	?	Нема оштећења површине
	1,9	Уклоњене насlage Нема оштећења површине	Нема оштећења површине

При деловању таласном дужином 355 nm и са 1200 импулса праг оштећења је мањи од 1,37 J/cm² јер при овој флуенци настају оштећења на површини сребра.

8 АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

8.1 Увод

Чување, конзервација и рестаурација керамичких артефаката је област која је од великог интереса за научнике, инжењере, архитекте и археологе. Керамички артефакти имају важну улогу у археологији јер су међу предметима који се најчешће налазе на археолошким налазиштима.

Испитивања керамике која је пронађена на археолошким налазиштима захтева мултидисциплинарни приступ који разматра историјске елементе, стилске анализе и хемијско-минеролошки састав који су карактеристичани за сваку епоху и област производње.

Грнчари обично користе локалне сировине и састав керамике може бити кључ за одређивање порекла глине и у неким случајевима податак о евентуалним миграцијама становништва или контактима са суседима [227].

Керамички предмети су састављени од смесе природних материјала који се различитим процесима преводе у чврсту, крту супстанцу велике термичке отпорности, велике тврдоће и хемијске стабилности. Керамика је заузимала важно место у животу људи кроз историју. У прошлости је коришћена за практичне и декоративне предмете, као структурни материјал за зграде, аквадукте и др.

Ласери отварају нове могућности за испитивања у области археологије и уметничке керамике. Како је у претходним поглављима наведено, предности ласерског чишћења су могућности велике просторне и временске контроле и прецизности, селективности материјала, тренутног мењања параметара ласера и еколошке прихватљивости процеса. Посебну пажњу је потребно посветити контроли радних услова који омогућавају безбедну примену ласерског чишћења на предметима културне баштине израђене од керамике. У оквиру дисертације, за анализу деловања ласера на керамику коришћене су методе анализиране у поглављу 5. Поред археолошке керамике, ласером је

третиран и узорак савремене керамике, с циљем да се направи паралела и сагледају сличности и разлике између археолошке и савремене керамике.

Анализа микроструктуре и микроморфологије површине узорка савремене керамичке плочице пре и после озрачавања спроведена је оптичким микроскопом марке Olympus CX41, са увећањима 40 и 100 пута. Састав испитиване керамике одређен је XRF методом. Микроморфолошке промене анализиране су испитивањем храпавости неозрачених и озрачених површина, док су микромеханичке промене анализиране поређењем микротврдоће озрачених и неозрачених површина. Одређивање зоне ширења топлоте индуковане ласером спроведено је методом термовизије, при чему је коришћена камера марке FLIR E40.

Микроструктура и микроморфологија површине узорка ИГ04 посматрана је оптичким микроскопом и SEM-ом марке JEOL JSM-6610LV са INCA350 енергетско-дисперзивним спектрометром (EDX). EDX анализа је коришћена за прелиминарну елементарну анализу узорка и за одређивање промена у саставу материјала озрачених зона и уклоњеног материјала. SEM/EDX испитивања спроведена су и на попречном пресеку узорка на међуповршини глазура/керамика. Ови резултати су коришћени као референтне вредности за морфолошке и хемијске анализе.

Узорак је такође анализиран преносивим рентгенско флуоресцентном спектрометријом (XRF) модел XL 3t 900He, Thermo Fisher SCIENTIFIC. Овом техником су брзо добијени резултати анализе основних елемената и елемената у траговима на испитиваном узорку.

Неке од озрачених зона анализиране су и снимљене SZX10 OLYMPUS микроскопом и помоћу Olympus cellSens Dimension софтверског пакета помоћу којег је комбиновано више RGB слика у једну вишеслојну слику.

Микроструктура керамичких узорака ИГ02-3 и ИГ02-8 испитивана је оптичким микроскопом марке Olympus CX41, са увећањима 40 и 100 пута. Састави испитиваних керамика одређени су XRF и LIBS методом. Овај некомерцијални систем за LIBS анализу развијен је у Институту за Физику у Београду.

За микроструктурну и микрохемијску карактеризацију узорака ИГ203 А и ИГ203 Б коришћен је скенирајући електронски микроскоп JEOL JSM-6610LV са EDX марке INCA350. Микроструктура и микроморфологија површине керамике и попречног пресека посматрани су оптичким микроскопом SZX10 OLYMPUS.

8.2 Резултати и дискусија

8.2.1 Савремена керамика

Сировине које се користе за израду керамичких плочица су глинени минерали ископани из земљине коре, природни минерали као што је фелдспат који снижава температуру печења и хемијски адитиви који се додају због обликовања. Минерали се обично оплемењују у близини рудника пре него што се допреме до фабрике. Сировине морају бити самлевене.

Глазура је стакласти материјал синтетисан тако да се топи током печења керамике (на температурама од 950°C до 1250°C), и након тога током хлађења се лепи за њену површину. Улога глазура је да обезбеди отпорност на влажење а такође и декорација плочица, будући да могу бити бојене или текстуриране.

За већину керамичких производа, укључујући и плочице, састав је одређен количином и врстом сировинског материјала. Сировински материјал такође одређује боју плочица које могу бити црвене или беле, сиве у зависности од садржаја гвожђа у коришћеном сировинском материјалу.

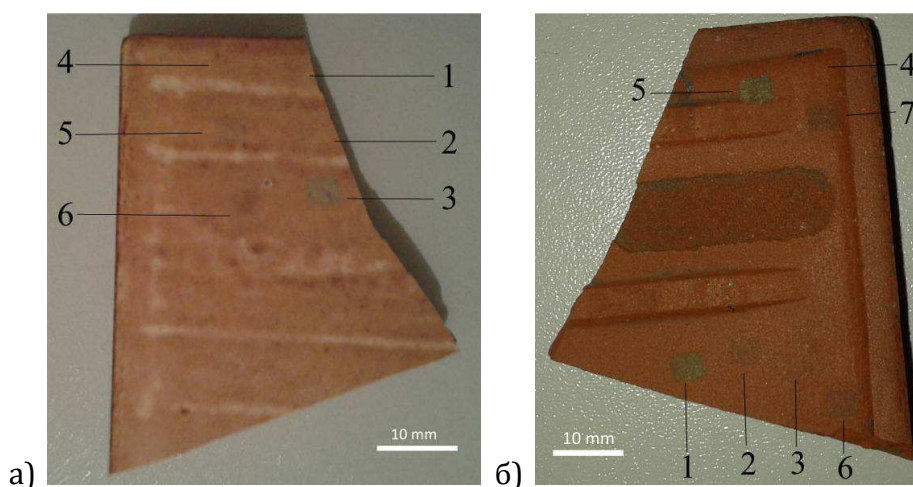
Процес производње керамичких плочица обухвата неколико корака: дозирање, мешање и млевење, сушење распршивањем, обликовање, сушење, глазирање и печење.

У индустријској керамици преовладавају оксиди SiO_2 и Al_2O_3 , при чему је обично удео SiO_2 преко 60%. Удели Fe_2O_3 и TiO_2 би требало да буду мали да би се избегло нежељено бојење керамике. Алкални оксиди K_2O и Na_2O су основа за формирање течне фазе. Земноалкални оксиди CaO и MgO требало би да буду присутни у малим количинама због могућности претераног

течења као и нежељене промене боје керамике. Поред овога у састав сировине улазе и компоненте које се губе током печења (испаравају).

Глазура се састоји од SiO_2 , Al_2O_3 и флуksног средства. SiO_2 је основна компонента стакла. Међутим она се не може самостално користити за добијање глазури због високе температуре топљења (око 1700°C). Стога се у састав глазури додају флуksна средства-хемијска једињења (најчешће оксиди CaO , MgO , Na_2O , K_2O , ZnO , BaO , PbO и др.) која снижавају температуру топљења SiO_2 . Al_2O_3 добијен из глине је трећа основна компонента глазури која има улогу „учвршћавања“ глазури током печења. Оваква глазура је безбојна или беле боје. За бојење глазури додају се различита бојила-метални оксиди-гвожђа, бакра, хрома, калаја, цирконијума итд.

Испитивани узорак је несиметрични део подне керамичке плочице, израђене од алумо-силикатне црвене керамике глазираном са једне стране. Највеће димензије узорка су $5 \times 4,5 \times 0,9 \text{ cm}$ (слика 8.1). Испитивања су спроведена и на глазираној и на неглазираној површини плочице.



Слика 8.1: Испитивани узорак савремене керамике а) глазирана и б) неглазирана страна

Узорак је озрачаван Nd:YAG I ласером. Коришћене су све три таласне дужине (1064, 532 и 355 nm) са различитим енергијама при истом времену озрачавања (10s).

Узорак савремене керамичке плочице чишћен је комерцијалним Nd:YAG I на глазираној и неглазираној страни узорка. При томе су коришћене примарна таласна дужина $\lambda=1064 \text{ nm}$ и други (532 nm) и трећи (355 nm) хармоник

ласера. Експериментални услови озрачавања представљени су у табели 8.1. Поједине зоне су квашене пре озрачавања да би се испитала ефикасност чишћења при квашењу површине, док су остале зоне чишћене без квашења. Време трајања озрачавања свих испитиваних зона је било 10 s. Сва озрачавања су спроведена на атмосферским условима.

Табела 8.1: Експериментални услови чишћења на узорку савремене керамике

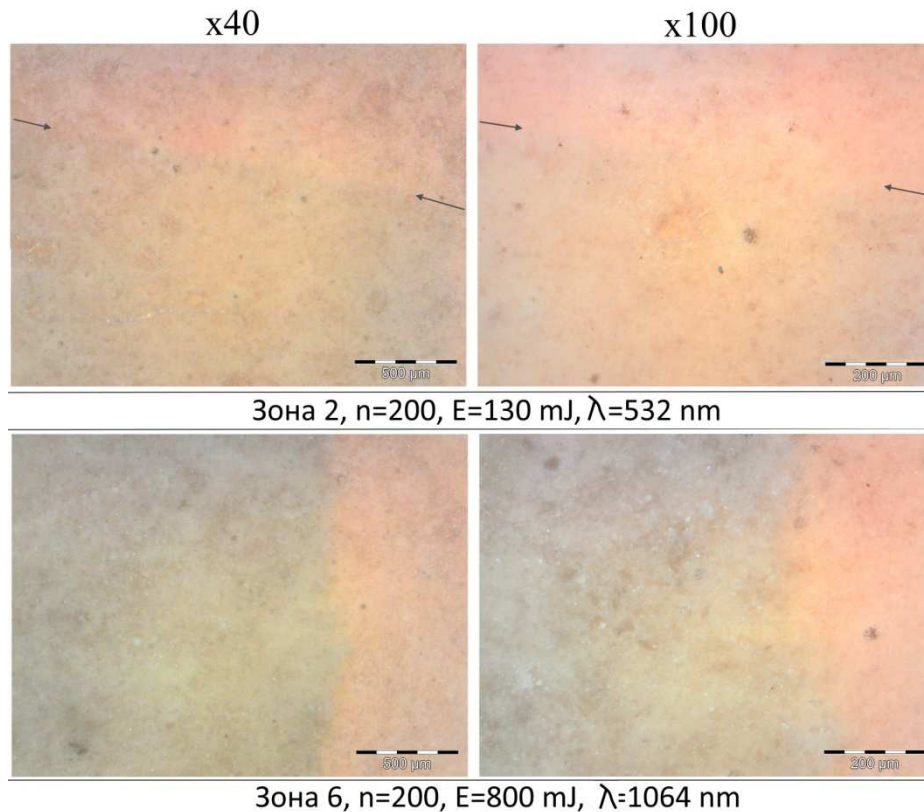
Савремена керамичка	зона	λ , nm	E, mJ	t, s	Експериментални услови
Глазирана површина	1I	355	130	10	суво
	2I	532	300	10	суво
	3I	532	130	10	суво
	4I	1064	130	10	суво
	5I	1064	300	10	суво
	6I	1064	800	10	суво
Неглазирана површина	1II	1064	800	10	суво
	2II	1064	300	10	суво
	3II	1064	130	10	суво
	4II	1064	300	10	влажно
	5II	1064	800	10	суво
	6II	532	300	10	суво
	7II	532	300	10	влажно

8.2.1.1 ОМ анализа

Макроморфолошка анализа зона керамичке плочице које су озрачене Nd:YAG I ласером спроведена је оптичком микроскопијом (слике 8.2 и 8.3) увећањима 40 и 100 пута. Са снимака се може видети да ни у једном случају није дошло до топљења површине нити до образовања кратера. На појединим зонама дошло је до промене боје-тамњења површине услед деловања ласерске светлости. Ове промене се јављају и на глазираној и на неглазираној површини при таласним дужинама $\lambda=532$ nm и $\lambda=1064$ nm. Стрелице на сликама указују на границу између озрачене и неозрачене површине.

На глазираној површини промене су видљиве само у две зоне деловања, и то промене у боји глазури. То су зоне 2 и 6. На зони 5 која је озрачена истом

енергијом као и зона 2 само са $\lambda=1064$ nm нема видљивих промена. Ово указује на то да је абсорпција ласерске светлости $\lambda=532$ nm од стране глазуре испитиваног узорка већа од абсорпције ласерске светлости $\lambda=1064$ nm. Будући да је ова зона озрачена мањом енергијом а при истој таласној дужини као и зона 6 закључује се да је вредности енергије прага оштећења глазуре за ту таласну дужину ($\lambda=1064$ nm) између $1,5 \text{ J/cm}^2$ (300 mJ) и 4 J/cm^2 (800 mJ).

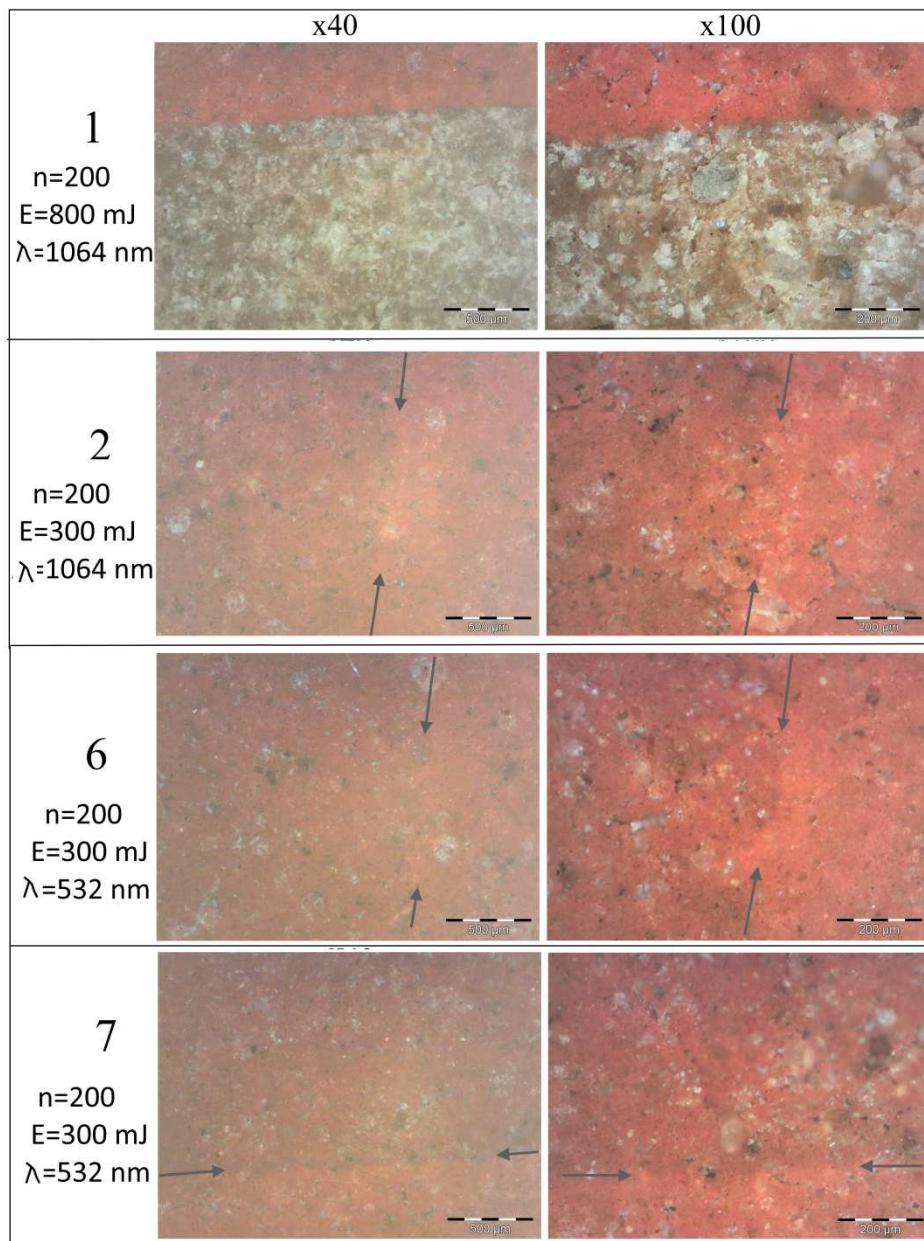


Слика 8.2: OM снимци зона 2 и 6 на предњој (глазираној страни) узорка савремене керамике након озрачавања Nd:YAG I ласером

Праг оштећења за $\lambda=532$ nm је између вредности $0,66 \text{ J/cm}^2$ (130 mJ) и $1,5 \text{ J/cm}^2$ (300 mJ) будући да у зони 3 озраченој енергијом 130 mJ није било промена.

На наличју узорка највеће промене боје су видљиве при деловању ласерског снопа таласне дужине $\lambda=1064$ nm и енергији E=800 mJ (слика 8.3, зона 1). При мањој енергији (300 mJ) тамњење је присутно али у много мањој мери како за таласну дужину $\lambda=1064$ nm тако и за $\lambda=532$ nm (слика 8.3, зоне 2 и 6). Међу овим зонама нема значајније разлике ни у боји ни у морфологији површине

тако да се може закључити да је абсорпција светлости неглазиране стране испитиване керамике за ове две таласне дужине слична.



Слика 8.3: ОМ снимци зона 1, 2, 6 и 7 на задњој (неглазираној страни) узорка савремене керамике након озрачавања Nd:YAG ласером (стрелице указују на границу између озрачене и неозрачене површине)

Када се, за исту вредност енергије, делује таласном дужином $\lambda=532$ nm на претходно водом влажену површину долази до тамњења површине за нијансу више него у случају када је озрачавање вршено на суву површину (слика 8.3, зоне 6 и 7).

На зонама 3 и 4 (слика 8.1) нема видљивих промена ни у боји ни у морфологији површине. Зона 3 је озрачавана таласном дужином $\lambda=1064$ nm при енергији 130 mJ. Узевши у обзир да је до тамњења површине дошло при деловању енергије 300 mJ (слика 8.3, зона 2) долази се до закључка да је за ову таласну дужину праг оштећења при енергији између 130 и 300 mJ. Зона 4 је озрачена истим параметрима ласера као и зона 2 ($\lambda=1064$ nm и $E=300$ mJ) али са разликом да је површина наквашена водом пре озрачавања. За разлику од зоне 2 у зони 4 није дошло до тамњења површине што указује на то да се квашењем површине постигло смањење абсорбоване енергије снопа у материјалу, јер вода абсорбује део енергије. Код мокрог чишћења у случају када је абсорптивност подлоге велика чишћење ће бити ефикасно уколико се температура на граничној површини течност-подлога јако повиси тако да експлозивно испаравање течности доводи до ефикасног уклањања честица. Када је абсорптивност течног слоја велика ефикасност чишћења је мања јер се пик температуре постиже на површини течности уместо на граничној површини течност-подлога.

Промена боје без морфолошких промена на површини мете указује да је дошло до хемијске промене у пигментима глазуре и керамике [228].

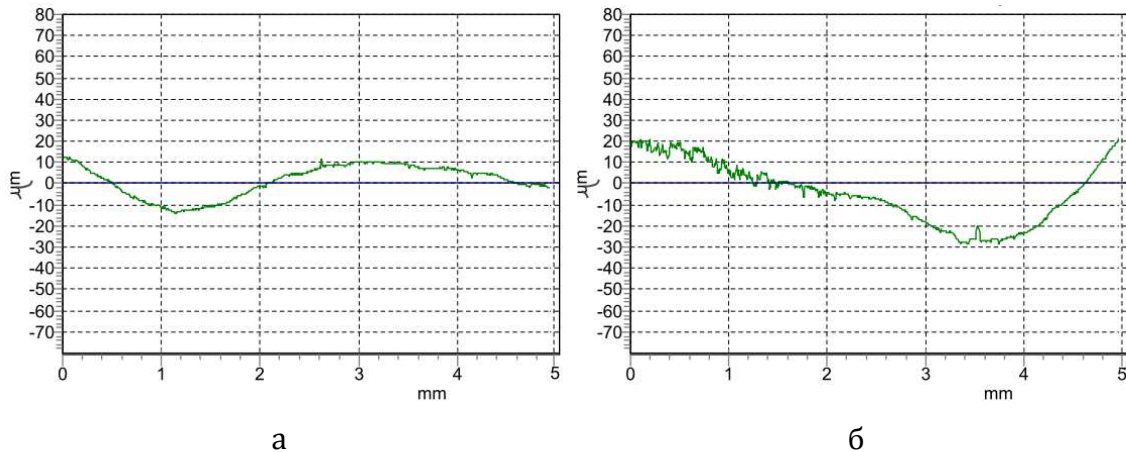
8.2.1.2 Одређивање геометријских параметара модификација озрачених зона профилометријом

Испитивања методом профилометрије спроведена су да би се испитало да ли на површини озрачених мета, посебно оних код којих је дошло до промене боје површине, постоје топографске, односно микрогеометријске промене. Одређивани су: средње аритметичко одступање профила R_a и средње висине неравнина R_z који дефинишу основне критеријуме храпавости.

Профили храпавост зона 2 ($n=200$, $E=130$ mJ, $\lambda=532$ nm) и 6 ($n=200$, $E=800$ mJ, $\lambda=1064$ nm) на глазираној страни узорка дати су наслици 8.4.

Средње аритметичко одступање профила R_a и средња висина неравнина R_z зоне 2 износе $7,309\mu\text{m}$ и $24,33\mu\text{m}$ респективно. Ове вредности указују да је дошло до топографских промена.

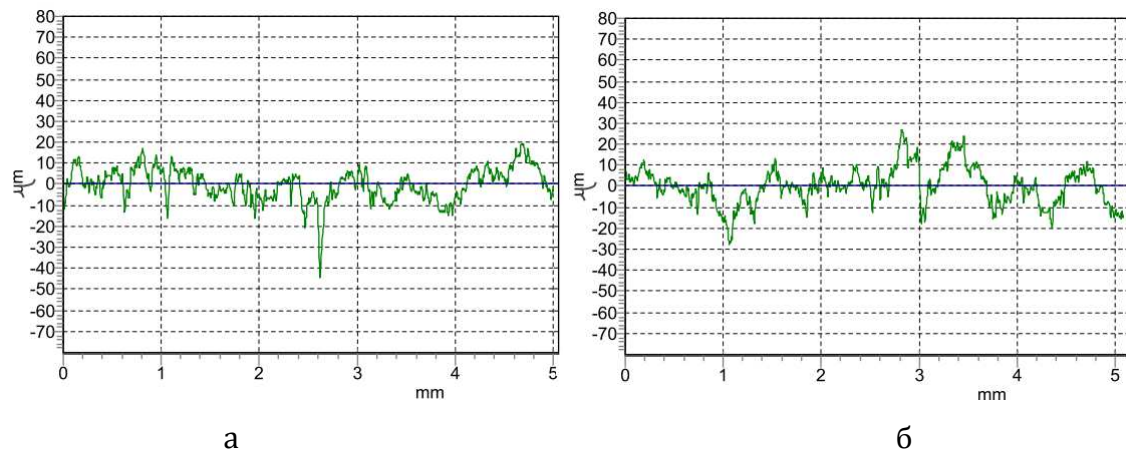
АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



Слика 8.4: Профили зона а) 2 и б) 6 на глазури испитиваног узорка савремене керамичке плочице

Средње аритметичко одступање профила R_a и средња висина неравнина R_z зоне 6 износе $15,43\mu\text{m}$ и $43,08\mu\text{m}$ респективно. Може се закључити да је и у овом случају дошло до топографских промена на површини услед деловања ласерског снопа. Ове промене су веће у односу на оне настале у зони 2.

Профили храпавости зона 1 ($n=200$, $E=800\text{ mJ}$, $\lambda=1064\text{ nm}$) и 2 ($n=200$, $E=300\text{ mJ}$, $\lambda=1064\text{ nm}$) на неглазираној страни узорка дати су на слици 8.5.



Слика 8.5: Профили зона а) 1 и б) 2 на неглазираној страни испитиваног узорка савремене керамичке плочице

Средње аритметичко одступање профила R_a и средња висина неравнина R_z зоне 1 износе $6,021\mu\text{m}$ и $41,33\mu\text{m}$ респективно, док су ове вредности за зону 2: $6,688\mu\text{m}$ и $40,49\mu\text{m}$. За ове две зоне које су озрачене различитим енергијама (300 и 800 mJ) може се рећи да нема топографских разлика

профила иако је разлика у боји знатна. То указује на то да је при већој енергији дошло само до додатне промене пигмента површине али не и до морфолошких промена.

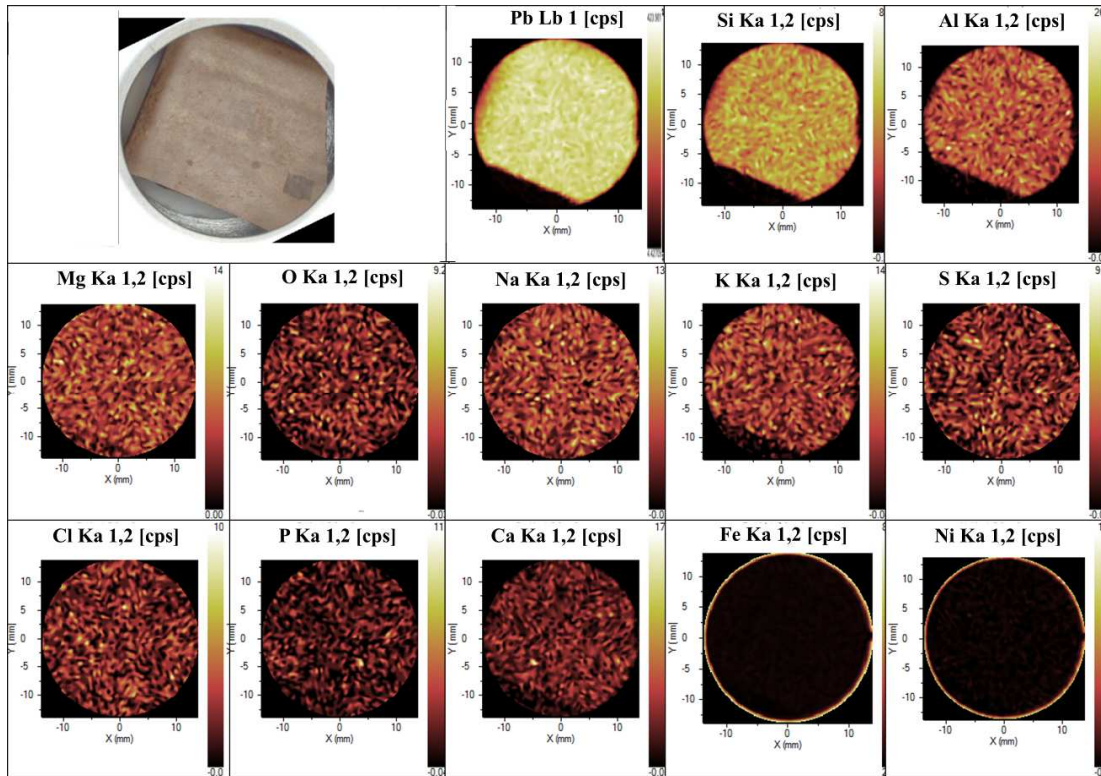
*8.2.1.3 Одређивање морфолошких промена у зони деловања ласером
испитивање микрохемијских промена XRF анализом*

Резултати XRF анализе указују да је посматрани узорак плочице по саствау алумино-силикатна керамика са 62,53 процента SiO_2 и 21,95 процената Al_2O_3 (табела 8.2). Према сликама које су добијене мапирањем узорка (слика 8.6 и 8.7) види се да је поред ова два оксида у саставу керамике у већој количини заступљен и оксид гвожђа које даје црвенкасту боју керамици. У састав глазури улазе оксиди цирконијума и олова (ZrO_2 и PbO). ZrO_2 (у облику $\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$) глазурама даје непрозирност, док PbO има улогу флуксног средства.

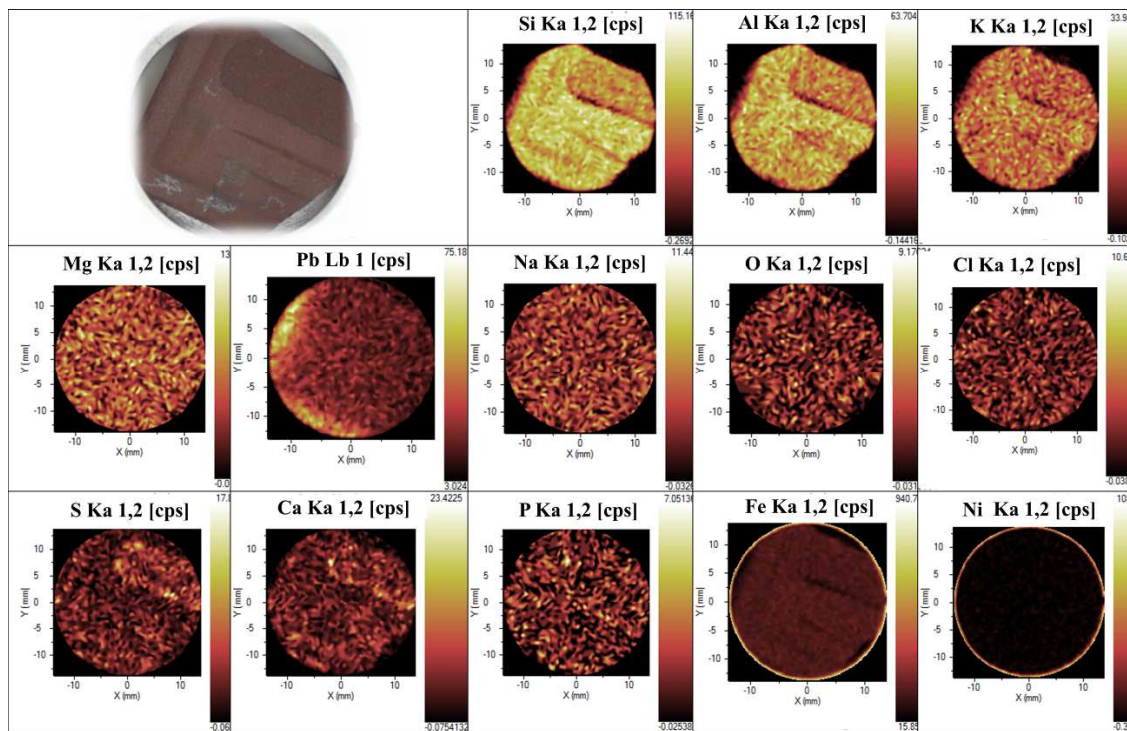
Табела 8.2: резултати XRF анализе глазиране и неглазиране стране узорка савремене керамичке плочице

Једињење	Неглазирана страна, wt%	Глазирана страна, wt%
Na_2O	1,17	0,847
MgO	1,34	0,588
Al_2O_3	21,95	6,39
SiO_2	62,53	39,36
P_2O_5	0,273	0,0794
SO_3	0,313	0,0
K_2O	3,15	1,21
CaO	0,625	0,820
TiO_2	1,08	3,43
Fe_2O_3	7,13	1,54
NiO	0,0068	0,0
CuO	0,0051	0,0118
ZnO	0,0385	2,22
ZrO_2	0,0776	23,21
PbO	0,0544	18,60
SnO_2	0,0	1,00

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



Слика 8.6: XRF анализа глазиране стране узорка савремене керамичке плочице



Слика 8.7: XRF анализа неглазиране стране узорка савремене керамичке плочице

*8.2.1.4 Испитивање микромеханичких промена у зонама деловања ласером
мерењем тврдоће*

Ради утврђивања микромеханичких промена на озраченим зонама узорка глазиране керамичке плочице спроведена су мерења микротврдоће Викерсовом методом на озраченим и неозраченим површинама глазиране и неглазиране стране узорка. На глазираној страни узорка коришћено је оптерећење 1,96N, док је на неглазираној страни оптерећење износило 9,8N. На глазираној површини на зони 6 је дошло до незнатног пораста микротврдоће са вредности 551,3 HV (5,404 GPa) на вредност 598,7 HV (5,865 GPa) што је пораст за мање од 10% што указује да нема (или врло мало има) морфолошких промена на површини ове зоне. [229] Услед термичких ефеката деловања ласера може доћи до топљења танког површинског слоја керамичке површине и попуњавање микропукотина на површини смањујући њихову дубину и заобљавајући њихове ивице. Ово доводи до повећања тврдоће јер за дати керамички материјал, тврдоћа и чврстоћа расту како опадају дубина пукотина и оштрина њихових ивица. Поред тога, истопљени површински слој керамичких материјала има мањи коефицијент термичког ширења од унутрашњег материјала, што доводи до стварања притиска на спољашњем слоју, када се он охлади. Притисни напон умањује локални затезни напон који је настао од примењеног оптерећења на површини пукотине, због чега је потребно веће локално оптерећење да покрене померање пукотине са спољашње површине.

Уколико током деловања ласерског снопа и појаве термичких ефеката дође до повећања димензије честица (ширење), могу да се појаве микропукотине што доводи до опадања тврдоће керамичких материјала [229].

Измерена микротврдоћа неозрачаване површине неглазиране стране узорка је 479,85 HV (4,706 GPa). На неглазираној страни узорка у мети 1 тврдоћа је имала вредност 560,65 HV (5,492 GPa) (табела 8.3.). Ово повећање је више од 10% што значи да је дошло је до микромеханичких промена на озраченој зони. Ова зона је озрачавана ласерским снопом са $\lambda=1064$ nm и $E=800$ mJ. Са друге стране у зони 6 која је озрачавана ласерским снопом са $\lambda=532$ nm и

$E=300$ mJ, смањења је тврдоћа у односу на неозрачену површину на вредност 393,42 HV (3,854 GPa) што је умањење за око 20%. Ово указује на то да је и у овој мети дошло до микромеханичких промена површине.

Табела 8.3: Резултати мерења тврдоће узорка савремене керамике

Мета		Тврдоћа по Vickers-у, HV
Глазирана страна, оптерећење 1,96N	Неозрачена површина	551,3
	мета 6I, $n=200$, $E=800$ mJ, $\lambda=1064$ nm	598,7
Неглазирана страна, оптерећење 9,8N	Неозрачена површина	479,85
	мета 1II, $n=200$, $E=800$ mJ, $\lambda=1064$ nm	560,65
	мета 6II, $n=200$, $E=300$ mJ, $\lambda=532$ nm	393,42

8.2.1.5 Нумеричка симулација ширења топлоте индуковане ласером у узорку савремене керамике

Симулација ширења топлоте настале услед деловања ласера на глазираној и неглазираној страни узорка керамичке плочице изведена је помоћу COMSOL Multiphysics софтверског пакета. Из модела се може сазнати о расподели температуре око зоне деловања ласерског снопа и о максималним температурама које се при томе достижу на основу чега би се могле предвидети евентуалне промене на материјалу које могу настати у датим условима. На тај начин се грубо могу одредити оптимални параметри за безбедан рад ласера на датом материјалу.

Добијени резултати модела упоређени су са резултатима добијеним мерењем температуре на узорку током деловања ласерског снопа методом термографије, одакле се на основу усклађености резултата долази до закључка о евентуалним корекцијама које треба унети у модел како би се он ефикасно употребљавао у даљим испитивањима и раду. Уколико је модел добар стварају се могућности ефикаснијег управљања процеса чишћења предмета културне баштине на реалним артефактима глазиране керамике јер експериментално одређивање оптималних параметара за процес чишћења захтева доста времена и новца, док се коршћењем модела брже и

јефтиније може одредити опсег у коме се налазе оптималне вредности процеса чишћења.

У симулацији је коришћена метода коначних елемената (енг. FEM) и модул Heat Transfer in Solid, тј. модел за транспорт топлоте у чврстим телима. Овај модул описује размену топлоте кондукцијом и у њему су унапред дефинисане одговарајуће једначине (једначине 5.1 и 5.2, поглавље 5.9.). Обликовани су 3D модели просторне расподеле температуре који се заснивају на прорачуну загревања глазиране и неглазиране површине четвртасте керамичке плочице димензија 5x3x0,9 cm наносекундним ласерским снопом Nd:YAG I ласера таласне дужине 1064 nm и анализи промене температуре у материјалу.

Особине материјала које су коришћене у моделу обухватају коефицијент апсорпције, рефлективност, специфични топлотни капацитет, коефицијент топлотне проводљивости и густину за таласну дужину ласерског зрачења у инфрацрвеној области (1064 nm) и дате су у табели 8.4.

Табела 8.4: Особине материјала керамичке плочице коришћене у симулацији

Особине	Керамика, глазирана страна	Керамика, неглазирана страна
Густина, ρ , kg/m ³	2350	2350
Коефицијент топлотне проводљивости, K, W/mK	1,5	1,5
Специфични топлотни капацитет, C _p , J/kgK	750	750
Рефлективност	0,81	0,84

Мрежа коначних елемената се састоји од 3545 тетраедарских елемената и 104 ивична елемента и довољно је фина да се разложи поље температуре и величина ласерског спота. Сматра се да се део ласерског снопа који се рефлектује са површине не враћа назад на површину. Моделован ласерски сноп је просторног облика Гаусове криве стандардне девијације.

У симулацији је узето да до површине стигне 20% енергије [213]. Претпостављено је да се параметри материјала не мењају са променом температуре. Претпостављено је да је почетна температура материјала T₀= 293 K.

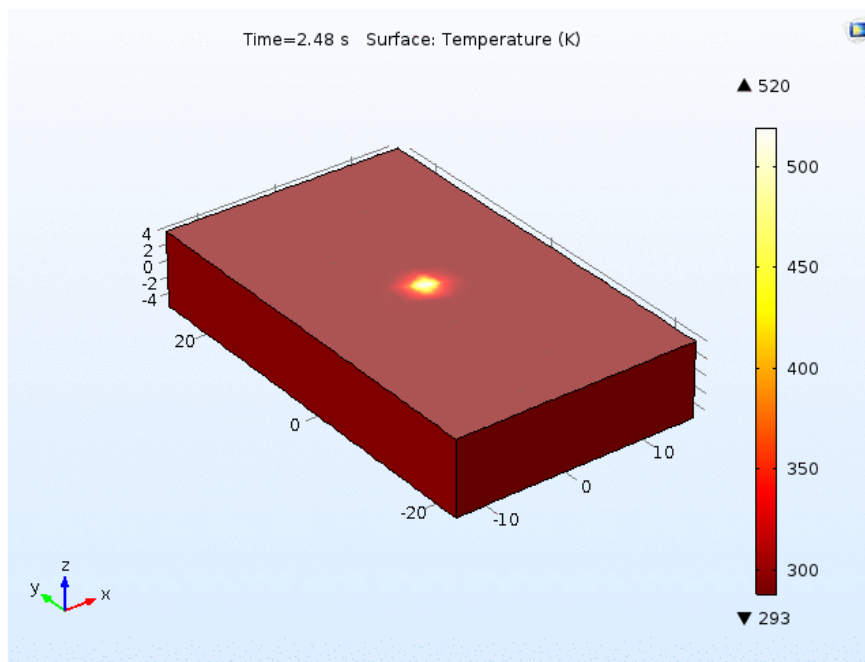
Параметри ласера који су коришћени у симулацији за глазирану и неглазирану страну узорка савремене керамике представљени су у табели 8.5.

Табела 8.5: Параметри ласера коришћени у симулацији ширења топлоте на узорку савремене керамике

	Таласна дужина, nm	Енергија лас. снопа, mJ	Репетиција, Hz	Време, t, s	Трајање пулса, ns
Глазирана страна	1064	750	15	3	8
Неглазирана страна	1064	750	20	3	8

Снага ласера у моделу је усредњена у милисекундном опсегу да би се резултати могли што боље упоредити са резултатима термовизијске анализе, а то је око 20 ms по једном фрејму.

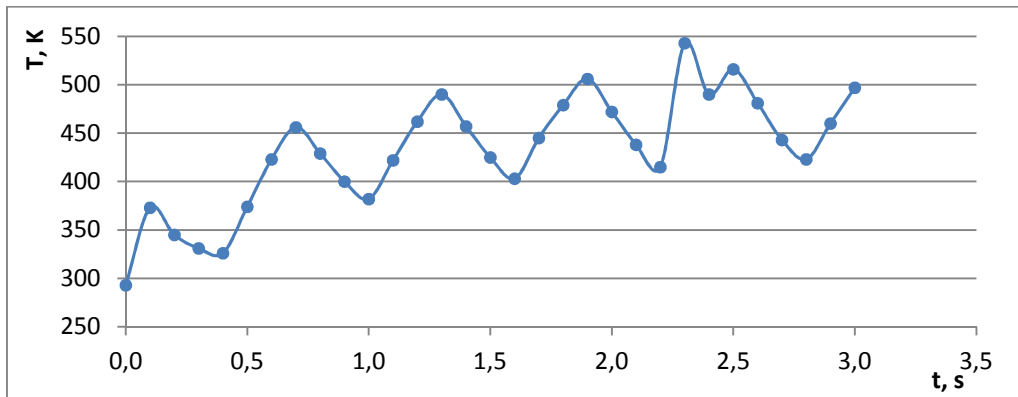
Резултати моделовања расподеле температуре на глазираној и неглазираној страни узорка савремене керамике представљени су на сликама 8.8 и 8.10 респективно.



Слика 8.8: Узорак савремене керамике глазирана страна: приказ расподеле температуре на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре

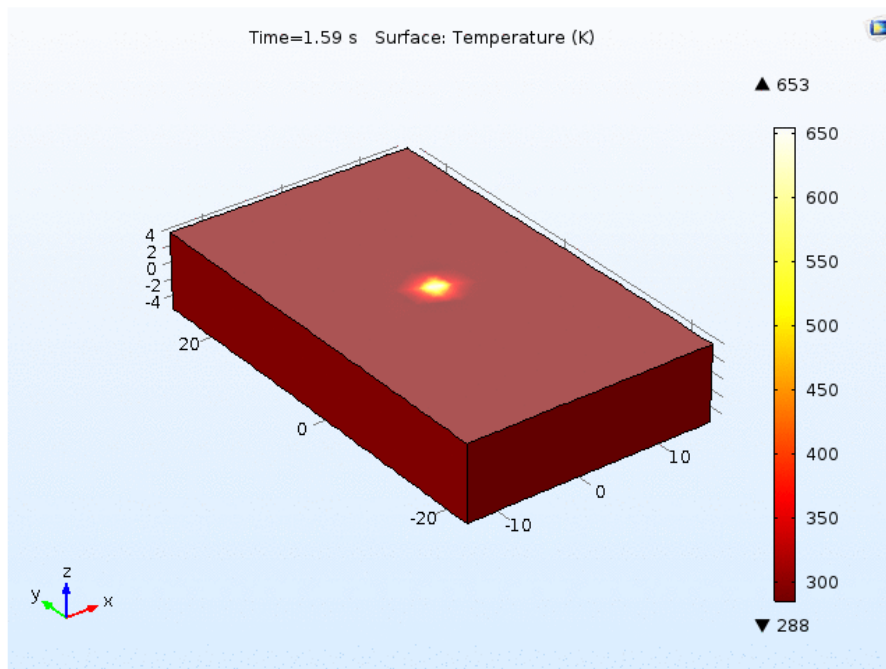
Максимална температура која се добија симулацијом на глазираној страни узорка је 520 K док је на неглазираној страни ова температура 653 K. Топлота се равномерно шири од центра зоне ка периферији.

Временске расподеле температуре у тачкама у којима се постиже максимална температура на глазираној и неглазираној страни узорка представљене су на сликама 8.9 и 8.11 респективно.



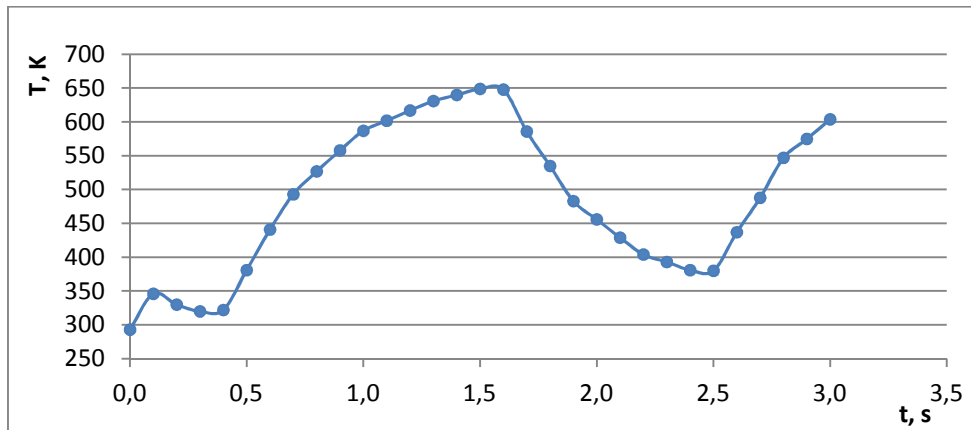
Слика 8.9: Временска крива добијена нумеричким симулацијама на узорку савремене керамике на глазираној страни

Температура постепено расте до максималне вредности. Са сваком импулсом она нагло порасте и након њега нагло опадне да би са следећим импулсом достигла још већу вредност.



Слика 8.10: Узорак савремене керамике неглазирана страна: приказ расподеле температуре на узорку добијен нумеричким моделовањем у програму COMSOL у тренутку постизања максималне температуре

Ради поједностављења процеса моделовања који би у супротном захтевао много више времена и много већи капацитет рачунара, оптимизација процеса је као и у случају плочице од месинга и посребрене бакарне плочице рађена са апроксимацијом да је постојао 1 импулс у трајању од 3 s са средњом снагом ласера.



Слика 8.11: Временска крива добијена нумеричким симулацијама на узорку савремене керамике на неглазираној страни

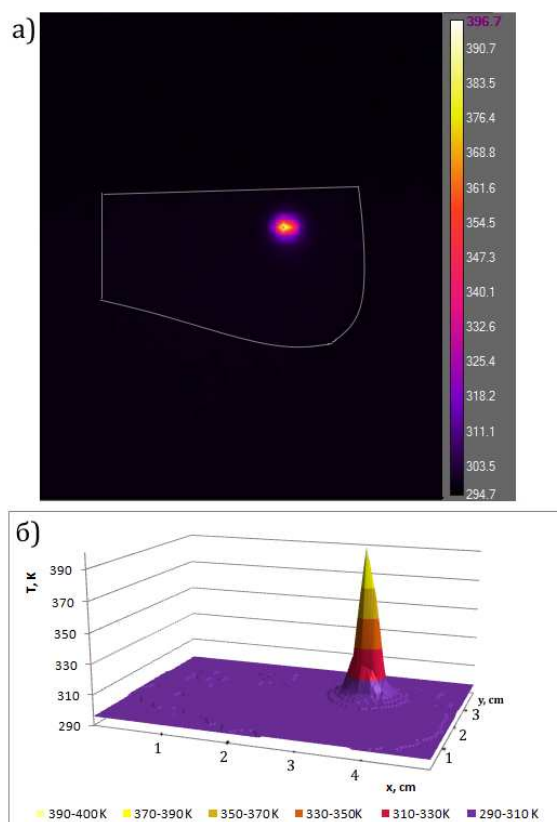
8.2.1.6 Одређивање зоне ширења топлоте индиковане ласером

Просторна и временска расподела температуре на глазираној и неглазираној површини савремене керамичке плочице добијена је термографским снимањем површина плочице током њиховог озрачавања ласерским снопом Nd:YAG I ласера таласне дужине $\lambda=1064$ nm. У процесу чишћења керамичких артефаката познавање просторне и временске расподеле температуре процеса је од великог значаја ради праћења интеракције ласерског снопа са материјалом и спречавања евентуалних нежељених последица уколико се достигну критичне температуре које доводе до промена на површини материјала.

Анализа термографском методом спроведена је IC камером FLIR E40 (поглавље 5.10). Услови снимања и параметри камере су приликом експеримента били исти како је описано у поглављу 7.2.1.7. код испитивања плочице од месинга: удаљеност од предмета 1 m, емисивност 0,98, атмосферска температура 23°C, рефлектована температура 22°C, релативна влажност 50%, трансмисивност 1.

Појава ширења топлоте је снимана са стране деловања ласера (предња страна узорка) као појединачни снимак (single shot) и као филмски запис са фреквенцијом од 30 снимака у секунди (слика 7.21).

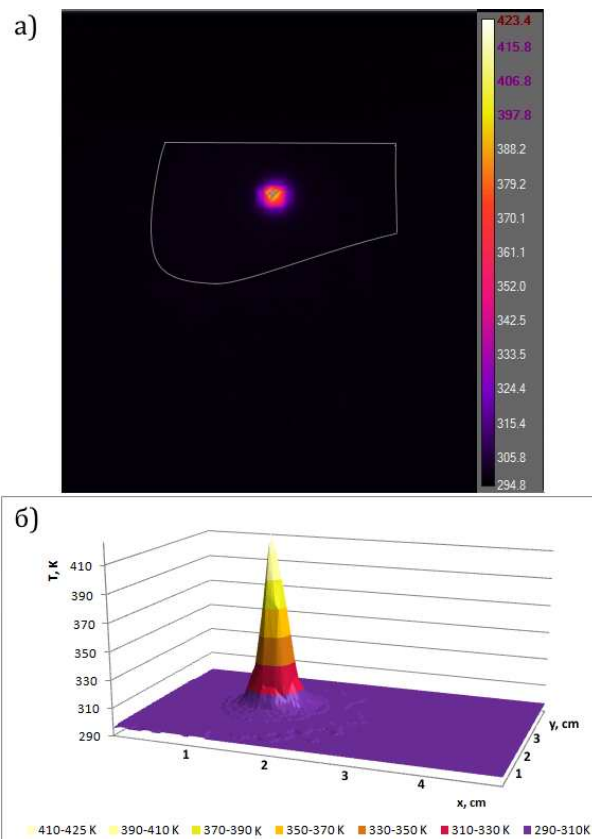
Ради добијања термограма, добијени снимци обрађени су такође у софтверу FLIR ResearchIR. Графички приказ добијен помоћу извезених података и снимак расподеле температуре у тренутку постизања максималне температуре на глазираној и неглазираној страни узорка савремене керамике представљени су на сликама 8.12 и 8.13 респективно.



Слика 8.12: Расподела температуре на узорку савремене керамике на глазираној страни у тренутку постизања максималне вредности: а) снимак термовизијском камером и б) графички приказ

Максимална постигнута температура приликом деловања ласерског снопа таласне дужине $\lambda=1064$ nm, енергије $E=750$ mJ, репетиције 15 Hz и за време од 3 s на глазираној страни узорка је 396,7 K. На неглазираној страни узорка максимална температура која је забележена приликом деловања ласерског снопа таласне дужине $\lambda=1064$ nm, енергије $E=750$ mJ, репетиције 20 Hz и за време од 3 s је 423,4 K. Област површине узорка која је под дејством топлоте

је уска код керамичких узорака у односу на металне због малог коефицијента проводљивости топлоте керамике, те се сва предана топлота концентрише на област малог пречника око 0,6 cm на глазираној страни и око 0,8 cm на неглазираној страни. Температура је на глазираној страни порасла за око 123,5 степени а на неглазираној за око 150 степени и равномерно опада од центра озрачене зоне ка периферији.

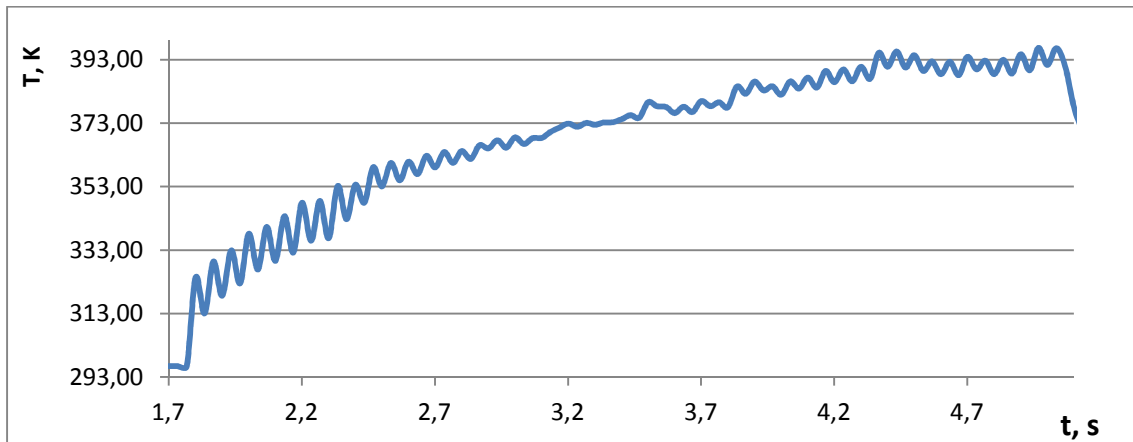


Слика 8.13: Расподела температуре на узорку савремене керамике на неглазираној страни у тренутку постизања максималне вредности: а) снимак термовизијском камером и б) графички приказ

Помоћу алатке temporal plot добијена је временска расподела температуре у тачки где се постиже максимална температура на узорку. Ова расподела представљене су за глазирану и неглазирану страну узорка на сликама 8.14 и 8.15 респективно. Температура се постепено повећава са сваком импулсом до максималне вредности.

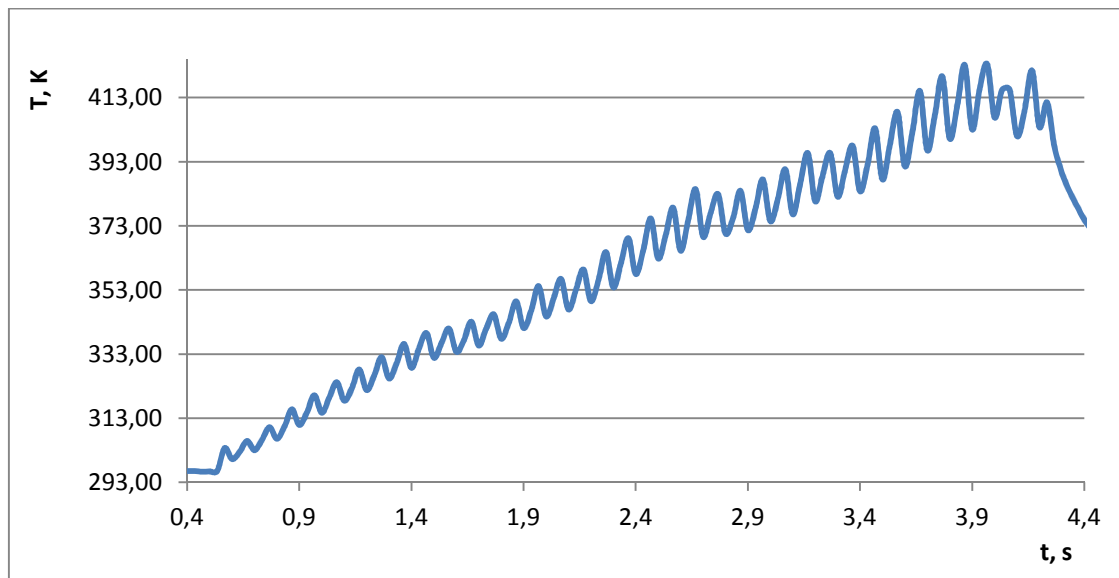
У односу на нумеричке симулације достигнута максимална температура је нижа за око 35 % на глазираној страни и за око 24 % на неглазираној страни.

Ова разлика је последица одабраних коефицијената и споредних ефеката које је потребно узети у обзир у симулацији.



Слика 8.14: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку савремене керамике на глазираној страни

На неглазираној страни узорка достигнута је виша температура у односу на глазирану јер је деловано већим бројем импулса а за исти временски период услед различите репетиције ласера при озрачавању једне и друге површине (15 Hz на глазираној и 20 Hz на неглазираној страни).



Слика 8.15: Временска крива добијена термографским испитивањима на узорку савремене керамике на неглазираној страни

Међутим када се упореде температуре које се постижу након деловања истог броја импулса добија се другачији однос. За поређење је узета температура која се постиже након 45 импулса. На глазираној страни она се постиже у 4,8

секунди снимања и износи 392,9 К (слика 8.14) а на неглазираној страни се постиже у 2,76 секунди снимања и износи 382,8 К. Како стакло има мањи коефицијент топлотне проводљивости у односу на керамику услед загревања се акумулира већа топлота у мањој запремини и постиже се виша температура.

Одступање симулираних резултата од резултата добијених експериментом са термовизијском камером, могло је настати из више разлога:

- 1) У највећој мери на одступања утиче непознавање тачне вредности коефицијента рефлексије глазиране и неглазиране површине, односно абсорпције, већ су те вредности биране таблично само на основу материјала, а не и на основу обраде површине узорка, који може имати велики утицај, као и присутност нечистоћа и нехомогеност на самој површини.
- 2) За оба случаја су рачунати исти губици расејања ласераког снопа на плазмама формираним услед аблације што највероватније није случај. За утврђивање ових губитака била би неопходна сложена експериментална мерења уз напредније математичко и теоријско моделовање.
- 3) Поједине константе материјала нису биле егзактно познате, него су узете према литератури.
- 4) Могуће је да је требало више да се урачуна предаја топлоте амбијенту.

8.2.1.7 Одређивање прага оштећења

Вредности флуенце прага оштећења савремене керамике одређене су на основу резултата оптичког микроскопа тако да представљају грубо дефинисани опсег. Сматрано је да је праг оштећења вредност флуенце ласера испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати шематски су представљени у табелама 8.6 и 8.7 за глазирану и неглазирану страну узорка респективно, у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на чишћење и на оштећења настала на керамици. Ознака у облику упитника „?“ односи се на комбинације параметара ласера које нису испитане

у оквиру дисертације за њих се не може донети закључак о ефектима који би настали услед деловања ласера.

Према добијеним резултати на глазури узорка савремене керамике за таласну дужину $\lambda=1064$ nm и 200 импулса вредност флуенце прага оштећења налази се између вредности $1,52$ J/cm² (зона 5) и $4,06$ J/cm² (зона 6).

Праг оштећења глазиране стране савремене керамике при деловању таласном дужином $\lambda=532$ nm и деловању 200 импулса је између вредности $0,66$ J/cm² (зона 3) и $1,52$ J/cm² (зона 2).

Флуенца $0,66$ J/cm² којом је са таласном дужином 355 nm озрачена зона 1 није изазвала промене на глазури испитиваног узорка керамике.

Табела 8.6: Шематски приказ резултата озрачавања глазиране стране узорка савремене керамике Nd:YAG I ласером

Nd:YAG I $t_i = 8$ ns		$\lambda=1064$ nm, 200 импулса	$\lambda=532$ nm, 200 импулса	$\lambda=355$ nm, 200 импулса
Флуенца, J/cm ²	0,66	Нема промена	Нема промена	Нема промена
	1,52	Нема промена	Промена у боји глазури	?
	4,06	Промена у боји глазури	?	?

На неглазираној страни при озрачавању таласном дужином $\lambda=1064$ nm са 200 импулса праг оштећења се налази између $1,8$ J/cm² (зона 3) и $4,06$ J/cm² (зона 2), док се при деловању таласне дужине $\lambda=532$ nm и 200 импулса овај праг налази испод $4,2$ J/cm².

Табела 8.7: Шематски приказ резултата озрачавања неглазиране стране узорка савремене керамике Nd:YAG I ласером

Nd:YAG I $t_i = 8$ ns		$\lambda=1064$ nm, 200 импулса	$\lambda=532$ nm, 200 импулса
Флуенца, J/cm ²	0,66	Нема промене	?
	1,52	При влажењу нема промене боје	При влажењу мала промена боје
		На сувој површини промене боје	На сувој површини промена боје
4,06	Промена боје	?	

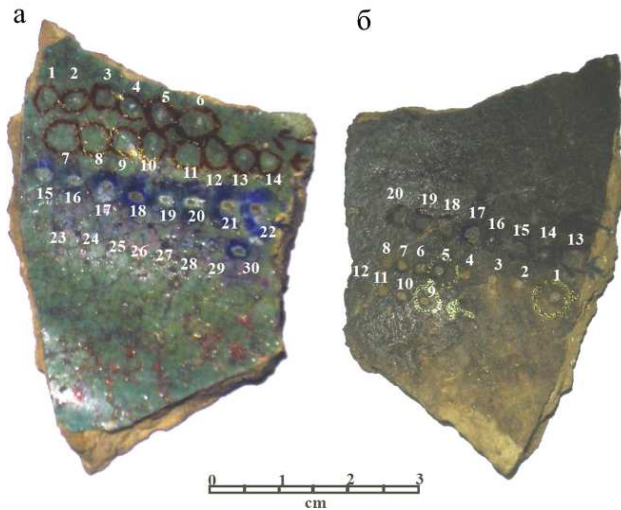
8.2.2 Керамички Артефакти

8.2.2.1 Узорак ИГ04, Иран

Керамички узорак је део средњовековне керамике из археолошког налазишта Јазд (перс. یزد), у Ирану. Јазд је историјски ирански град са бројним древним стамбеним грађевинама и великим бројем традиционалних структура као што су ветрохвати (persian: ریبادگ bâdgir) и канатима (подземни тунели или аквадукти). Канати су прокопане подземне галерије које су у древна времена коришћене за непрекидно преношење подземне воде. Многи од њих су још увек у употреби.

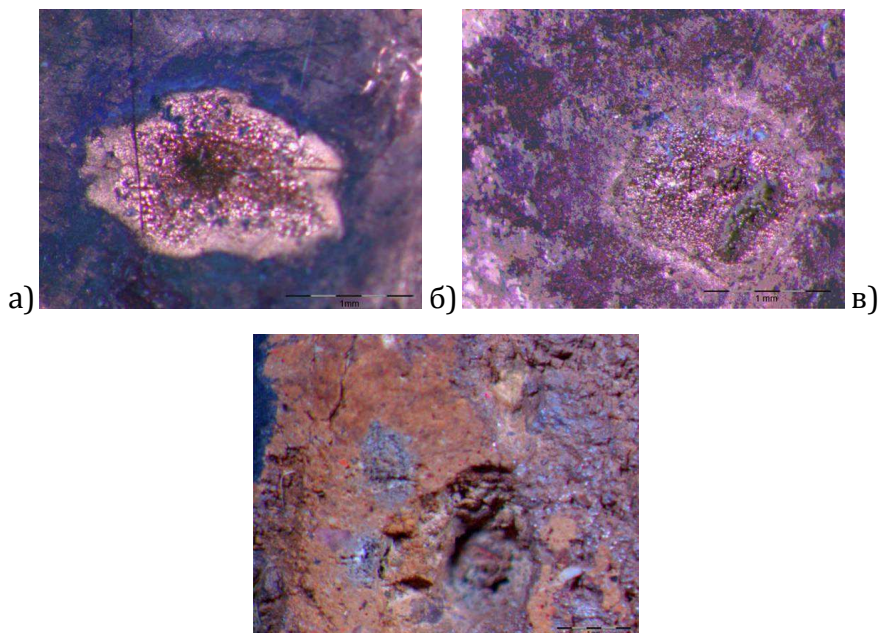
Израда грнчарије у Ирану има дугу традицију јер се Иран налази на раскрсници античких цивилизација и увек је имао добре услове и сировине. Грнчарија из ове области има посебан допринос светској културној баштини. Са појавом ислама током прве половине VII века, локална грнчарија се постепено мења. Глазирана керамика из сасанидског и рано исламског периода са ових простора, између осталог је карактеристична по монохроматским алкалним глазурама, углавном са тиркизно зеленом или тиркизно плавом глазуром, које су лако добијане комбинацијом бакар оксида са алкалном глазуром.

На слици 8.16 је представљен узорак средњовековне керамике из археолошког налазишта Јазд, Иран, са зонама интеракције након излагања ласерском озрачавању. Предња страна узорка ИГ04 је глазирана док је унутрашња страна неглазирана. Дебљина глазираног слоја је око 500µm. Узорак је механички и водом чишћен од наслага. На површини глазури се може видети фина мрежа напрстина. Глазирана страна има једнобојни зелени метални изглед који се често среће код посуђа и у архитектури Средњовековног исламског периода. Према литератури, може се претпоставити да анализирани узорак који припада тзв. канатима (перз. کاريز, карез или кахан) врсти водоводног система у Персијском царству, потиче из XV века [193,230]. Испитивани узорак припада локалном аквадукту у Јазду.



Слика 8.16: керамика Иран а) лице, б) наличје

3D фотографије озрачених зона на а) глазираној, б) неглазираној страни и в) попречни пресек узорка представљени су на слици 8.17. Сlike су добијене помоћу Olympus cellSens Dimension софтвера који се користи за узорке који имају велику дубину поља. Слика је добијена из фокусираних пиксела са серије слика које су снимљене кроз узорак (дуж z-осе). Ово прикупљање омогућава касније обликовање тродимензионалних (3D) слика.



Слика 8.17: 3D фотографије озрачених зона на глазираној а), неглазираној б) страни узорка и в) попречни пресек узорка

Узорак је озрачаван пулсирајућим ТЕА CO₂ и Nd:YAG III ласерима у лабораторијским условима, у стандардној атмосфери. Учесталост ласерских снопова била је између 1 и 10 Hz. Током процеса озрачавања, ласери су радили у вишемодном режиму (multimode) или у режиму блиском основном (near-fundamental mode regime).

Испитивани узорак је озрачаван различитим енергијама ласерског снопа и различитим бројем импулса (n=20, 50, 200 и 1000) и на глазираној и на неглазираној страни. Коришћен је метод сувог чишћења (без влажења површине водом пре озрачавања).

У табели 8.8 наведени су радни параметри ласера при чишћењу узорка ИГ04 (слика 8.16).

Табела 8.8: експериментални услови чишћења керамичког узорка ИГ04

Ласер	Зона	Енергија E, мЈ	Број импулса, n
ТЕА CO ₂ , λ=10600 nm наличје	13	30	1000
	14	30	200
	15	30	50
	16	30	20
	17	70	1000
	18	70	200
	19	70	50
	20	70	20
ТЕА CO ₂ , λ=10600 nm лице	23	30	20
	24	30	50
	25	30	200
	26	30	1000
	27	70	20
	28	70	50
	29	70	200
	30	70	1000
Nd:YAG III, λ=1064 nm наличје	1	50	1000
	2	50	200
	3	50	50
	4	50	20
Nd:YAG III λ=1064 nm лице	7	50	20
	8	50	50
	9	50	200
	10	50	1000

8.2.2.1.1 OM и SEM анализа

Макроскопска визуелна анализа испитиваног узорака керамике ИГ04 показује да је деловање изабраним ласерским флуенцама изазвало мање или више оштећујуће промене. Ласерски третман изазива термички шок на мети. Напон који настаје услед разлике температуре између озрачене области и околног материјала је узрок појаве пукотина на површини. Пукотине на глазираној страни су видљивије на периферним областима озрачаваних зона. Пукотине се јављају када је глазура под напоном и када се током хлађења након ласерског третмана она скупља више у односу на керамичку основу.

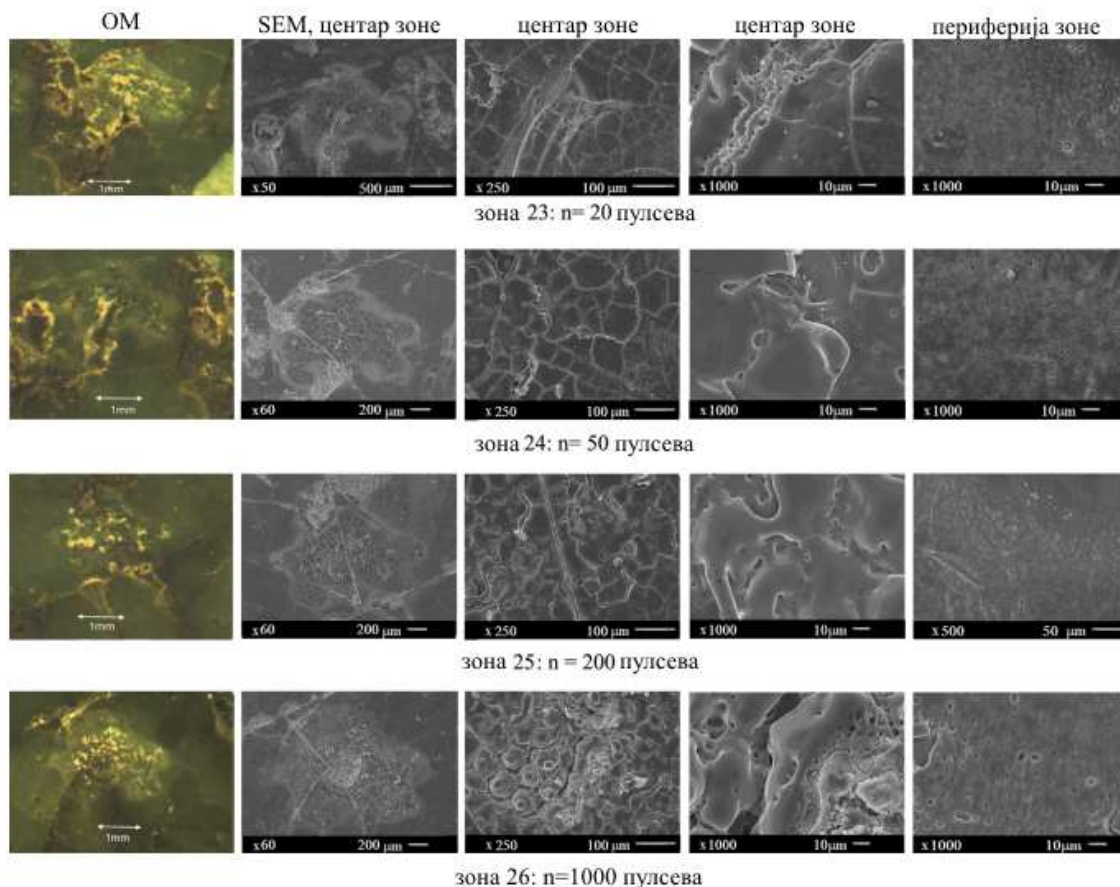
Анализом зона озрачених CO₂ ласером уочава се да су примењени параметри ласерског снопа изазвали различите промене у морфологији површине који су представљени на сликама 8.18-8.21. Озрачавање ласером је изазвало пукотине на површини, неравнине и образовање микрометарских коничних структура,

Зоне озрачене ласерским снопом имају две "подзоне": централну зону у којој долази до топљења површинског слоја и периферну зону или области са наталоженим истопинама материјала, Анализом озрачених зона (слике 8.18 и 8.20) уочено је да се димензије зона не разликују много, облици зона су неправилни и њихови пречници су око 1,2 mm. Пречник ласерског снопа на излазу је 10 mm, а пречник у фокусу је 1 mm. Зона са истопљеним скупинама има пречник 10-30% већи од пречника ласерског снопа (слика 8.18). Повећањем броја пулсева по озраченој зони повећава се и дубина кратера.

Резултати експеримента показују да флуенца испод 0,5 J/cm² и број импулса испод 20 нису изазвали промене на површини керамике. Ове флуенце су довољне само да се са површине уклоне наслаге што је и био циљ испитивања.

Ако се флуенце повећају изнад 1 J/cm² и број импулса изнад 50, глазура се понаша као стакло и видљиви су ефекти пуцања и топљења (слика 8.18). Две хиљаде ласерских импулса доводе до топљења глазури и допирања до керамичке основе (слика 8.18, зона 25). Након 1000 импулса при флуенци од 2,3 J/cm² (енергија снопа 30 mJ), у зонама деловања ласера се формирају

структуре конусног облика (слика 8.18, зона 26). Након ласерског озрачавања глазиране површине керамике може се јавити смањење храпавости површине на удаљеним зонама (прелазне зоне) због тога што истопљени материјал који поново очвршћава испуњава поре и пукотине. До оваквих промена не би смело да дође на артефакту.

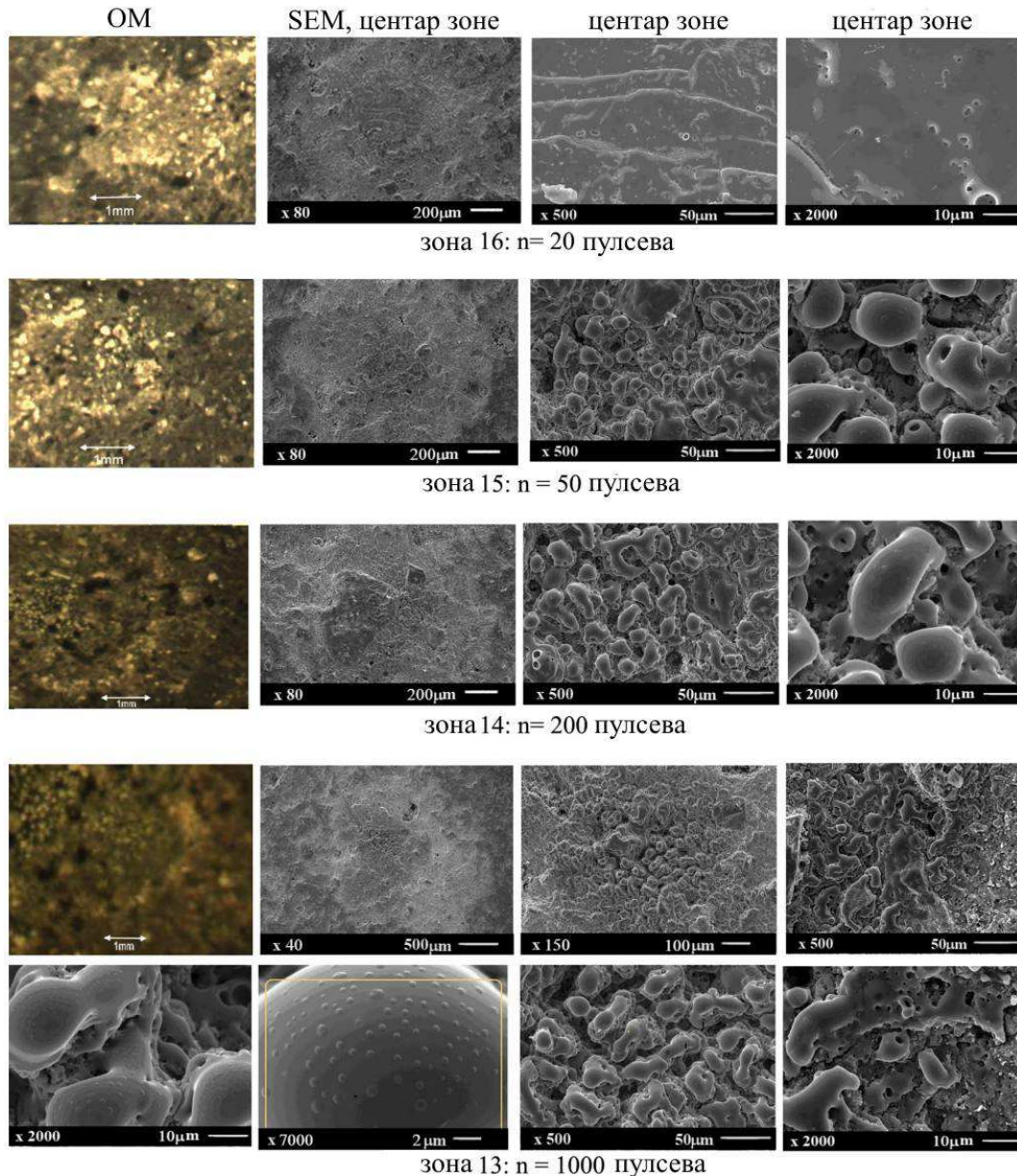


Слика 8.18: Приказ зона 23-26 на предњој (глазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO_2 ласером енергије $E_{\text{TEA}} = 30 \text{ mJ}$, $\lambda = 10600 \text{ nm}$

Испитивањима са већим флуенцама од дозвољених ствара се увид у промене које настају при деловању параметрима ласера изнад прага оштећења.

Испитивање утицаја ласерског CO_2 озрачавања на задњу, неглазирану страну керамичког узорка показало је да се конусне структуре појављују након 50 импулса (слика 8.19, зона 15). Ласерски сноп продире дубље и дубље па су промене које настају веће.

На врху конусних структура седиментирају се истопљени и поново очврснути материјали (слика 8.19, зона 13, увећање 7000). Слика приказује да се у овим зонама појављују “заваривање и мостови” између зрна.



Слика 8.19 Приказ зона 13-16 на задњој (неглазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO_2 ласером енергије $E_{\text{TEA}} = 30 \text{ mJ}$, $\lambda = 10600 \text{ nm}$.

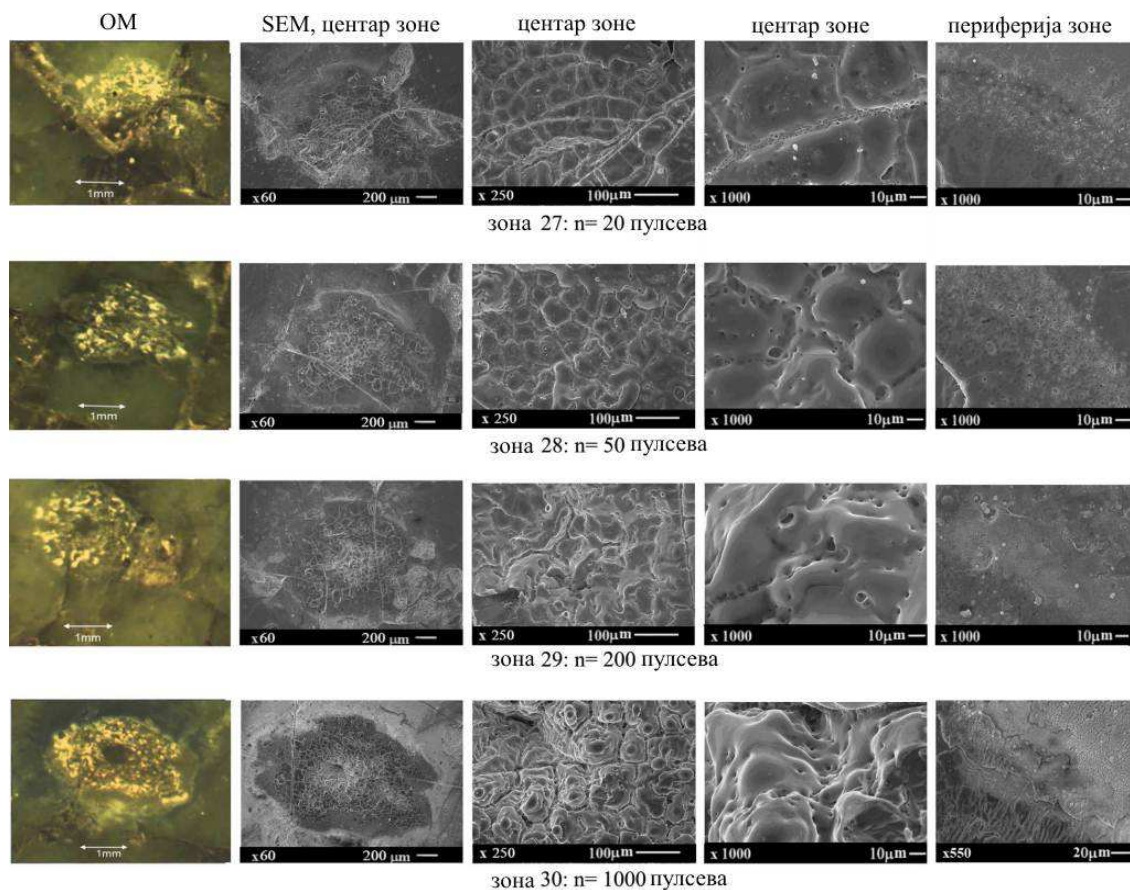
Анализа ефеката ласерског озрачавања показује да у већини случајева долази до нелинеарне интеракције ласер-материјал, из које произлазе неповратне микроскопске и макроскопске промене на озраченој глазури или керамичком материјалу. Екстремни ефекти се добијају повећавањем флуенце

ласерског снопа, уз формирање вишефазне смеше која обухвата чврсте честице, гасове, паре, а у неким случајевима (за енергију 160 mJ) и плазме. Морфолошке промене на површини керамике су мање видљиве на глазираној страни.

До образовања конусних структура може доћи једино после 250 импулса са енергијом од 70 mJ и флуенцом 5,4 J/cm² (слика 8.20, зона 29).

Наносекундни CO₂ ласерски импулси са енергијом око 10 mJ/pulse изазивају оштећења на површини кроз процес распрскавања и избацивања финих сферичних прашкастих честица из зоне интеракције (слика 8.20, зоне 17).

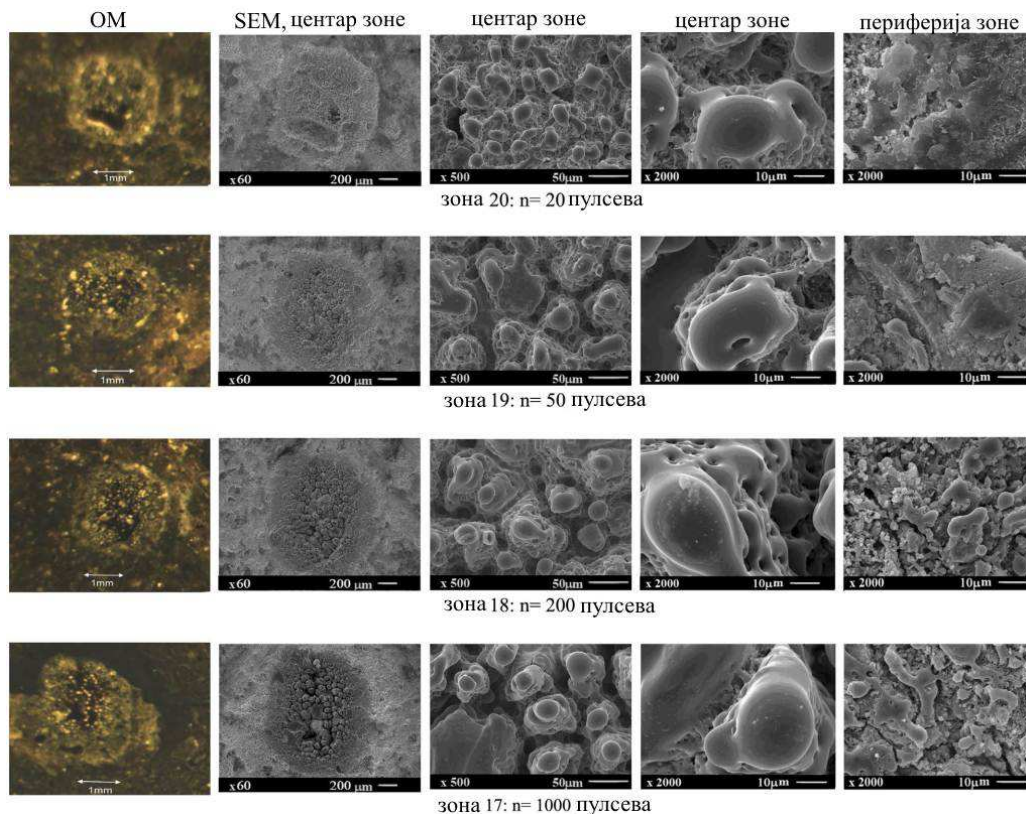
На задњој страни узорка (слика 8.21, зона 20), конусни облици се појављују при деловања педесетог пулса при енергији ласера од 70 mJ.



Слика 8.20 Приказ зона 26-30 на предњој (глазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO₂ ласером енергије E^{ТЕА} = 70 mJ, λ=10600 nm.

Зоне озрачене Nd:YAG ласером немају значајнијих разлика у модификацијама на површини када су озрачене флуенцом мањом од 1 J/cm² и бројам пулсева мањим од 50.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

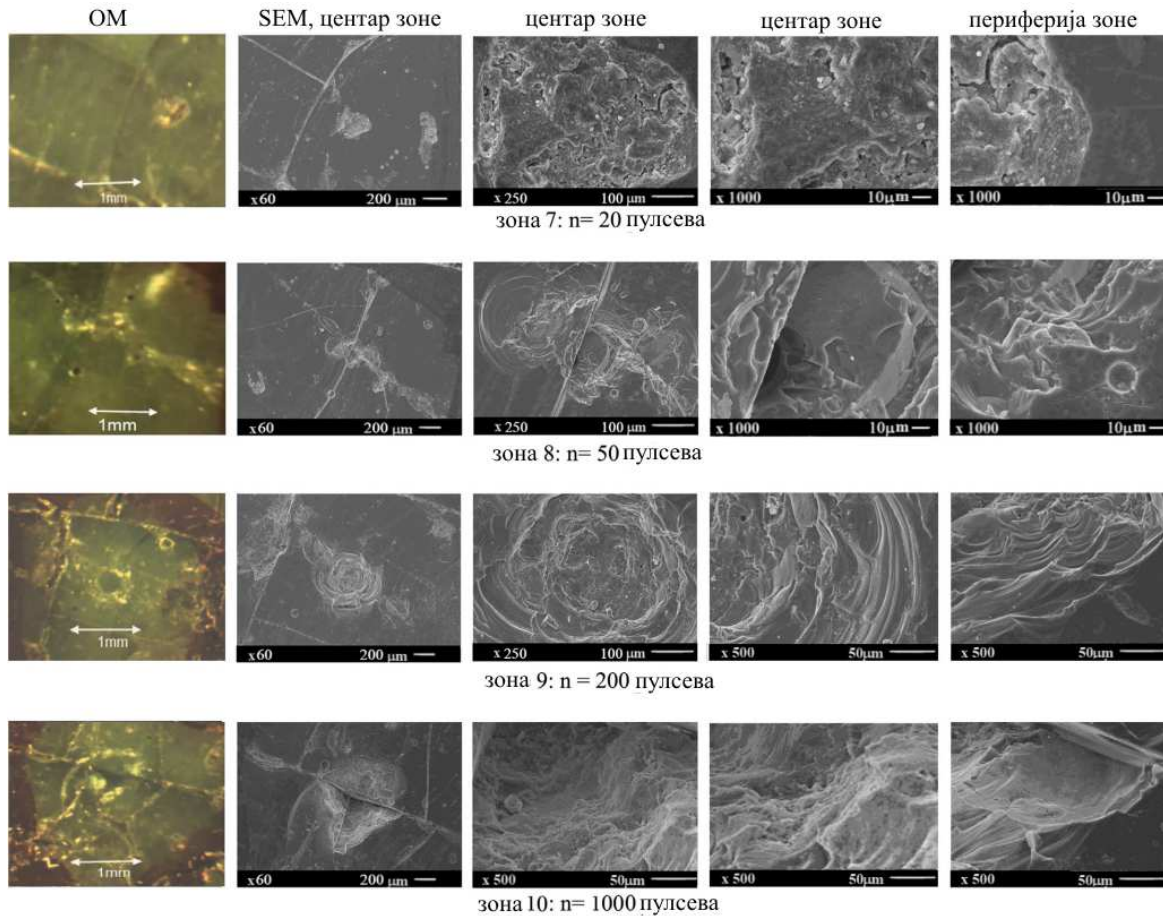


Слика 8.21 Приказ зона 17-20 на задњој (неглазираној страни) узорка након озрачавања ТЕА CO_2 ласером енергије $E_{\text{TEA}} = 70 \text{ mJ}$, $\lambda = 10600 \text{ nm}$.

Изглед предње и задње стране након ласерског озрачавања Nd:YAG ласером приказан је на сликама 8.22 и 8.23 респективно. Параметри ласера су били таласна дужина 1064 nm , дужина пулса 150 ps , енергија пулса 50 mJ , флуенца $6,25 \text{ J/cm}^2$. Облик кратера који је настао на површини керамике снимљен SEM микроскопом у сагласности је са теоријом интеракције ласера са материјалом; за Nd:YAG ласер. Интеракције ласер-материјал изазива образовање кратера на површини узорка, карактеристичног за механизам спалације (појава динамичког лома која је последица напрезања до кога долази услед слагања разређених таласа који долазе на површину и таласа који се рефлектују са слободне површине услед ударног оптерећења). Са друге стране код деловања CO_2 ласером, образује се кратер на површини који је карактеристичан за термичку аблацију.

Интеракција пикосекундних и наносекундних ласерских пулсева са површином глазиране керамике показује исти ефекат као интеракција ових ласера са стаклом. Резултати указују на то да се глазирани слој топи локално

пикосекундним ласерским озрачавањем (слика 8.22, зоне 8-10). Ово је Према литератури оквирна температура на којој долази до омекшавања и топљења овакве глазуре је око 800 °C [231].

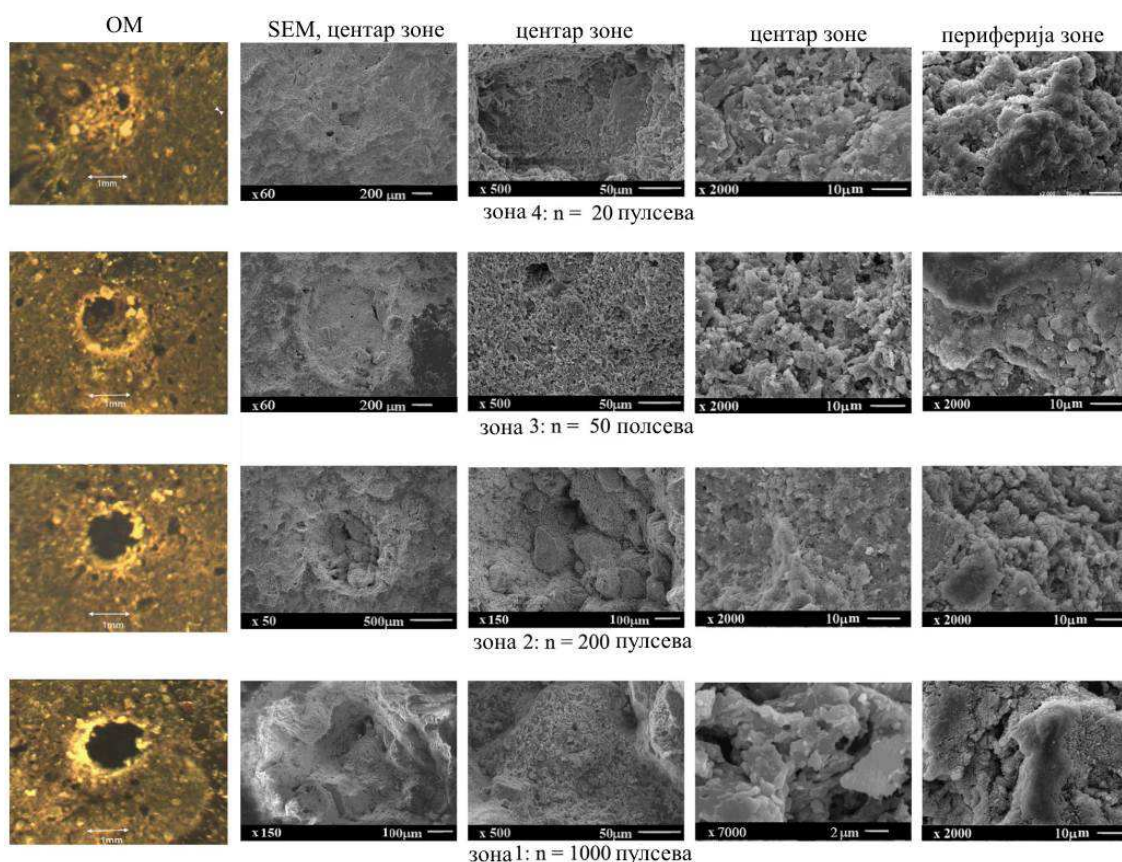


Слика 8.22 : Изглед предње стране керамике након озрачавања Nd:YAG III ласером енергије $E = 50 \text{ mJ}$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$

Зоне интеракције су веома јасне. Озрачавањем пикосекундним ласерским пулсевима материјал се избацује из зоне озрачавања на глазирану површину, Таласи истопљеног материјала се, слично таласима течности, формирају око центра интеракције (слика 8.22, зоне 9 и 10), Ударни таласи који се образују при деловању пикосекундних пулсева са више енергије изазивају пукотине на глазираној површини, Делови глазуре (1-10 μm) су били избачени из зоне интеракције (слика 8.22).

Добијени резултати потврђују да ефекти озрачавања веома зависе од дужине трајања ласерског пулса. Аблација услед деловања дугих пулсева обухвата

испаривање танких површинских слојева раскидањем молекулских веза (услед загревања) док остатак материјала обично остаје у чврстом стању.



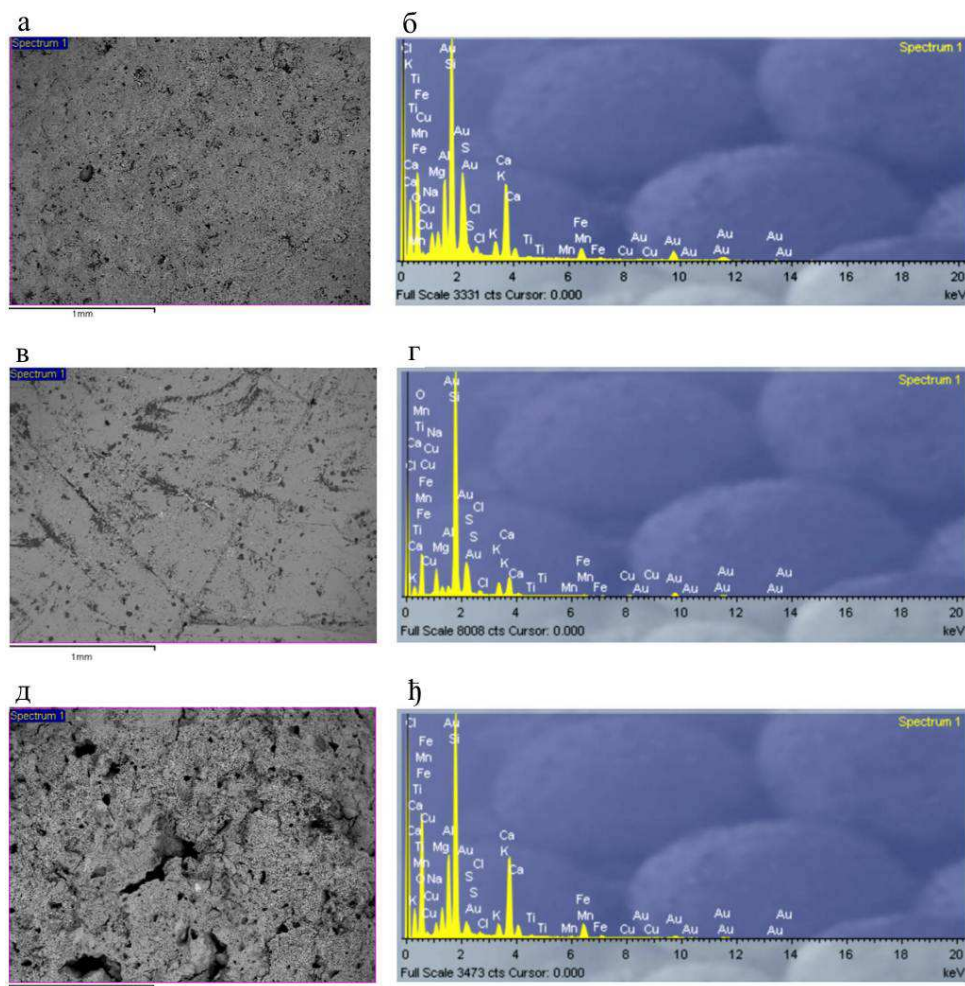
Слика 8.23 Изглед задње стране керамике након озрачавања Nd:YAG III ласером енергије $E = 50 \text{ mJ}$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$

8.2.2.1.2 Испитивање микрохемијских промена EDX и XRF анализом

Серија хемијских анализа на узорку ИГ04 је спроведена да би се испитале карактеристике и потврдило регионално порекло глине од које је направљена керамика за аквадукт у Јазду. За хемијску анализу керамичких узорака коришћене су EDX и XRF технике. Основни циљ је био да се одреде квантитавне и квалитативне разлике у елементарном саставу између површинских слојева (глазираног и неглазираног) и попречног пресека керамичког тела узорка, како би се диференцирале наслаге на површини настале током година. Слика 8.24. показује EDX спектар добијен на површини $2 \times 2,5 \text{ mm}^2$ на задњој страни узорка (слика 8.24. б), на површини глазиране стране (слика 8.24 г) и на попречном пресеку (слика 8.24 ђ), У табели 8.9.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

приказане су квантитативне вредности за спектре представљене наслици 8.24, EDX анализа зоне 26 на површини $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ представљена је на слици 8.25 и у табели 8.10.

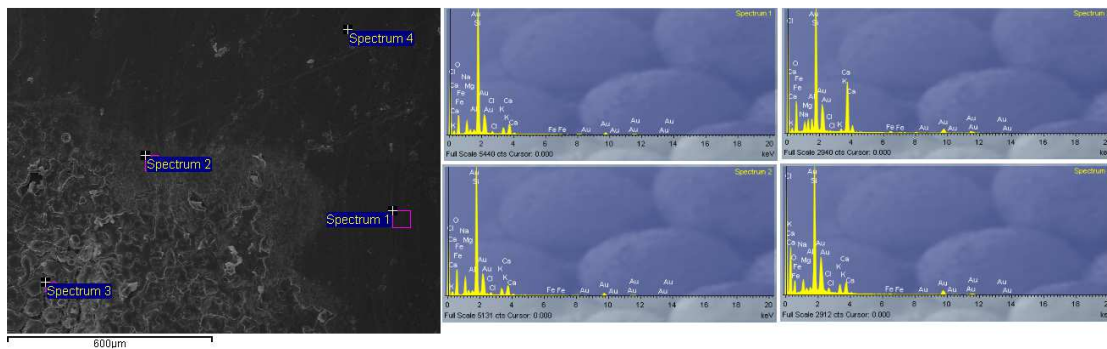


Слика 8.24: SEM слика површина величине $2 \times 2,5 \text{ mm}^2$, на којима су извршене EDX анализе: а) задња страна, б) глазирана страна и в) попречни пресек керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран.

Табела 8.9: Резултати EDX анализе на лицу, наличју и попречном пресеку испитиваног керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран (wt%)

Спектар	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Cu
Површина 1										
Задња страна (наличје)	4,19	3,79	12,92	47,02	3,47	3,04	17,33	0,6	6,46	
Површина 2										
Глазирана површина (лице)	8,63	2,26	1,67	73,05		4,02	7,08		1,02	1,16
Површина 3										
Попречни пресек	2,96	4,65	13,92	48,29	0,75	2,18	18,75	0,74	7,26	

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



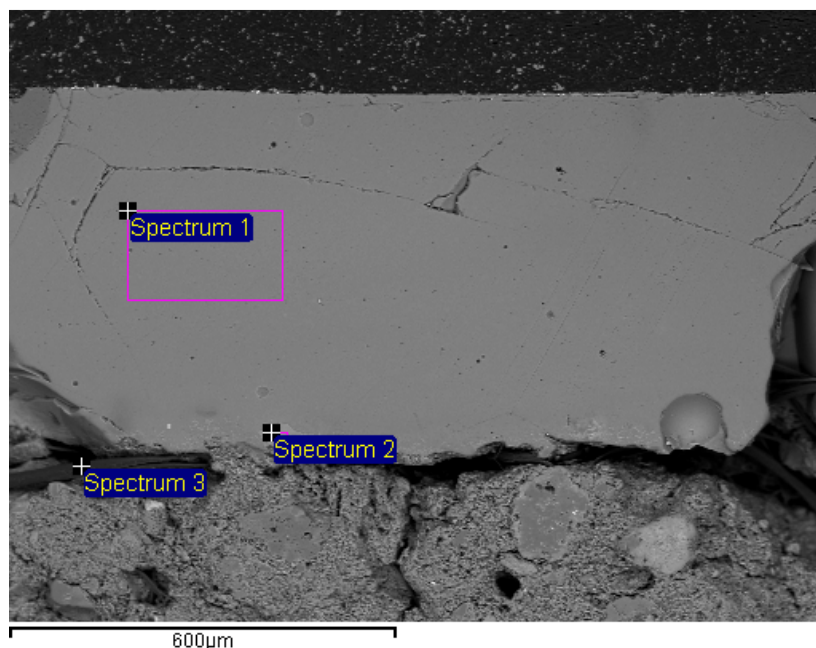
Слика 8.25: EDX анализа глазирана страна керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран зона 26, CO₂ ласер, λ₁=10,6 μm, σ=100 ps, n=1000 p, E^{TEA}= 30 mJ

Табела 8.10: Резултати EDX анализе испитиваног керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран зона 26 (wt%)

Спектар	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Ti ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃
1	8,64	2,32	1,46	74,48	3,95	7,10	0,00	0,00	0,88
2	10,62	2,39	1,52	72,79	3,75	6,72	0,00	0,00	1,22
3	4,81	5,29	4,57	55,51	1,02	26,06	0,28	0,45	1,64
4	7,99	1,94	1,44	72,24	5,21	7,77	0,00	0,00	1,03

На основу анализе састава глазури (табела 8.11.) и њиховим поређењем са резултатима из литературе [193,230] може се закључити да је ово алкална глазура која је састављена првенствено од силицијум оксида (SiO₂) и натријум оксида (Na₂O) затим калцијум, магнезијум и калијум оксида (CaO, MgO и K₂O) и мале количине алуминијум оксида (Al₂O₃), као и бакар оксида (CuO) и манган оксида (MnO). Зелена боја глазури добијена је додавањем бакар оксида. Основни природни манган оксид је пиролузит (MnO₂). Спектри 1 и 2 односе се на глазуру, а спектар 3 на гранични део између глазури и основног материјала керамике.

EDX резултати, представљени у табели 8.11. показују и присуство сумпора S које може бити последица присуства органских наслага у глини, пирита који улази у састав глине или процеса печења при коме се користи угаљ богат сумпором [232].



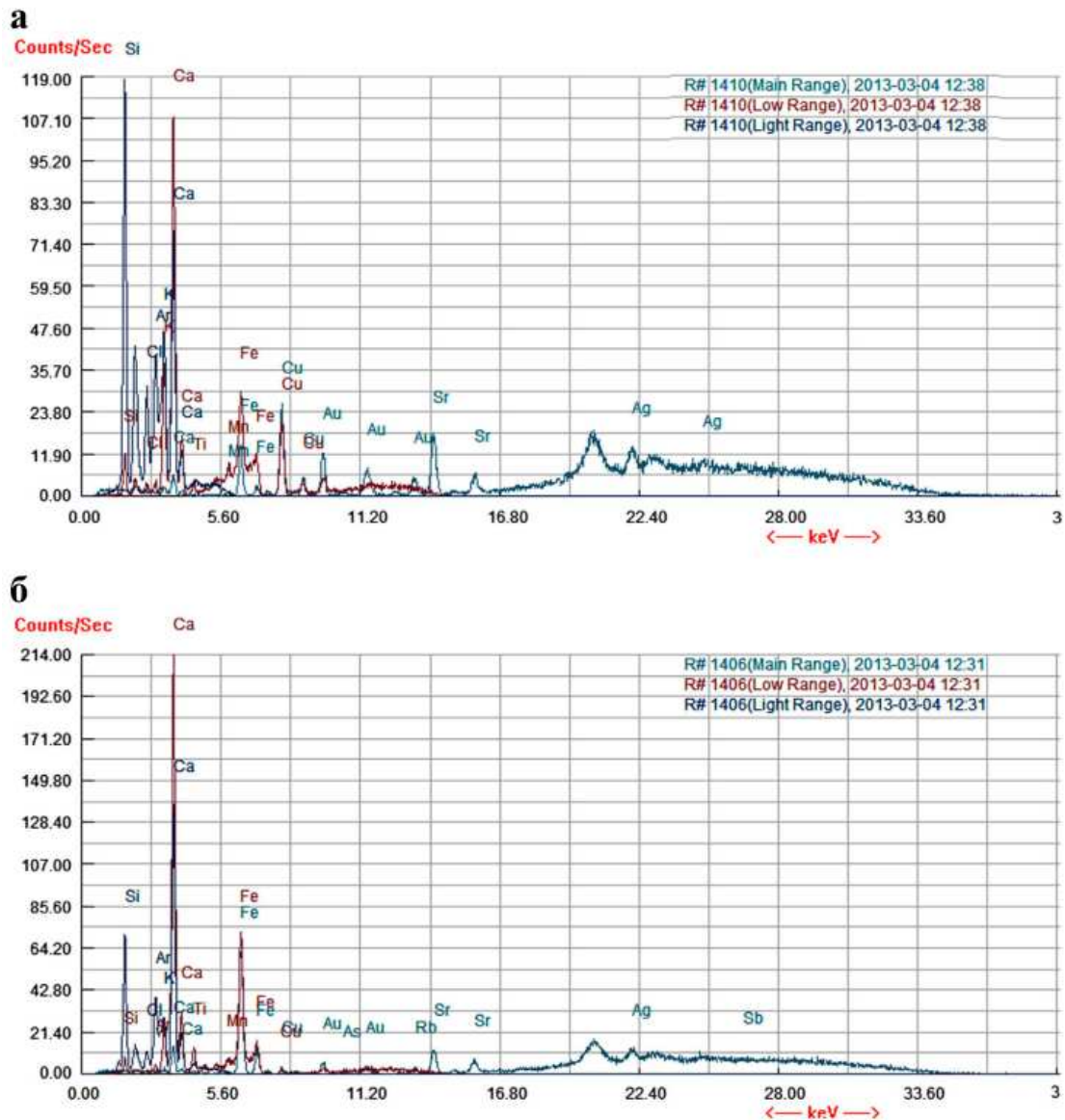
Слика 8.26: EDX анализа попречног пресека узорка ИГ04

Табела 8.11: Резултати EDX анализе попречног пресека испитиваног керамичког узорка ИГ04 из Јазда, Иран (wt%)

Спектар	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₃	S	K ₂ O	CaO	Ti ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Cu
1	15,12	3,02	1,95	64,91	0,14	3,39	8,06	0,16	0,19	1,22	0,79
2	0,50	13,70	3,12	51,92	0,11	0,00	20,35	0,55	0,30	9,46	0,00
3	2,99	0,85	4,79	3,35	64,64	1,14	8,43	0,00	0,00	2,97	0,00

8.2.2.1.3 XRF анализа

Карактеризација керамичких материјала захтева брзе и недеструктивне аналитичке методе као што је XRF. Анализа XRF спектра даје могућност прецизног одређивања основних елемената (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe), мање заступљених елемената (Ti, P, S, Mn) и елемената присутних у траговима (V, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba, Pb). Аналитичко одређивање елемената као што су Rb, Sr, Y, Zr, и Nb (К-линије) помоћу XRF је могуће због високе осетљивости на ове елементе са границом одређивања у малој концентрацији (ppm). Велике разлике елемената који се у траговима налазе у саставу керамике су битне у одређивању њиховог порекла. Слика 8.27. Слика 8.27 показује XRF спектре глазиране а) и неглазиране б) стране керамичког узорка из аквадукта, Елементи који су одређени у овом узорку XRF методом представљени су у табели 8.12.



Слика 8.27: XRF спектри а) глазиране и б) неглазиране стране керамичког узорака из Јазда, Иран

Експерименталне анализе локалне глине у Јазду према подацима из литературе [233] указују на то да може бити да је испитивани керамички узорак направљен од локалне глине (табеле 8.9 и 8.12). На основу података из литературе и експерименталних резултата, закључено је да је анализирани узорак из Јазда припада сасанском и раном исламском периоду [193,230].

XRF анализом потврђено је присуство основних елемената које је одређено и EDX анализом и додатно је показано присуство следећих елемената у траговима: Nb, Z, Bi, Pb, Se, W, Cu и V. XRF метода даје средњу вредност

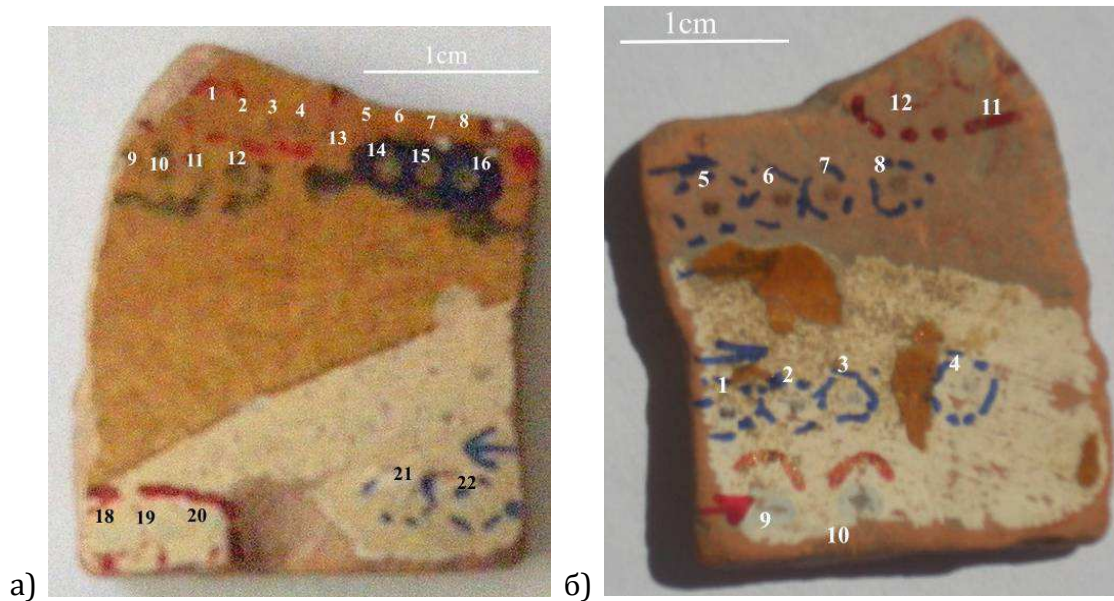
састава пошто испитује већу површину од озрачене док EDX метода даје локални састав и зависи од састава одређених минерала на површини која се испитује. XRF анализом није откривен S јер су мерења спроведена на делу узорка који је озрачен/очишћен ласерским зраком. Ово се слаже са EDX резултатима који су представљени у табели 8.10, спектри 2 и 3. Температура керамичке површине расте током ласерског озрачавања у зависности од врсте ласера и флуенце. Температура озрачене зоне била је око 800°C за флуенце веће од 5 J/cm², која је изнад температуре кључања и сублимације сумпора (444,6 °C).

Табела 8.12: резултати XRF анализе глазиране и неглазиране површине керамичког узорка ИГ04, wt%

Керамика												
Nb	Zr	Bi	Pb	Se	W	Cu	Fe	Mn	Ti	Al	Si	Mg
0,017	0,128	0,039		0,042	1,566	0,247	20,03	0,389	1,284	14,114	58,819	3,453
Глазура												
	0,101	0,055	0,095	0,089	3,113	3,888	4,779	0,439	0,403	1,925	84,906	

8.2.2.2 Узорак ИГ02-3, околина Тира и Сидона, Либан

Испитивани узорак (слика 8.28) је димензија 2,5 x 2,9 x 0,4 cm. Потиче са археолошког налазишта из околине Тира и Сидона, Либан, из, аутору непознатог, временског периода. Узорак је направљен од црвене керамике и на њему се разликују лице и наличје. Површина лица узорка је делом глазирана. Глазура је наранџасте боје на белој подлози. На наличју су видљиви делови заостале глазури на белој подлози. Претпоставља се да је бела површина премаз (eng. engobe) који је добијен разблаживањем у води веома пречишћене глине. Наношењем овог раствора на керамику добија се веома глатка површина а постиже се и евентуално прикривање боје керамике. Међу артефактима се највише срећу бела и црвена подлога. Док су црвене добијане од глине богатих гвожђем, беле подлоге су добијане од каолинита, минерала глине из групе алуминосиликата [234]. Пре експеримента са узорка су уклоњене грубе наслагe механичким чишћењем и водом.



Слика 8.28: керамика IG02-3 Либан а) лице, б) наличје

Узорак је озрачаван пулсирајућим ТЕА CO₂ и Nd:YAG III ласерима. Ласерски снопови су били усмерени управно на узорак. Сва озрачавања су спроведена у стандардној атмосфери.

Испитивани узорак је озрачаван различитим енергијама ласерског снопа и различитим бројем пулсева ($n=20, 50, 200$ и 1000) на обе стране и лицу и наличју. Коришћен је метод сувог чишћења.

Узорак керамичке плочице са археолошког налазишта из околине Тира и Сидона, Либан озрачаван је комерцијалним ТЕА CO₂ ласером и Nd:YAG ласером марке EKSPLA Company (Nd:YAG III поглавље 6.1.). Озрачавање је спроведено на лицу и наличју узорка. Код озрачавања Nd:YAG ласером коришћена је примарна таласна дужина $\lambda=1064$ nm, док је таласна дужина ТЕА CO₂ ласера била $\lambda=10600$ nm. Експериментални услови озрачавања на лицу и наличју узорка представљени су у табелама 8.13 и 8.14.

Сва озрачавања су спроведена на атмосферским условима на притиску 1013 mbar, температури 293 K стандардној релативној влажности ваздуха. При озрачавању мењани су број импулса и енергија ласерског снопа.

Табела 8.13: Експериментални услови озрачивања лица узорка ИГ02-3

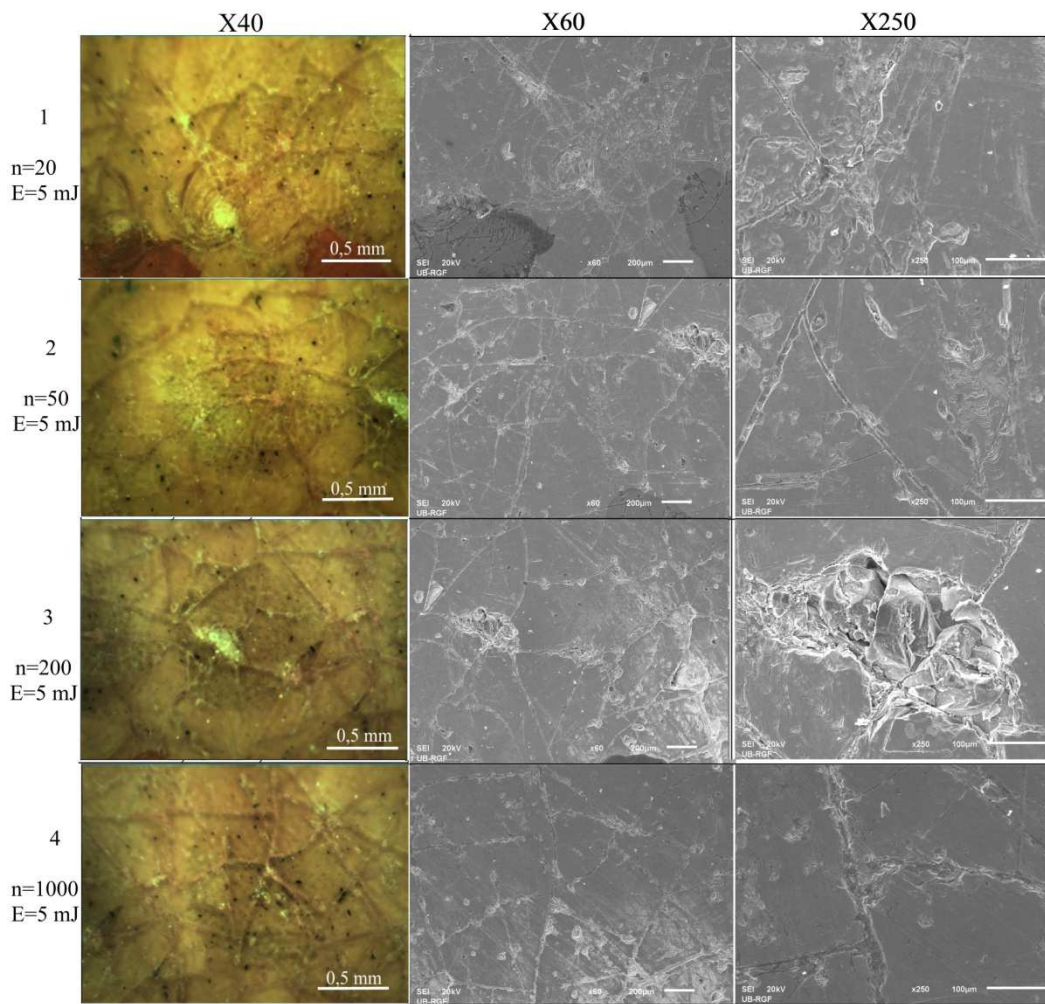
ИГ02-3 лице			
Ласер	Бр. мет	Е, мЈ	Број импулса
Nd:YAG $\lambda=1064$ nm, $\tau=150$ ps	1	5	20 ϕ_1'
	2	5	50 ϕ_1'
	3	5	200 ϕ_1'
	4	5	1000 ϕ_1'
	5	10	20
	6	10	50
	7	10	200
	8	10	1000
TEA CO₂ , $\lambda=10,6$ μ m, $\tau=100$ ns	9	70	20
	10	70	50
	11	70	200
	12	70	1000
	13	120	20
	14	120	50
	15	120	200
	16	120	1000
Nd:YAG $\lambda=1064$ nm, $\tau=150$ ps	17		ϕ_2'
	18	5	1000 ϕ_1'
	19	5	1000 ϕ_2'
	20	5	1000 ϕ_3'
TEA CO₂ $\lambda=10,6$ μ m, $\tau=100$ ns	21	70	200
	22	70	1000
Nd:YAG	23	120	1000 ϕ_3'

Табела 8.14: Експериментални услови озрачавања наличја узорка ИГ02-3

ИГ02-3 наличје			
Ласер	Бр. мете	Е, мЈ	Број импулса
TEA CO₂ $\lambda=10,6$ μ m, $\tau=100$ ns	1	70	1000
	2	70	200
	3	70	50
	4	70	20
	5	70	1000
	6	70	200
	7	70	50
	8	70	20
Nd:YAG $\lambda=1064$ nm, $\tau=150$ ps	9	5	200 ϕ_3'
	10	5	1000 ϕ_3'
	11	5	1000 ϕ_1'
	12	5	1000 ϕ_2'

8.2.2.2.1 OM и SEM анализа

Анализом узорка, визуелним прегледом, оптичком и SEM микроскопијом закључено је да на лицу узорка постоје напрслине глазури пре озрачавања ласерима. Напрслине имају изглед мреже, а на местима недостају комадићи глазури. Зоне настале деловањем Nd:YAG ласера на глазираном делу лица керамичког узорка су приближно исте величине: 1,2 mm у пречнику што значи да се са повећањем броја импулса није мењао пречник зона (слике 8.29 и 8.30).

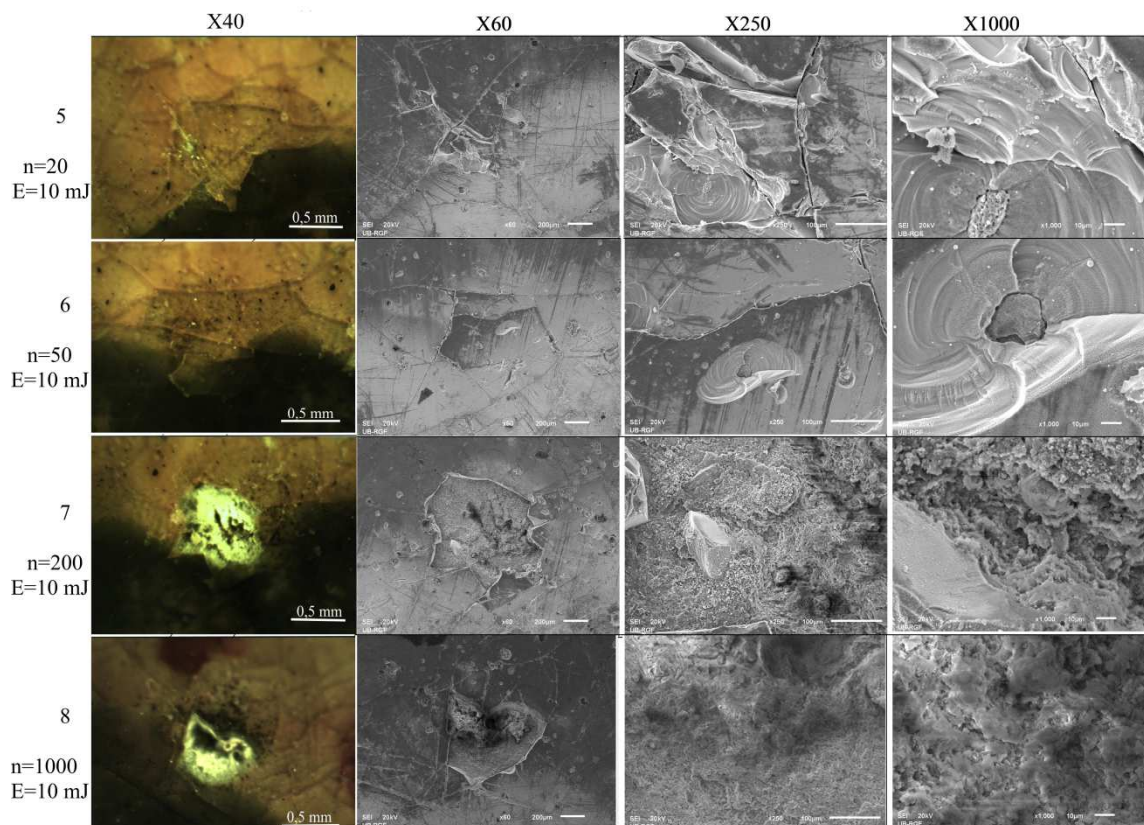


Слика 8.29: OM и SEM анализа зона 1-4 на лицу керамичког узорка ИГ02-3, Либан, озрачених Nd:YAG III ласером, таласном дужином 1064 nm

При деловању енергијом 5 mJ ($0,4 \text{ J/cm}^2$) и мањим бројем импулса ласера не долази до тамњења глазури (зона 1, слика 8.29) али се види да је дошло до повећања напрслина. Деловање већег броја импулса доводи до тамњења

озрачене површине (зоне 2, 3 и 4, слика 8.29). У зони 3 (слика 8.29) која је озрачена енергијом 5 mJ ($0,4 \text{ J/cm}^2$) и са 200 импулса дошло је до уклањања комада глазури. Претпоставља се је ово уклањање настало као последица ранијег оштећења површине с обзиром да нема сличних оштећења у зони 4 на коју је деловано много већим бројем импулса.

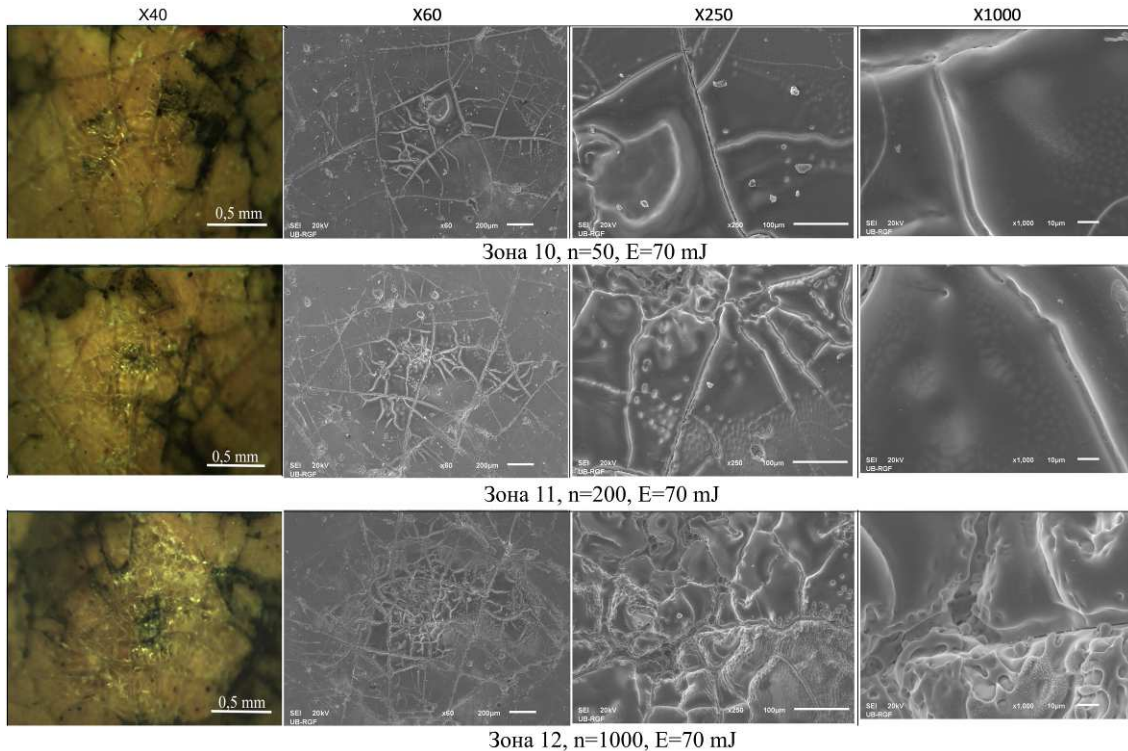
При већим енергијама (10 mJ, тј. $1,3 \text{ J/cm}^2$) у свакој зони деловања долази до тамњења површине. Пречник зона је константан. При деловању 200 и 1000 импулса настају оштећења на глазури и подлози (зоне 7 и 8, слика 8.30) и настаје кратер неправилног облика. Са повећањем броја импулса повећава се дубина кратера (зона 8).



Слика 8.30: OM и SEM снимци зона 5-8 на лицу керамике ИГ02-3, Либан, озрачених Nd:YAG III ласером

Слике зона насталих деловањем ТЕА CO₂ ласера на глазираном делу лица керамичког узорка снимљене опричком и SEM микроскопијом дате су насликама 8.31 и 8.32. Величине зона су приближно једнаке, око 1,3 mm. Зона 9 се не може распознати. Ово значи да су примењени параметри испод

границе оштећења. Са повећањем броја импулса настали дефекти који се испољавају у виду топљења слоја глазуре и њеном пуцању су све видљивији (слика 8.31, зоне 10, 11 и 12). При томе нема промене боје зона.

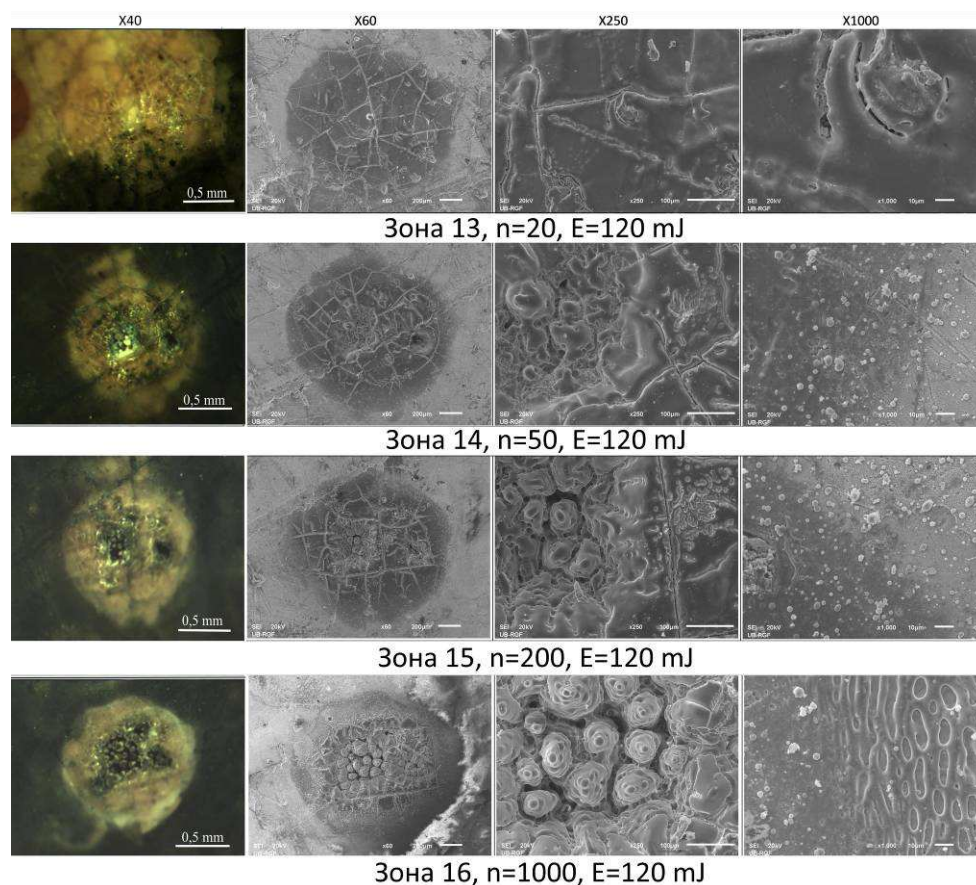


Слика 8.31: OM и SEM снимци зона 10-12 на лицу керамике ИГ02-3, Либан, озрачених ТЕА CO_2 ласером

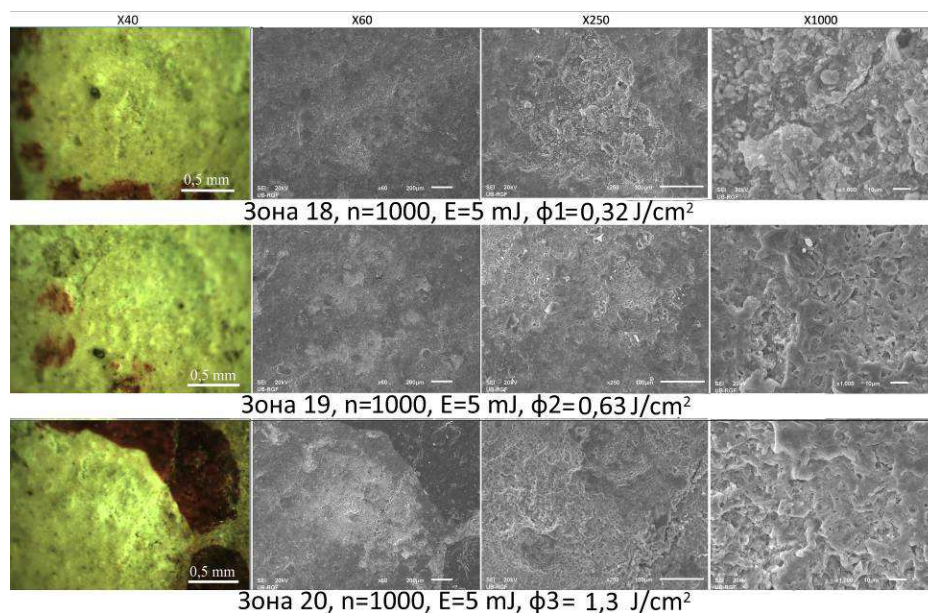
Повећањем енергије при малом броју импулса такође је присутно само топљење слоја глазуре на озраченој површини (зона 13, слика 8.32). Деловањем са 50, 200 и 1000 импулса долази до образовања кратера на површини. Оштећује се и керамике испод глазуре и формирају се конусни облици (слика 8.32, зоне 14, 15 и 16). Са повећањем броја импулса дубина кратера расте.

Зоне 18, 19 и 20 се налазе на лицу узорка али у области без глазуре (слика 8.33). Оне су такође озрачаване Nd:YAG ласером енергијом 5 mJ и истим бројем импулса али различитим флуенцама $\phi_1'=0,4 \text{ J/cm}^2$, $\phi_2'=0,63 \text{ J/cm}^2$, $\phi_3'=1,3 \text{ J/cm}^2$ респективно. У зонама су видљива оштећења. У зони 18 она су минимална, док је у зони 20 површински слој керамике уклоњен.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



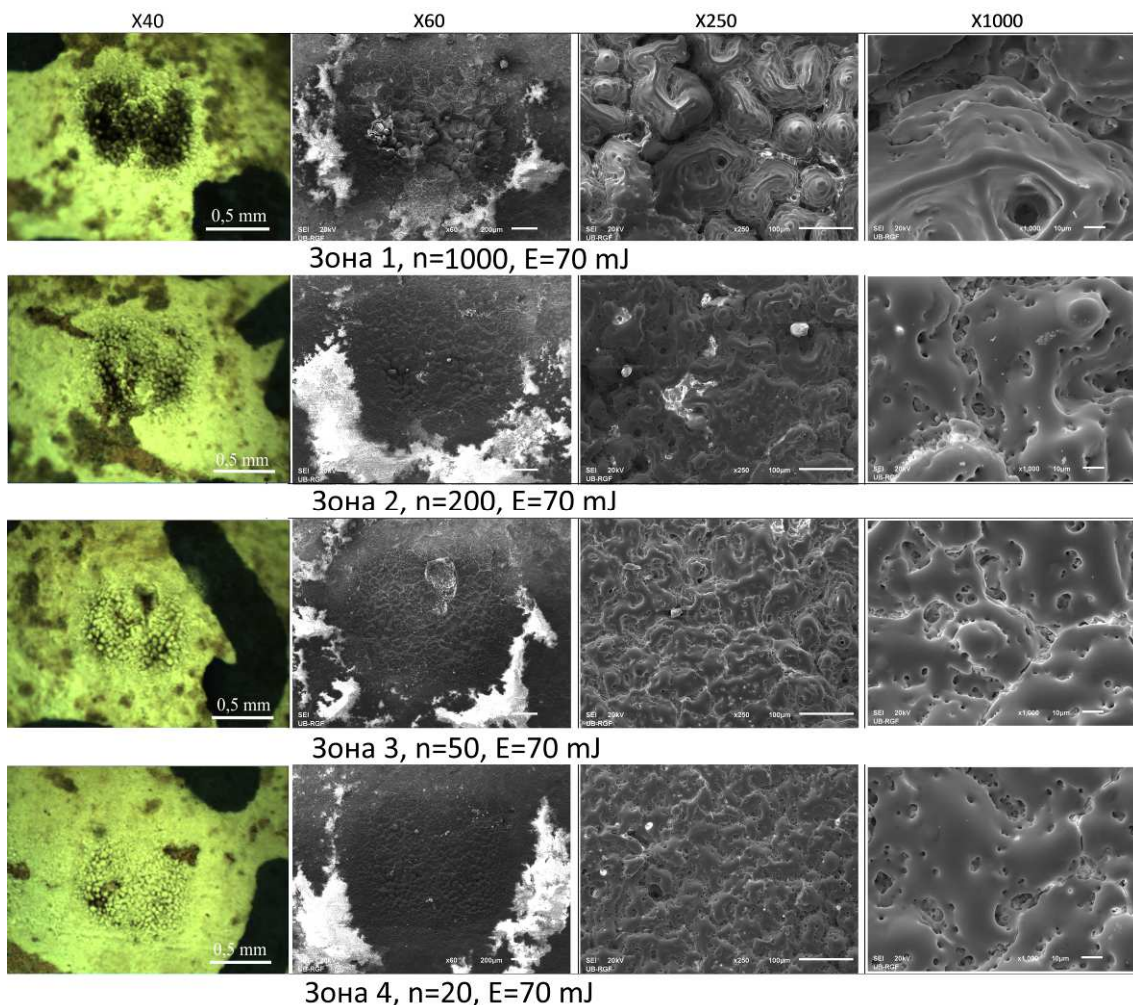
Слика 8.32: OM и SEM снимци зона 13-16 на лицу керамике ИГ02-3, Либан, озрачених ТЕА CO_2 ласером



Слика 8.33: OM и SEM анализа зона 18-20 на лицу керамичког узорка ИГ02-3 озрачених Nd:YAG III ласером, 40 пута увећање

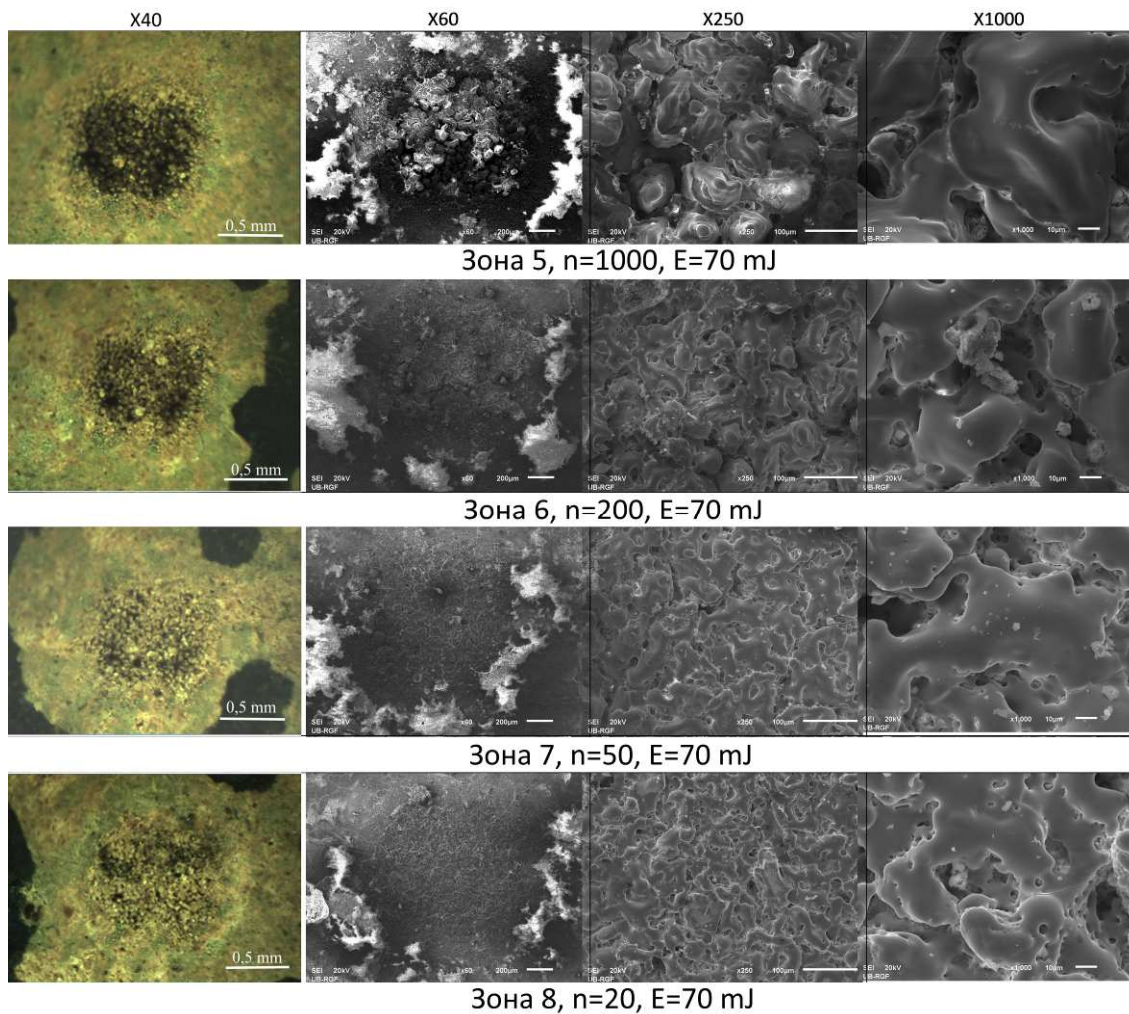
На наличју узорка у зонама које су озрачаване ТЕА CO_2 ласером на основном материјалу узорка (црвенкаста керамика) дошло је до топљења површине и формирања конусних облика у свакој од зона (слика 8.34, зоне 1, 2, 3 и 4). Са повећањем броја импулса површина тамни и повећава се висина конусних облика (зона 1, слика 8.34). Зоне су пречника око 1 mm који се не мења са повећањем броја импулса.

На зонама 5-8 (слика 8.35) које се налазе на белој области а које су озрачаване такође ТЕА CO_2 ласером видљиве су промене идентичне променама које су настале у зонама 1-4 на основном материјалу. При деловању 1000 импулса формирају се конусни облици, док при мањем броју импулса долази само до топљења површине и промене боје.



Слика 8.34: OM и SEM анализа зона 1-4 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених ТЕА CO_2 ласером

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

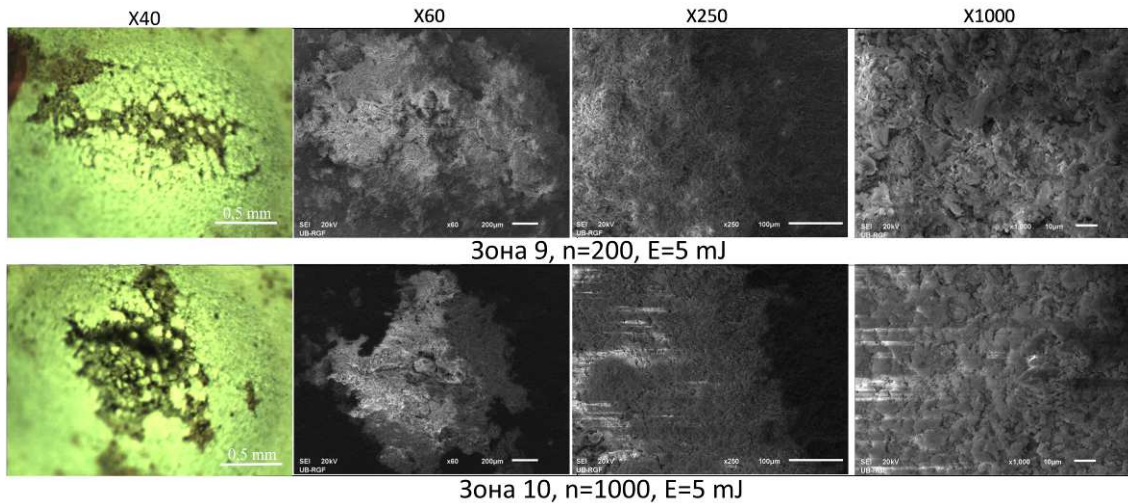


Слика 8.35: OM и SEM анализа зона 5-8 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених ТЕА CO₂ ласером

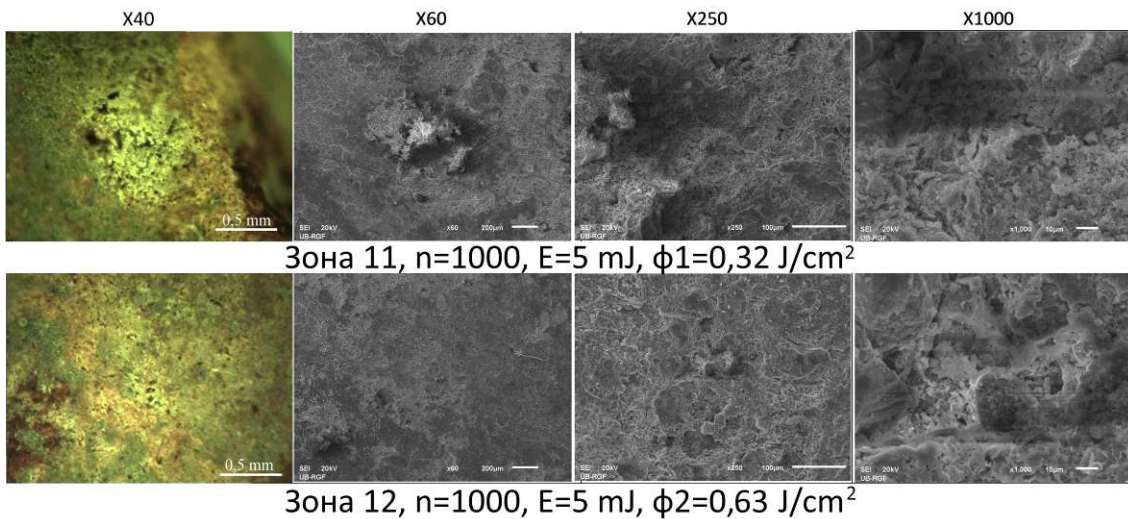
У зонама на наличју узорка на основном материјалу узорка (црвенкаста керамика) које су озрачаване Nd:YAG ласером (зоне 9 и 10, слика 8.36) видљива су површинска оштећења у пречнику зоне. Нема термичких ефеката, али је дошло до промене боје површине. У овим зонама деловано је малом енергијом 5 mJ и са 200 и 1000 импулса респективно.

На наличју узорка на белој области на зонама 11 и 12 које су озрачаване Nd:YAG ласером енергијом 5 mJ и деловањем 1000 импулса, а различитим флуенцама ϕ_1' и ϕ_2' уклоњен је слој нечистоће. На зони 12 нема видљивих оштећења површине (слика 8.37).

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



Слика 8.36: OM SEM анализа зона 9 и 10 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених Nd:YAG III ласером



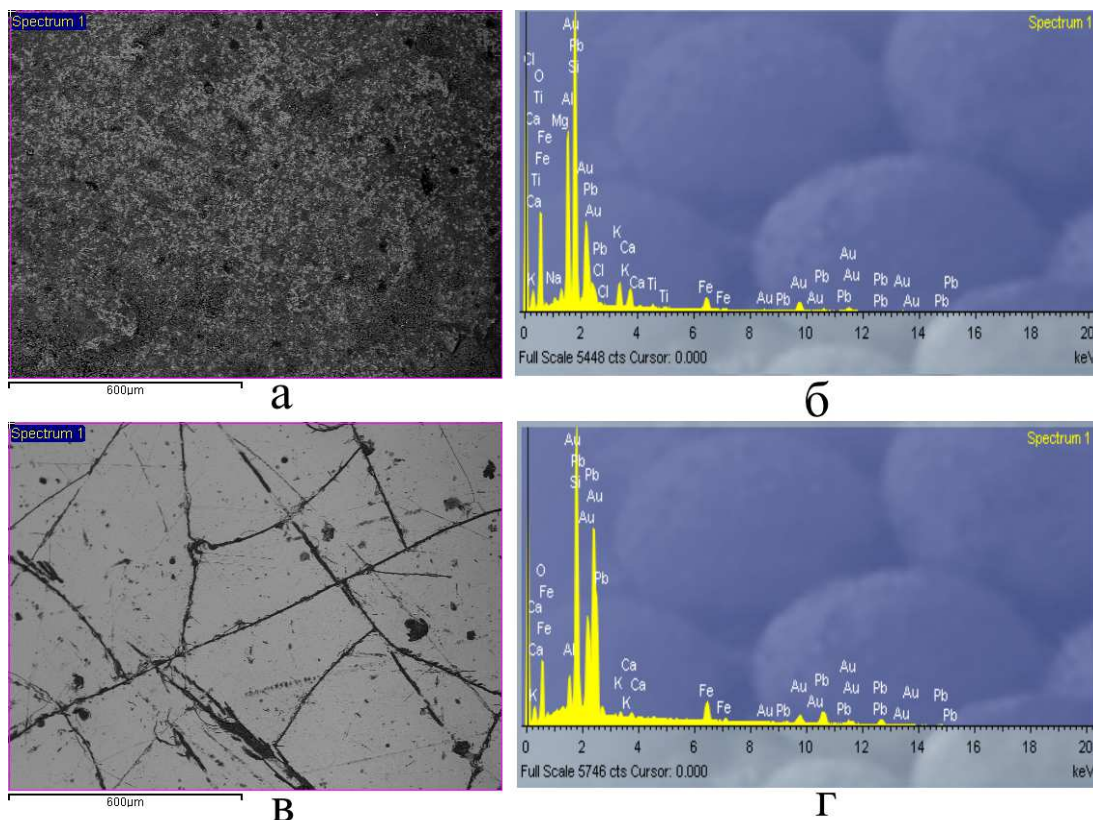
Слика 8.37: OM и SEM анализа зона 11 и 12 на наличју керамичког узорка ИГ02-3 озрачених Nd:YAG III ласером

8.2.2.2.2 EDX анализа

EDX анализа лица узорка је показала да је узорак добијен од алумино-силикатне керамике. Резултати EDX анализе неозрачене површине лица керамичког узорка представљени су на слици 8.38 и у табели 8.15. Поред оксида Al и Si у састав керамике улазе и оксиди Fe_2O_3 , CaO, K_2O , P_2O_5 и Na_2O . Видљива је разлика у саства керамике и глазуре на лицу узорка. На глазури је у великој мери присутан оксид олова (PbO). Глазури на бази олова се

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

вековима користе за nanoшење на керамичке предмете. Овај оксид у глазури има улогу флуксног средства (флуксна средства као што су оксиди натријума, калијума, калцијума, магнезијума и олова, додају се да би се смањила температура топљења оксида који формира глазуру).



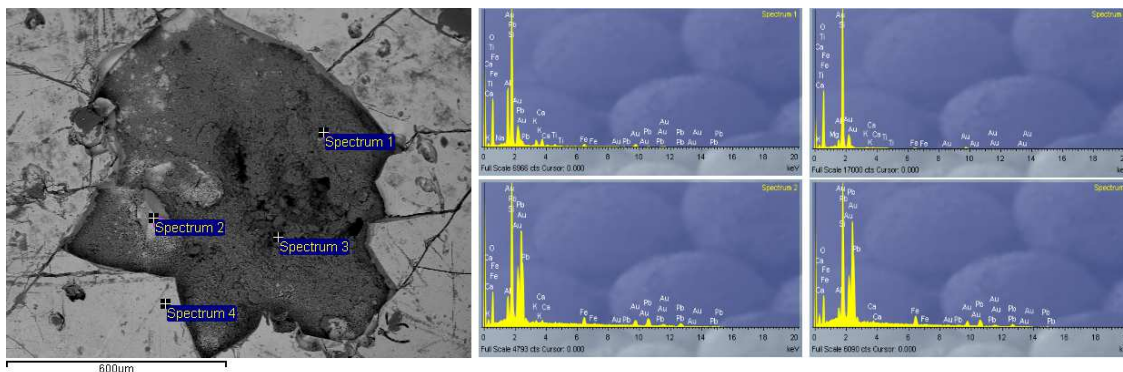
Слика 8.38: EDX анализа неозрачених зона на лицу узорка ИГ02-3: а) и б) неглазирани део површине, в) и г) глазирани део површине

Табела 8.15: EDX резултати зона неозрачених зона на лицу узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)

елементи	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Pb
Неглазирана површина, wt,%	45,03	0,7	1,1	12,04	23,57	0,44	3,02	2,53	0,62	4,04	6,9
Глазирана површина, wt,%	26,83			2,02	17,21		0,59	0,67		5,25	47,44

EDX анализом зоне 7 на лицу узорка ИГ02-3 (слика 8.39, табела 8.16) види се да су примењени параметри ласера у овој зони довели до потпуног уклањања слоја глазури.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

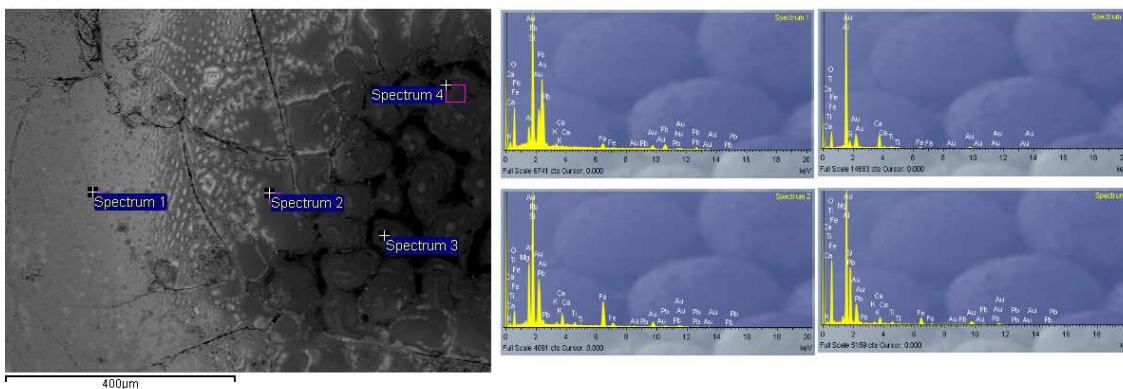


Слика 8.39: EDX анализа зоне 7 на лицу узорка ИГ02-3, Nd:YAG ласер, $\lambda=1064$ nm, $n=200$, $E=10$ mJ

Табела 8.16: EDX резултати зоне 7 на лицу узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Pb
Спектар 1	51,36	0,51	0,22	9,74	26,71	1,81	2,5	0,77	1,89	4,48
Спектар 2	29,28	0	0,22	2,88	16,82	0,62	0,6	0,33	3,75	45,51
Спектар 3	62,46	0,24	0,51	1,52	31,75	0,42	0,38	0,16	0,92	1,62
Спектар 4	26,07	0,27	0	1,33	16,88	0,35	0,51	0	4,95	49,65

EDX анализа зоне 16 на лицу узорка ИГ02-3 која је озрачена ТЕА CO₂ ласером (слика 8.40, табела 8.17) показала је да је и у овом случају дошло до уклањања слоја глазуре са површине. На спектру 3 који се налази у центру зоне нема олова док га у спектру 4 има веома мало. Међутим може се приметити да је механизам уклањања слоја глазуре у овом случају био другачији у односу на зону 7 на коју је деловано Nd:YAG ласером. У овом случају је дошло до топљења глазуре и њеног потпуног уклањања са површине.



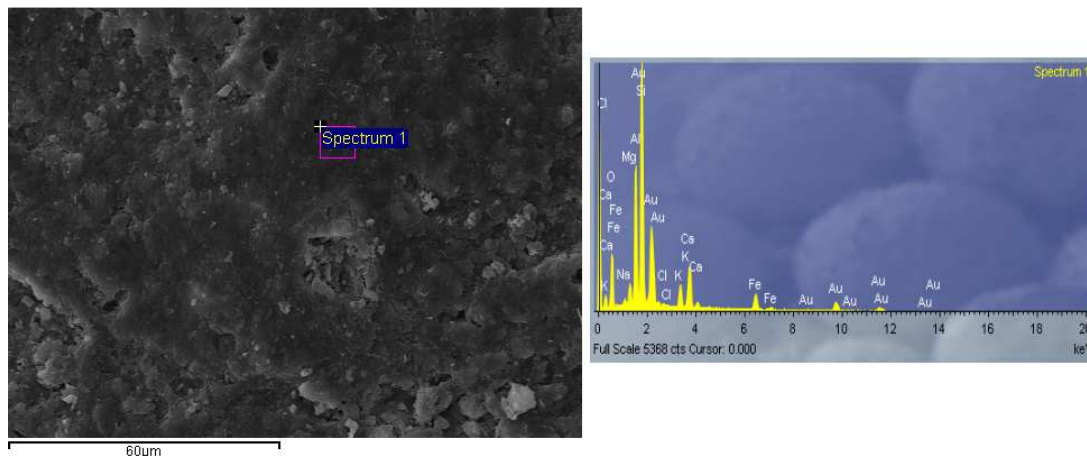
Слика 8.40: EDX анализа зоне 16 на лицу узорка ИГ02-3, ТЕА CO₂ ласер, $\lambda=10,6$ μ m, $n=1000$, $E=120$ mJ

Табела 8.17: EDX резултати зоне 16 на лицу узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)

Спектар	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Pb
Спектар 1	37,57	0,19	2,32	18,28	0,78	0,31	0,17	2,74	37,63
Спектар 2	21,83	0,85	12,75	30,72	0,92	4,09	1,42	22,82	4,6
Спектар 3	41,77	0,24	43,87	3,45	0	8,68	1,3	0,69	0
Спектар 4	54	1,23	22,56	12,53	0,53	2,08	1,08	4,78	1,21

Запажена је велика промена у садржају Si у спектру 2 у односу на остале зоне, као и Al у спектру 1 у односу на остале зоне. Садржај Fe у великој мери је већи у спектру 2 него у другим зонама. Спектар 2 се налази на периферији зоне, тј. на прелазу са озраченог на неозрачи део површине. Ово указује на то да је ту остао део беле подлоге која по саставу припада алумино-силикатној групи керамике.

EDX анализа неозрачене површине на наличју узорка ИГ02-3 (слика 8.41, табела 8.18) се слаже са резултатима анализе основне керамике на лицу узорка (табела 8.15.) с том разликом што у овој зони нема трагова олова које је вероватно последица трагова глазури на лицу узорка.

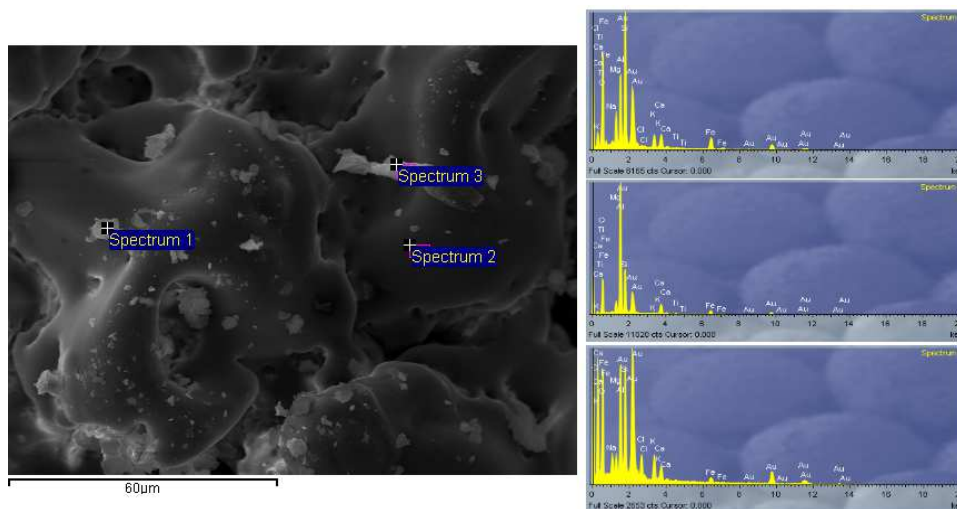


Слика 8.41: EDX анализа неозрачене површине на наличју узорка ИГ02-3

Табела 8.18: EDX резултати зона неозрачених зона на наличју узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
Спектар 1	39,30	0,83	2,28	13,14	26,30	0,53	3,73	7,63	6,27

У зони 6 на наличју узорка која је озрачавана ТЕА CO₂ ласером (слика 8.42, табела 8.19) виде се трагови распршених честица након деловања ласерског снопа наталожене на истопљени материјал који је поново очвснуо.

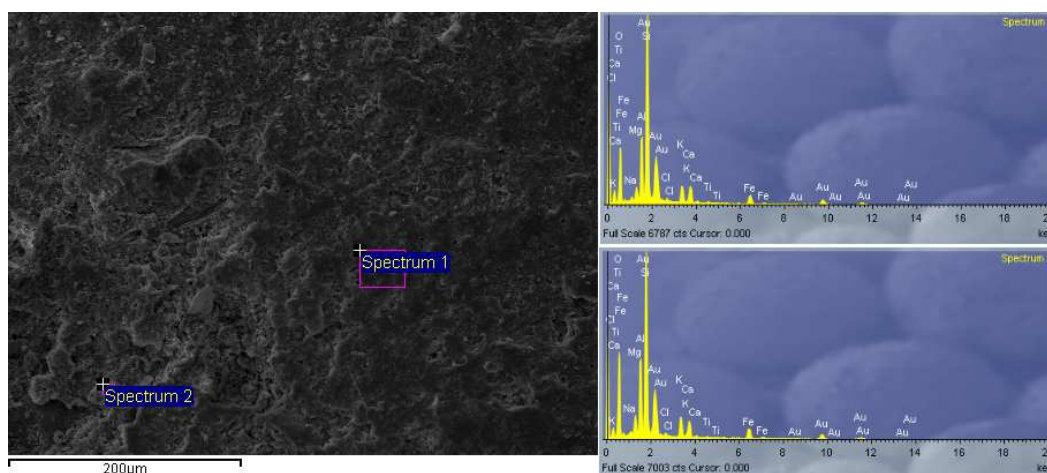


Слика 8.42: EDX анализа зоне 6 на наличју узорка ИГ02-3, ТЕА CO₂ ласер, $\lambda=10,6 \mu\text{m}$, $n=200$, $E=70 \text{ mJ}$

Табела 8.19: EDX резултати зоне 6 на наличју узорка ИГ02-3 (сви резултати су дати у wt,%)

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Спектар 1	55,75	0,81	4,75	8,88	17,66	0,34	2,49	2,84	0,26	6,22
Спектар 2	45,43	0,18	2,75	28,75	13,82	0	0,32	4,03	0,29	4,43
Спектар 3	58,78	3,6	2,21	11,14	11,62	3,68	4,04	2,58	0,2	2,14

Резултати EDX анализе у зони 12 на наличју узорка показују да нема разлике у хемијском саставу унутар и ван озрачене зоне (слика 8.43, табела 8.20.).



Слика 8.43: EDX анализа зоне 12 на наличју узорка ИГ02-3, Nd:YAG, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=150 \text{ ps}$ ласер, $\lambda=10,6 \mu\text{m}$, $n=1000$, $E=5 \text{ mJ}$, $\phi_2=0,63 \text{ J/cm}^2$

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 8.20: EDX резултати зоне 12 на наличју узорка ИГ02-3 (wt,%), Nd:YAG ласер, $\lambda=1064$ nm, $n=1000$, $E=5$ mJ

Спектар	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe
Спектар 1	48,18	0,84	1,85	8,14	26,72	0,83	3,67	4,16	0,39	5,22
Спектар 2	53,15	0,56	2,45	8,47	22,07	0,61	3,73	3,29	0,34	5,33

8.2.2.2.3 Одређивање прага оштећења

Вредности флуенце прага оштећења узорка керамике ИГ02-3 одређене су на основу резултата оптичког и скенирајућег електронског микроскопа. Сматрано је да је праг оштећења вредност флуенце ласера испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати шематски су представљени у табелама 8.21.-8.24. и за лице и наличје узорка у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на чишћење и на оштећења настала на керамици. Ознака у облику упитника „?“ односи се на комбинације параметара ласера које нису испитане у оквиру дисертације за њих се не може донети закључак о ефектима који би настали услед деловања ласера. Према добијеним резултати на глазури лица узорка керамике ИГ02-3 за деловање Nd:YAG II ласером таласне дужине $\lambda=1064$ nm вредност флуенце прага оштећења мања је од $0,4 \text{ J/cm}^2$ (зона 1) при деловању 50 импулса.

Табела 8.21: Шематски приказ резултата озрачавања лица керамичког узорка ИГ02-3 Nd:YAG II ласером

Nd:YAG II $\lambda=1064$ nm, $t_i = 150$ ps		20 импулса	50 импулса	200 импулса	1000 импулса	
Флуенца, J/cm^2	0,4	Глазура	Нема тамњења глазури, мало топлење	Тамњење глазури, топлење	Тамњење глазури, топлење	Тамњење глазури, топлење
	0,63	Глазура	Тамњење и топлење глазури	Тамњење и топлење глазури	?	?
	1,3	Глазура	Тамњење и топлење глазури	Тамњење глазури, топлење	Потпуно уништење глазури	Потпуно уништење глазури
	0,4	Бела површина	?	?	?	Минимална оштећења
	0,63	Бела површина	?	?	?	Оштећења керамике, благо топлење
	1,3	Бела површина	?	?	?	Уклоњен слој керамике

Резултати деловања ТЕА CO₂ ласером на глазури лица узорка приказани су у табели 8.22. Из резултата се закључује да се праг оштећења налази у области између 4,5 и 5,9 J/cm² при деловању 20 импулса. Претпоставља се да је овај прег ближе доњој вредности опсега јер већ при већем броју импулса настају оштећења.

Табела 8.22: Шематски приказ резултата озрачавања лица керамичког узорка ИГ02-3 ТЕА CO₂ ласером

ТЕА CO ₂ , λ=10,6 μm, τ=100 ns		20	50	200	1000
Флуенца, J/cm ²	4,5	Нема промена на површини глазури	Топљење, промена боје глазури	Топљење, промена боје глазури	Топљење, промена боје глазури
	5,9	Топљење, промена боје глазури	Промена боје топљење и појава кратера	Промена боје топљење и појава кратера	Промена боје топљење и појава кратера

Код деловања Nd:YAG II ласера на наличју узорка ИГ02-3 показано је да се праг оштећења налази између 0,4 и 0,63 J/cm² при деловању 1000 импулса. За мање импулса нису спроведена испитивања у оквиру дисертације па је ова област неодређена (табела 8.23).

Табела 8.23: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-3 Nd:YAG II ласером

Nd:YAG II λ=1064 nm, t _i = 150 ps		200	1000
Флуенца, J/cm ²	0,4	?	нема оштећења површине, уклоњен је таман слој
	0,63	?	оштећења површине
	1,3	оштећења површине	оштећења површине

Са друге стране, чак и најслабији употребљени параметри ТЕА CO₂ ласера на наличју узорка (флуенца 4,5 J/cm² и 20 импулса) били су сувише велики да не би изазвали оштећења на површини. Тако да се долази до закључка да је праг оштећења много испод ове вредности (табела 8.24).

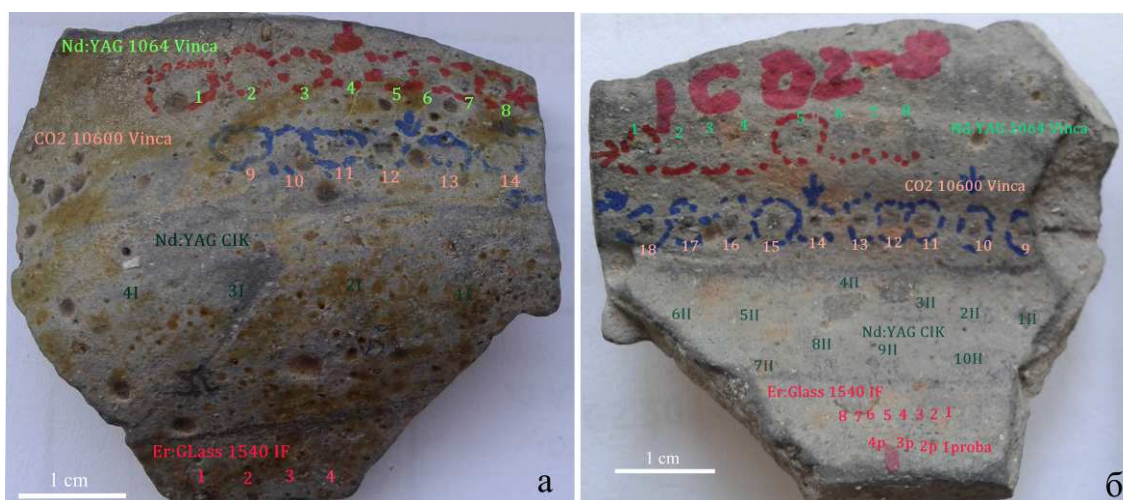
АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 8.24: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-3 ТЕА CO₂ ласером

ТЕА CO ₂ λ=10,6 μm, τ=100 ns		20	50	200	1000
Флуенца, J/cm ²	4,5	Образовање кратера, топљења	Образовање кратера, топљење, почетак тамњења	Образовање кратера, топљење, тамњење	Образовање кратера, конусни облици, тамњење
	5,9	Тамњење зоне, топљење површине	Тамњење зоне, топљење површине	Тамњење зоне, топљење површине, формирање конусних облика	Тамњење зоне, формирање кратера и конусних облика

8.2.2.3 Узорак ИГ02-8, околина Тира и Сидона, Либан

Испитивани узорак (слика 8.44) је део који је припадао керамичком предмету заобљеног облика. Потиче са археолошког налазишта из околине Тира и Сидона, Либан, из аутору непознатог временског периода. Димензије узорка су 4,2 x 5 x 0,5 cm. Разликују се лице, на коме су местимично присутни трагови глазури зеленкасто-жуте боје, и наличје. Керамика је сиве боје са црвенкастим зонама и светлוצавим зрнцима.



Слика 8.44: керамика ИГ02-8 Либан: а) лице, б) наличје узорка

Експеримент је изведен под истим условима као и претходни узорак са овог археолошког налазишта.

Узорак керамичке плочице са археолошког налазишта из околине Тира и Сидона, Либан третиран је комерцијалним ТЕА CO₂ ласером, Nd:YAG Thunder Art Laser ласером (Nd:YAG I поглавље 6.1.), Nd:YAG ласером марке EKSPLA Company (Nd:YAG III поглавље 6.1.) и Er:Glass ласером. Озрачавање је спроведено на лицу и наличју узорка. При томе су код Nd:YAG ласера коришћене примарна таласна дужина $\lambda=1064$ nm, други (532 nm) и трећи (355 nm) хармоник ласера. Експериментални услови озрачавања представљени су у табелама 8.25-8.27. Сва озрачавања су спроведена на атмосферским условима на притиску 1013 mbar, температури 293 K стандардној релативној влажности ваздуха. При озрачавању мењани су број импулса и енергија ласерског снопа.

Табела 8.25: Експериментални услови чишћења лица и наличја керамичког узорка ИГ02-8, Nd:YAG III и ТЕА CO₂ ласерима

ИГ02-8, лице				ИГ02-8, наличје		
Ласер	Бр. мете	Е, mJ	Број импулса	Бр. мете	Е, mJ	Број импулса
Nd:YAG III, $\lambda=1064$ nm, $\tau=150$ ps	1	20	20	1	20	1000
	2	20	50	2	20	200
	3	20	200	3	20	50
	4	20	1000	4	20	20
	5	40	20	5	40	1000
	6	40	50	6	40	200
	7	40	200	7	40	50
	8	40	1000	8	40	20
ТЕА CO ₂ , $\lambda=10600$ nm, $\tau=100$ ns	9	120	20	9	45	50
	10	120	50	10	45	200
	11	120	200	11	70	20
	12	120	1000	12	70	50
	13	70	200	13	70	200
	14	70	1000	14	70	1000
				15	120	20
				16	120	50
				17	120	200
				18	120	1000

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 8.26: Експериментални услови чишћења лица и наличја керамичког узорка ИГ02-8 Er:Glass ласером

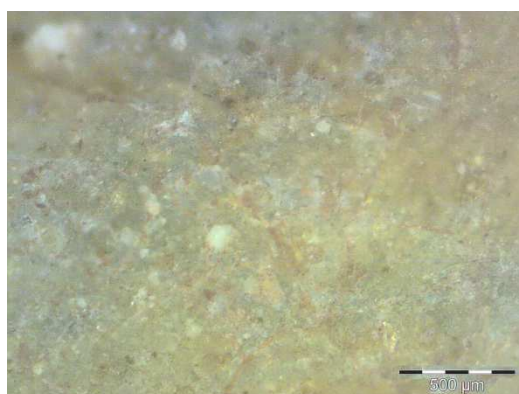
Ласер	ИГ02-8, лице			ИГ02-8, наличје		
	Бр. мете	Е, мЈ	Број импулса	Бр. мете	Е, мЈ	Број импулса
Er:Glass, $\lambda = 1540$ nm, $\tau = 50$ ns	1	8,1	10	1	8,1	10
	2	8,1	5	2	8,1	5
	3	8,1	1	3	8,1	1
	4	6,61	1	4	6,61	1
	5	6,35	1	5	6,35	1
	6	5,58	1	6	5,58	1
	7	4,66	1	7	4,66	1
	8	2,00	1	8	2,0	1

Табела 8.27: Експериментални услови чишћења лица и наличја керамичког узорка ИГ02-8 Nd:YAG I ласером

Ласер	ИГ02-8, лице				ИГ02-8, наличје			
	Бр. мете	Е, мЈ	λ , nm	Број импулса	Бр. мете	Е, мЈ	λ , nm	Број импулса
Nd:YAG I $\tau = 8$ ns	1	130	1064	200	1	300	1064	60
	2	300	1064	200	2	300	1064	200
	3	800	1064	200	3	800	1064	60
	4	120	532	200	4	800	1064	200
	5	300	532	200	5	120	532	60
	6	130	532	200	6	120	532	200
					7	320	532	60
					8	320	532	200
					9	130	355	60
					10	130	355	200

8.2.2.3.1 ОМ анализа

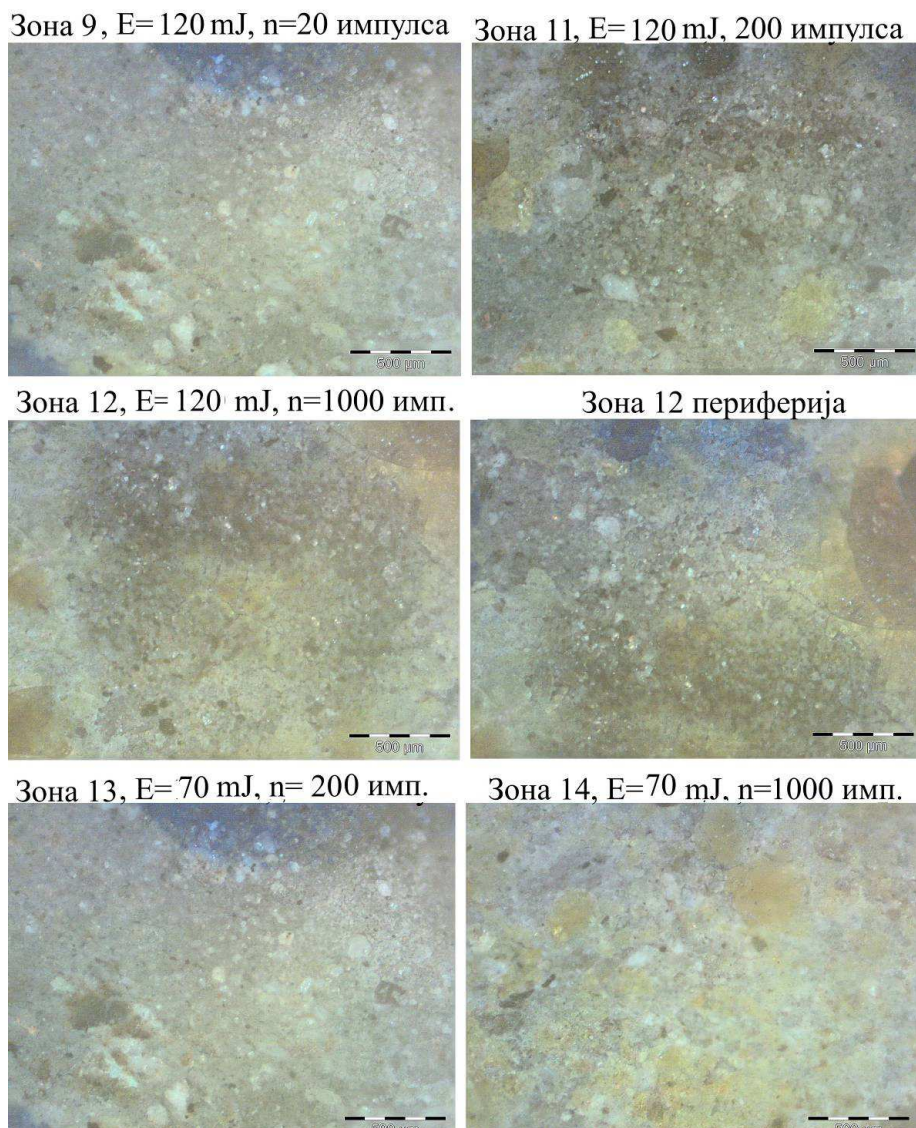
Изглед неозрачене површине лица узорка снимљен оптичким микроскопом при увећању 40 пута представљен је на слици 8.45.



Слика 8.45: ОМ снимак лица узорка ИГ02-8, 40 пута увећање

На овом снимку види се неоштећени слој глазури зеленкасте боје. Међутим, глазура није очувана на целој површини узорка

Анализа узорка оптичком микроскопијом на зонама озраченим ТЕА CO_2 ласером показала је да је на појединим зонама на лицу (глазирана страна) и наличју (неглазирана страна) узорка дошло до промене боје површине (слике 8.46 и 8.47 респективно). Зоне су пречника око 1,8 mm.

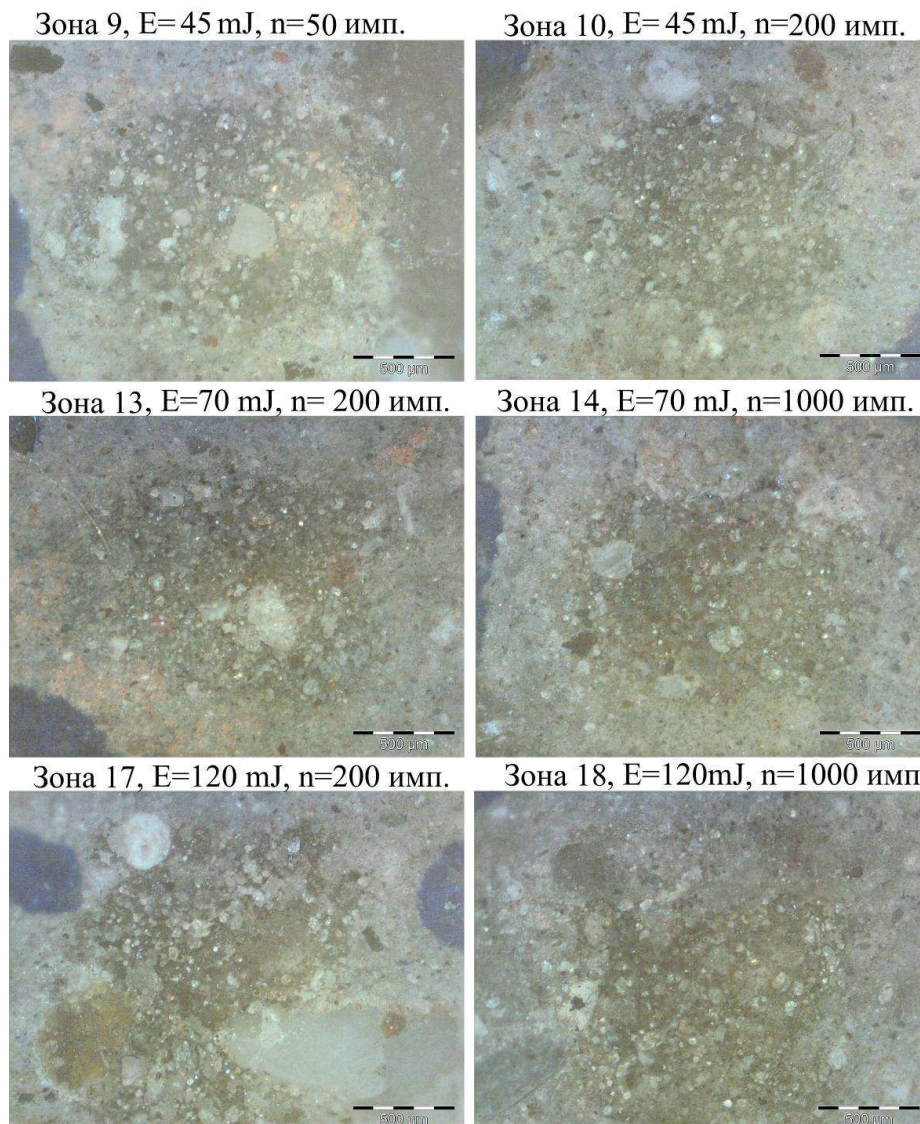


Слика 8.46: ОМ анализа зона на лицу керамичког узорка ИГ02-8 озрачених CO_2 ласером, 40 пута увећање

Може се закључити да је до промене боје дошло на зонама 11 и 12 (слика 8.46), тј. у случају озрачавања енергијом снопа од 120 mJ и већим бројем импулса (200 и 1000). У зонама 13 и 14 (слика 8.46) на које је деловано истим бројем импулса али мањом енергијом снопа (70 mJ) нема промене боје

површине, што је случај и при озрачавању површине енергијом од 120 mJ али са мањим бројем импулса (зона 9, слике 8.45 и 8.46).

При томе делови глазуре који су се нашли у овим зонама нису уклоњени нити оштећени. Ово указује на то да је у зонама 11 и 12 дошло до промене у хемијском саставу пигмената који улазе у састав керамике услед термичког ефекта насталог деловањем ласерског снопа. Праг оштећења керамике за примењени ласер има вредност енергије између 70 и 120 mJ.

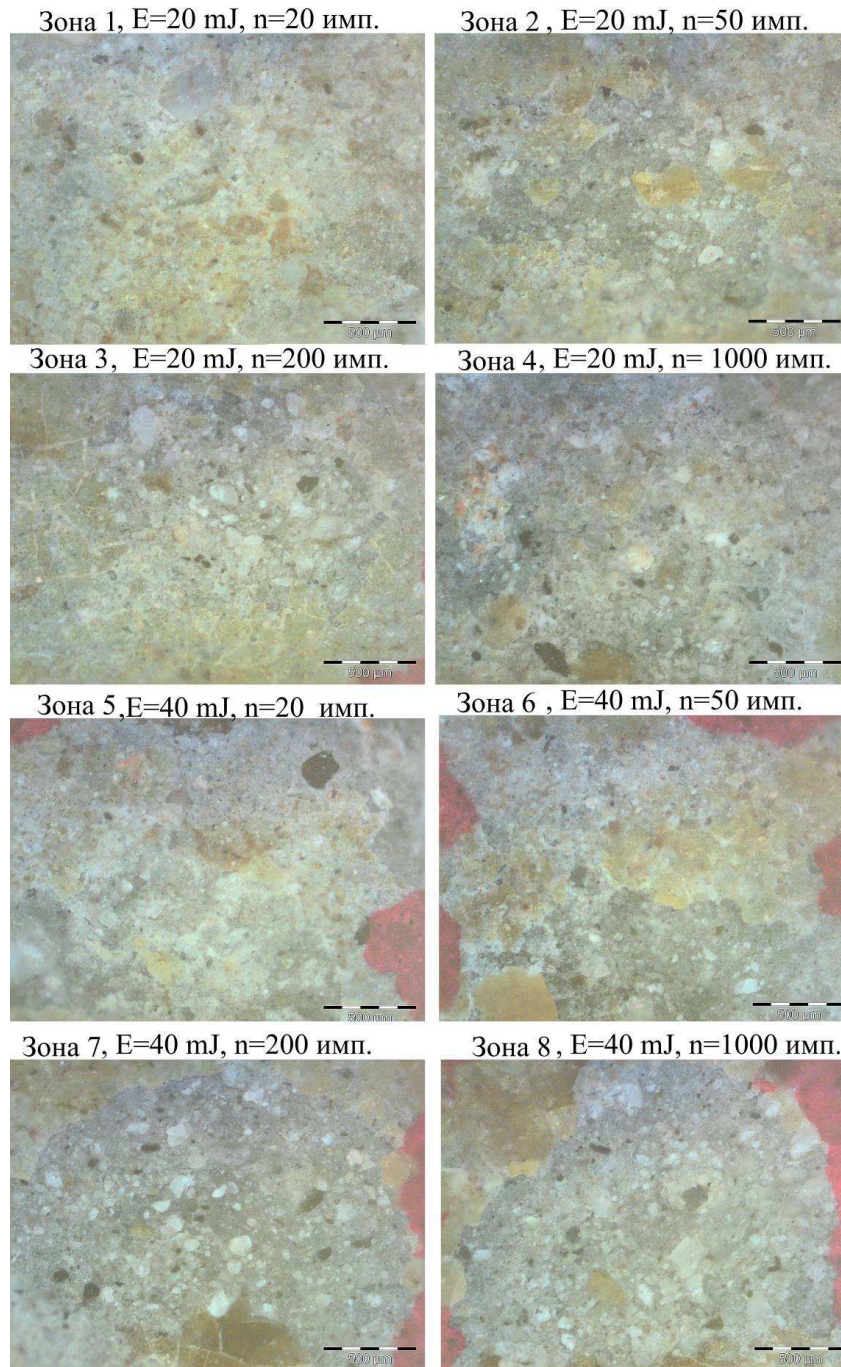


Слика 8.47: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених CO₂ ласером, 40 пута увећање

Анализа на наличју узорка показала је да је у свим комбинацијама примењених параметара дошло до промене боје површине (слика 8.47).

Ове промене су се јавиле не само при деловању енергијом ласера од 70 и 120 mJ (зоне 13, 14 и 17, 18, слика 8.47) већ и при енергији од 45 mJ и малом броју импулса (зоне 9 и 10, слика 8.47).

Анализа зона озрачених Nd:YAG III ласером на лицу и наличју узорка представљене су насликама 8.48 и 8.49.

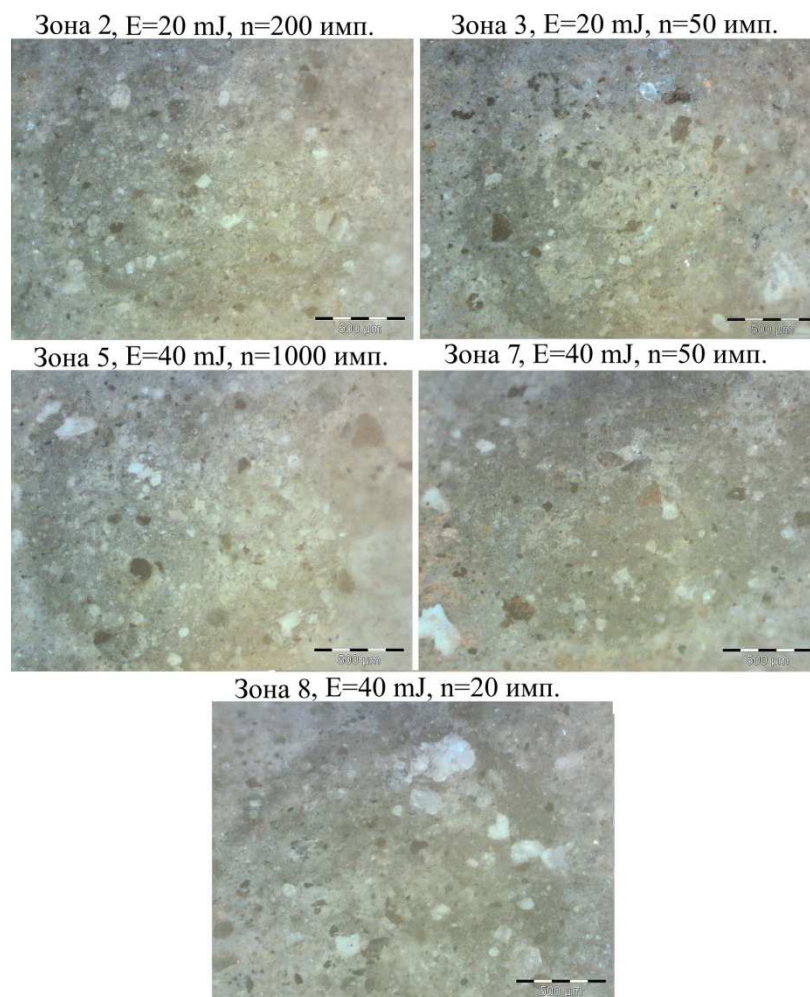


Слика 8.48: ОМ анализа зона на лицу керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Nd:YAG III ласером, 40 пута увећање

Зоне су величине око 2mm. Зоне 1-4 озрачене су истом енергијом (20 mJ) али различитим бројем импулса. Добијени резултати указују на то да при деловању 20 импулса нема промена на површини узорка. Како се број импулса повећава видљиве су промене на озраченим зонама. Долази до уклањања слоја глазури и постепеног тамњење слоја керамике испод глазури (зоне 3 и 4, слика 8.48).

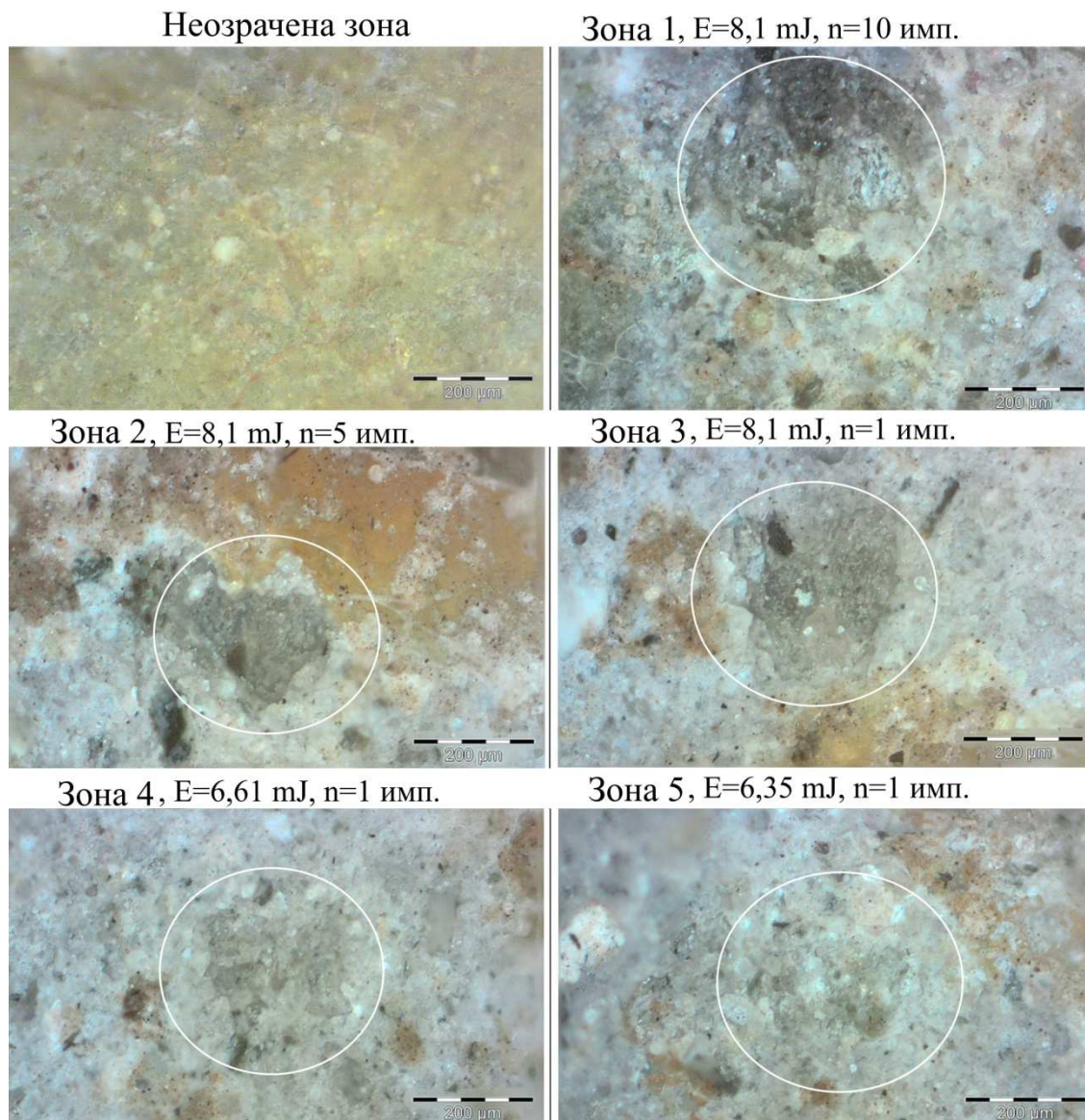
При деловању веће енергије (40 mJ) до местимичног уклањања слоја глазури и тамњења керамичке основе долази при деловању са 20 и 50 импулса (зоне 5 и 6, слика 8.48). Када се број импулса повећа на 200 и 1000 глазура се потпуно уклања (зоне 7 и 8, слика 8.48).

На неглазираној страни узорка (слика 8.49) при деловању Nd:YAG III ласером долази у сваком случају до промене боје површине.



Слика 8.49: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Nd:YAG III ласером, 40 пута увећање

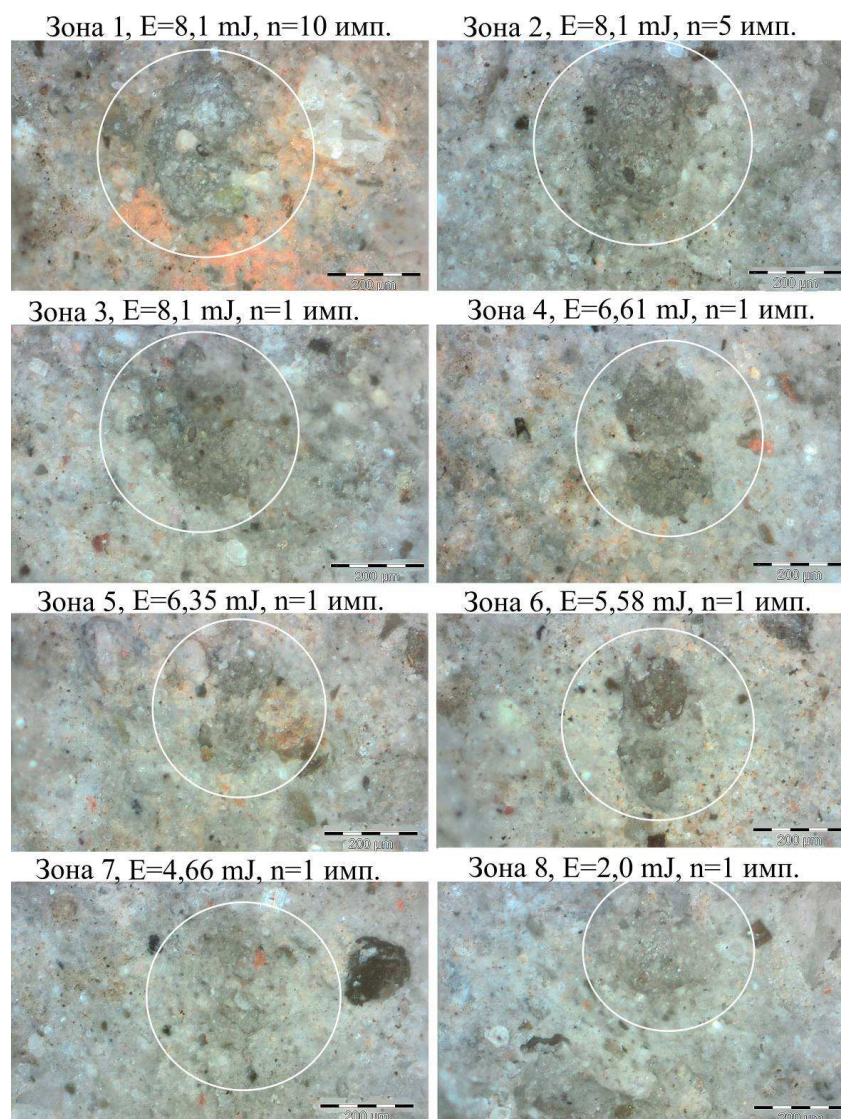
Ове промене су код деловања 1000 импулса (зона 5, слика 8.49) за нијансу веће од оних насталих деловањем 20 импулса (зона 8, слика 8.49). При истом броју импулса (50 импулса) а већој енергији такође нема значајније разлике у резултатима деловања ласерског снопа (зоне 3 и 7, слика 8.49.). Ово указује на малу апсорпцију површине узорка за таласну дужину Nd:YAG III ласера. Анализом зона озрачених Er:Glass ласером на лицу узорка (слика 8.50) видљиве су морфолошке промене површине настале услед деловања релативно малих енергија (6,35-8,1 mJ) и при малом броју импулса (1-10).



Слика 8.50: ОМ анализа зона на лицу керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Er:Glass ласером, 100 пута увећање

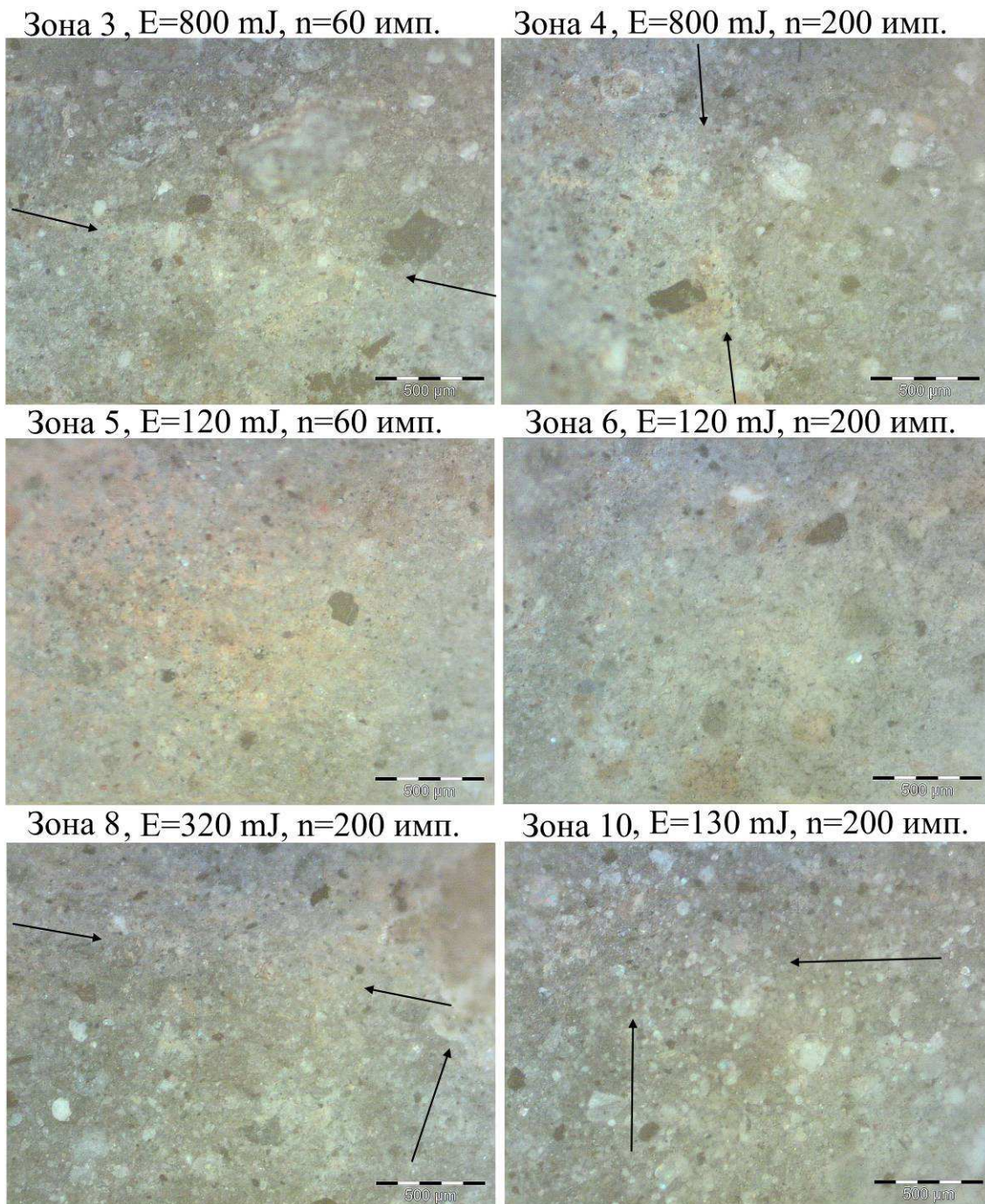
Површински ове су промене мале, у пречнику оне не прелазе 200 μm . Њихов облик личи на зрно кафе, што је карактеристика ласера који раде у трансверзалном моду TEM_{01} . Зоне озрачене енергијама мањим од 6,35 (зоне 6, 7 и 8) нису видљиве под микроскопом. Енергијом од 8,1 мЈ при деловању са 1, 5 или 10 импулса уклања се слој глазури са површине узорка. (зоне 1, 2 и 3, слика 8.50.).

На наличју узорка су видљиве све зоне. Деловањем ласера долази до морфолошких промена и до промене боје на озраченим зонама. Ове промене опадају са смањењем броја импулса и смањењем примењене енергије. При томе пречник зона остаје релативно константан (зоне 1-8, слика 8.51).



Слика 8.51: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Ег:Glass ласером, 100 пута увећање

Код анализе зона озрачених Nd:YAG I ласером на наличју узорка (слика 8.52, на зонама 3, 4, 8 и 10 виде се промене боје површине док морфолошке промене нису видљиве.



Слика 8.52: ОМ анализа зона на наличју керамичког узорка ИГ02-8 озрачених Nd:YAG I ласером, зоне 3 и 4 таласном дужином 1064 nm, зоне 5, 6 и 8 таласном дужином 532 nm и зона 10 таласном дужином 355 nm

Зоне 3 и 4 су озрачене таласном дужином 1064 nm, енергијом 800 mJ и 60, односно 200 импулса респективно. Разлике у промени боје су истог степена. Зона 8 је озрачавана ласерским снопом таласне дужине 532 nm, енергијом 320 mJ и са 200 импулса. Настала промена боје површине је иста као у зонама 3 и 4. У зони 6 која је озрачавана истим параметрима ласера као и зона 8 само са мањом енергијом (120 mJ) нема промене боје, што указује да је праг оштећења за ове параметре ласера при вредности енергије између 120 и 320 mJ.

У зони 10 (слика 8.52) озраченој ласерским снопом са $\lambda=355$ nm, енергијом 130 mJ и са 200 импулса, такође је дошло до промене боје површине.

8.2.2.3.2 XRF анализа

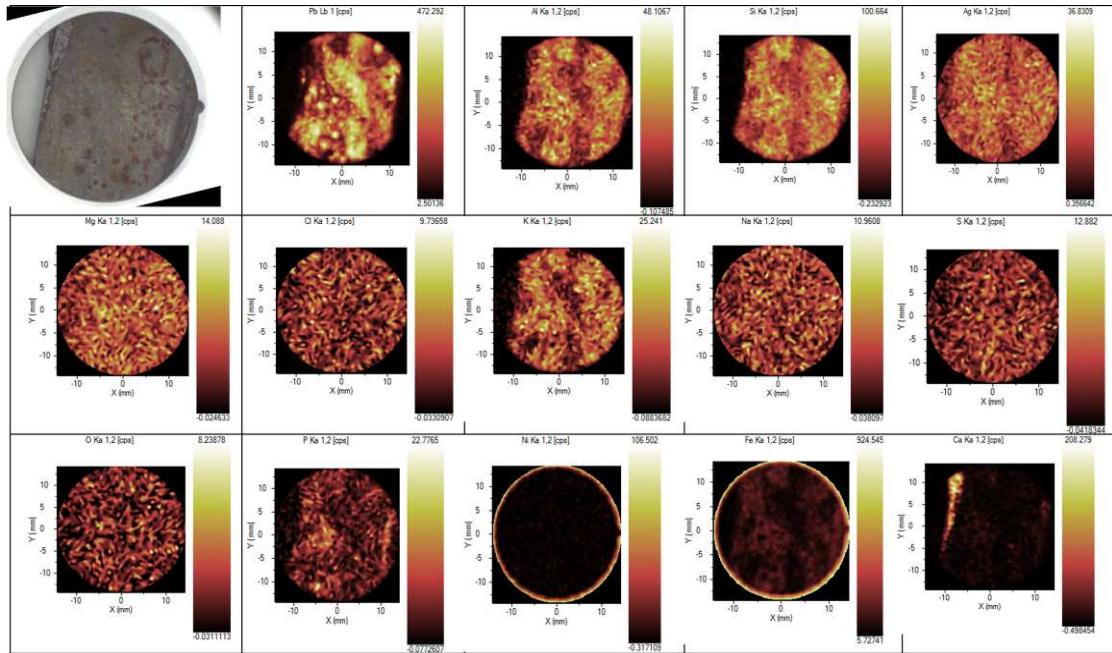
XRF анализа керамичког узорка ИГ02-8 (табела 8.28) показала је да је узорак алумино-силикатна керамика са око 45.57% SiO₂. Поред оксида Al и Si у састав керамике улазе и оксиди Fe₂O₃, CaO, K₂O, P₂O₅ и MgO. Такође у великој мери присутан је и оксид олова (PbO).

Табела 8.28: XRF анализа лица керамичког узорка ИГ02-8

Оксиди	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	PbO
Удео, wt%	0.994	1.91	17.77	45.57	2.04	3.30	3.98	1.01	0.151	7.80	14,01

Према сликама које су добијене мапирањем узорка (слика 8.53.) види се да PbO улази углавном у састав глазуре јер се појављује на пољима на којима су остали трагови глазуре. Такође се на глазури види мање присуство калијума K у односу на остатак површине узорка где није присуна глазуре. Ово је случај и са основним елементима који улазе у састав керамике Si, Al и Fe. Остали елементи су равномерно распоређени по површини. Зоне су мале у односу на површину која се мапира па промене на њима нису видљиве овом методом.

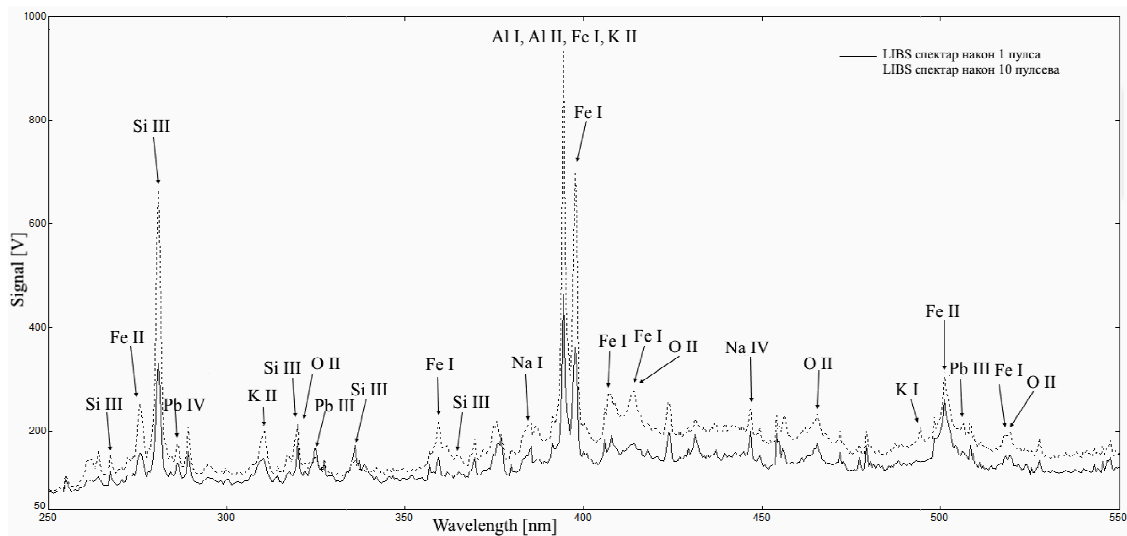
АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



Слика 8.53: XRF мапирање површине узорка ИГ02-8

8.2.2.3.3 LIBS анализа

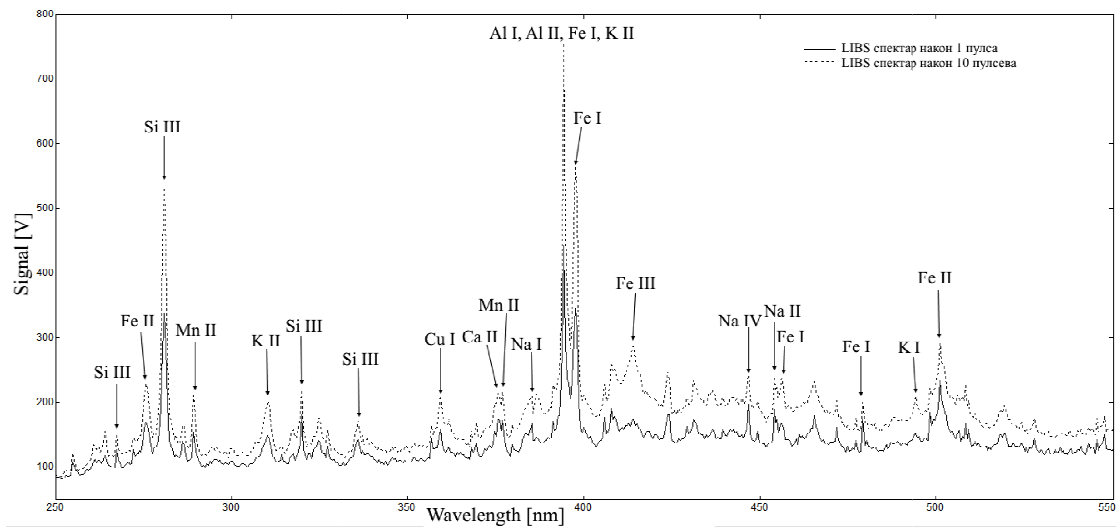
LIBS методом спроведена је квалитативна анализа испитиваног керамичког узорка и потврђено је присуство елемената откривених XRF методом. Урађена су поређења спектрограма добијених након деловања 1 и 10 импулса у зони 1 на лицу узорка (слика 8.54).



Слика 8.54: поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зони 1 на лицу узорка ИГ02-8 након деловања 1 и 10 импулса.

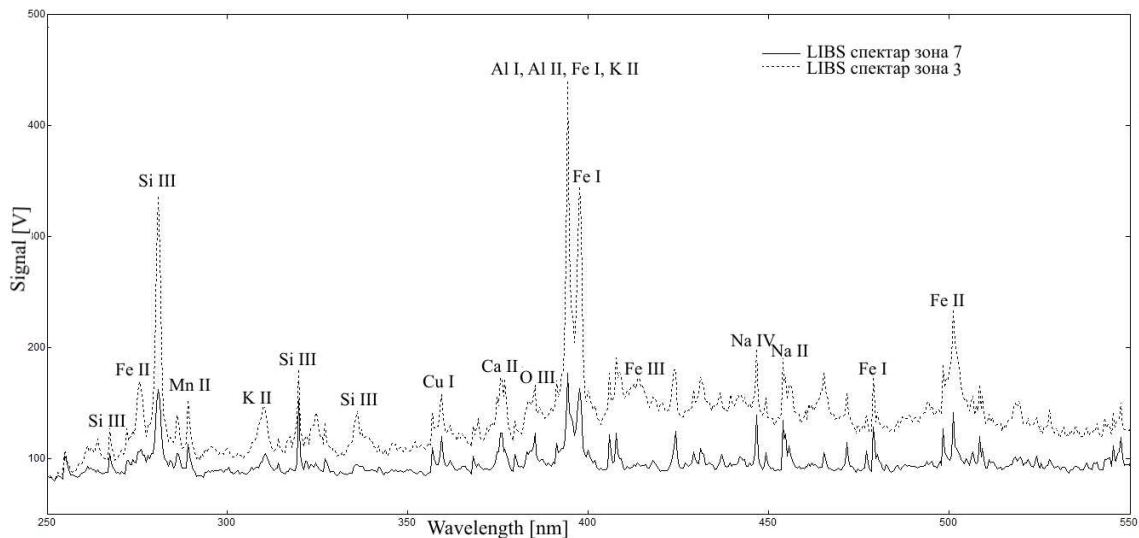
Такође је урађено поређење спектрограма добијених деловањем 1 и 10 импулса у зони 1 на наличју узорка (слика 8.55).

Из ових спектрограма се види да је дошло до повећања интензитета пикова Si, Al, K, Na, Fe након деловања већег броја импулса што значи да је након 10 импулса ласерски сноп већ прошао слој нечистоћа и достигао до основног материјала. Поред тога види се да се интензитет пика Pb не мења у односу на спектар зоне 1 што потврђује да је Pb присутно у глазури.



Слика 8.55: поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зони 1 на наличју узорка ИГ02-8 након деловања 1 и 10 пулсева

Поређење LIBS спектрограма добијених након деловања 1 импулса у зонама 3 и 7 на наличју узорка које се разликују у енергији која је примењена (8,1 и 4,66 mJ респективно) дато је на слика 8.56. Може се закључити да су интензитети пикова елемената који улазе у састав керамике (Al, Si, Na, Fe, K) у зони 3 која је озрачена већом енергијом изразито већи у односу на зону 7 која је озрачена мањом енергијом. Дакле, ласерски сноп је у зони 3 достигао дубље у основни материјал. Ово се и види из резултата анализе оптичким микроскопом (слика 8.51) да је оштећење веће у зони 3, али да у зони 7 такође постоји мало оштећење.



Слика 8.56: поређење графика резултата LIBS анализе добијених у зонама 3 и 7 на наличју узорка ИГ02-8

8.2.2.3.4 Одређивање прага оштећења

Вредности флуенце прага оштећења узорка керамике ИГ02-8 одређене су на основу резултата оптичког микроскопа и резултата LIBS анализе. Сматрано је да је праг оштећења вредност флуенце ласера испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати шематски су представљени у табелама 8.29-8.32 за лице и наличје узорка у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на чишћење и на оштећења настала на керамици. Ознака у облику упитника „?” односи се на комбинације параметара ласера које нису испитане у оквиру дисертације за њих се не може донети закључак о ефектима који би настали услед деловања ласера.

При деловању Nd:YAG I ласером на наличју узорка резултати су показали да је праг оштећења за таласну дужину 1064 nm у опсегу вредности 1,52-4,06 J/cm² при деловању 60 и 200 импулса док је за таласну дужину 532 овај праг нижи, између 0,61 и 1,62 J/cm² при деловању 60 и 200 импулса (табела 8.32). Према добијеним резултати на лица узорка керамике ИГ02-8 за деловање Nd:YAG III ласером таласне дужине $\lambda=1064$ nm (табела 8.29) вредност флуенце прага оштећења на лицу узорка (глазираној страни) већа је од 1,27

J/cm² (зона 1) при деловању 20 импулса. Са већим бројем импулса (50) овај праг је нижи. На неглазираној страни праг оштећења је нижи од 1,27 J/cm² јер долази до тамњења површине и при деловању 20 импулса.

Табела 8.29: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 Nd:YAG III ласером

Nd:YAG III, λ= 1064 nm, τ=150ps		Број импулса			
		20	50	200	1000
Флуенца, J/cm ²	Лице				
	0,63	Нема промена	мала оштећења на глазури	Оштећена глазура на површини	Оштећена глазура на површини
	1,27	Нема промена	мала оштећења на глазури	Оштећена глазура на површини	Оштећена глазура на површини
	Наличје				
	0,63	?	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине
1,27	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине	

Према резултатима, праг оштећења при деловању ТЕА СО₂ ласером на лицу узорка је 5,95 J/cm² за број импулса између 50 и 200. На наличју је вредност прага оштећења нижа од 2,23 при деловању 20 импулса (табела 8.30).

Табела 8.30: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 ТЕА СО₂ ласером

ТЕА СО ₂ , λ= 10600 nm, τ=100ns		Број импулса			
		20	50	200	1000
Флуенца, J/cm ²	Лице				
	3,5	Нема промена на површини	Нема промена на површини	Нема промена на површини	Нема промена на површини
	5,95	Нема промена на површини	Нема промена на површини	Тамњење површине	Тамњење површине
	Наличје				
	2,23	?	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине
	3,5	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине
5,95	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине	Тамњење површине	

При деловању Er:Glass ласера на лицу узорка праг оштећења је између 4,43 J/cm² и 5,04 J/cm² при деловању 1 импулса. За већи број импулса нису

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

спроведена испитивања у оквиру дисертације. На наличју узорка овај праг је нижи. Тамо се виде оштећења већ при флуенци $1,59 \text{ J/cm}^2$ и деловању једног импулса (табела 8.31).

Табела 8.31: Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 Er:Glass ласером

Er:Glass, $\lambda = 1540 \text{ nm}$, $\tau = 50 \text{ ns}$		Број импулса		
		1	5	10
Флуенца, J/cm^2	Лице			
	1,59	Нема промена	?	?
	3,7	Нема промена	?	?
	4,43	Нема промена	?	?
	5,04	Мања оштећења на површини	Оштећења на површини	Оштећења на површини
	5,24	Оштећења на површини	Оштећења на површини	Оштећења на површини
	6,4	Настајање кратера	Настајање кратера	Настајање кратера
	Наличје			
	1,59	Минимална оштећења	Оштећења на површини	Оштећења на површини
	3,7	Мала оштећења	Оштећења	Оштећења
	4,43	Оштећења и тамњење	Оштећења на површини	Оштећења на површини
	5,04	Оштећења и тамњење	Оштећења на површини	Оштећења на површини
	5,24	Оштећења и тамњење	Оштећења на површини	Оштећења на површини
	6,4	Настајање кратера	Настајање кратера	Настајање кратера

При деловању Nd:YAG I ласером на наличју узорка резултати су показали да је праг оштећења за таласну дужину 1064 nm у опсегу вредности $1,52\text{-}4,06 \text{ J/cm}^2$ при деловању 60 и 200 импулса док је за таласну дужину 532 овај праг нижи, између $0,61$ и $1,62 \text{ J/cm}^2$ при деловању 60 и 200 импулса (табела 8.32).

Табела 8.32 Шематски приказ резултата озрачавања наличја керамичког узорка ИГ02-8 Nd:YAG I ласером

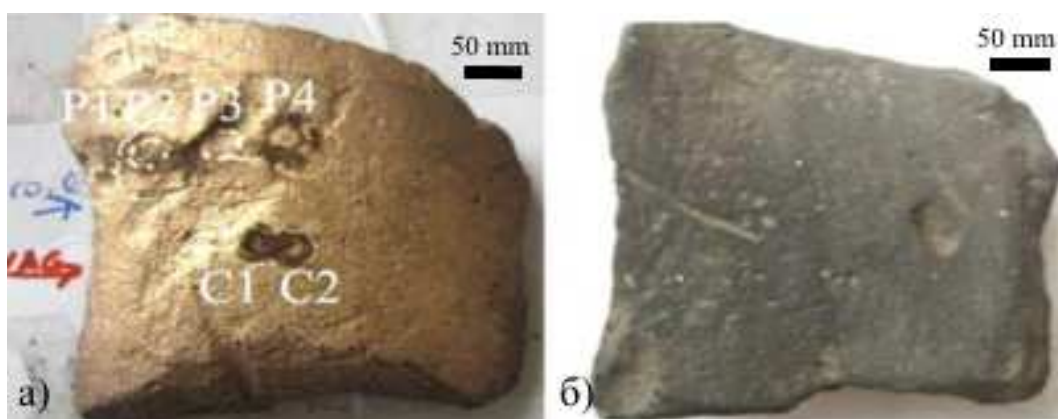
Nd:YAG I, $\tau = 8 \text{ ns}$		$\lambda = 1064 \text{ nm}$		$\lambda = 532 \text{ nm}$	
		60 импилса	200 импулса	60 импулса	200 импулса
Флуенца, J/cm^2	0,61	нема промена	нема промена	нема промена	нема промена
	1,52	нема промена	нема промена	?	?
	1,62	?	?	незнатне промене	незнатне промене
	4,06	промена боје	промена боје		

8.2.2.4 Узорци ИГ203 А и ИГ203 Б, Стублине, Обреновац

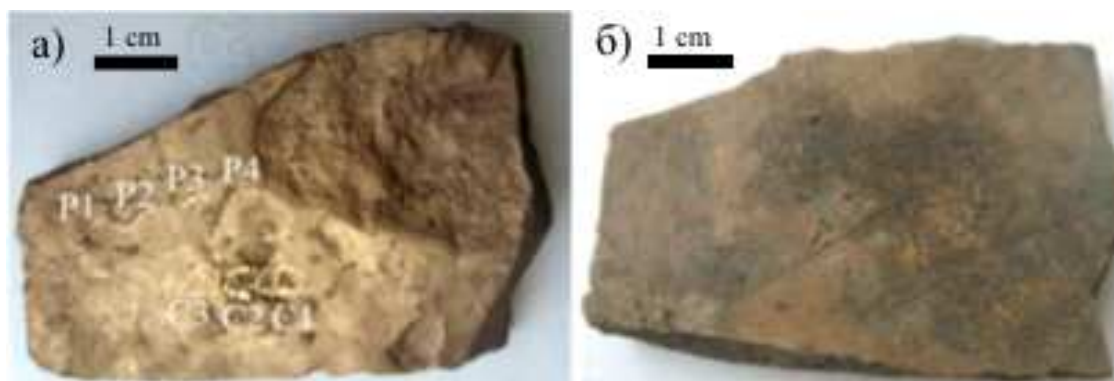
Четрдесет километара од Београда у околини Обреновца у селу Стублине налази се налазиште неолитског насеља које се простире на око 16 хектара. Припада касном неолитском периоду или самом крају винчанске културе. Основано је око 5000 година пре нове ере.

Прве ископине на налазишту Стублине и Црквине откриле су велики број предмета као што су комади плочника, ваза, алатки, амфора итд. и међу најзанимљивијим ископинама 46 неолитских фигура. У оквиру ове дисертације анализирани су резултати за два узорка неолитске керамике из налазишта Стублине којима су дате ознаке ИГ203 А и ИГ203 Б.

Комади су озрачавани Nd:YAG и TEA CO₂ пулсирајућим ласерима. Изглед узорака са означеним зонама третирањем ласером представљен је на сликама 8.57 и 8.58.



Слика 8.57: керамика ИГ203 А Стублине, Обреновац а) лице, б) наличје



Слика 8.58: керамика ИГ203 Б Стублине, Обреновац а) лице, б) наличје

Предња страна узорака је превучена златом приликом припреме за испитивања скенирајућег електронског микроскопа док је задња страна оригинална. Површине ових узорака нису глазиране. Узорак ИГ203 А је тамно сиве боје а ИГ203 Б је браон боје. Пре ласерског чишћења узорци су пажљиво механички очишћени од слоја глине и опрани водом.

Узорци су озрачавани пулсирајућим ТЕА CO₂ и Nd:YAG III ласерима. Ласерски сноп је у оба случаја био управно усмерен на површину керамике. Сва озрачавања су спроведена на атмосферским условима на притиску око 1013 mbar, температури око 293 К и стандардној релативној влажности. Учесталост ласера је била у интервалу од 20 до 1000 Hz. Током процеса озрачавања, ласери су радили у вишемодном режиму (multimode) или у режиму блиском основном (near-fundamental mode regime).

Густине енергије, флуенце ласерског снопа, таласне дужине и број пулсева којима је деловано на означене зоне представљени су у табели 8.33.

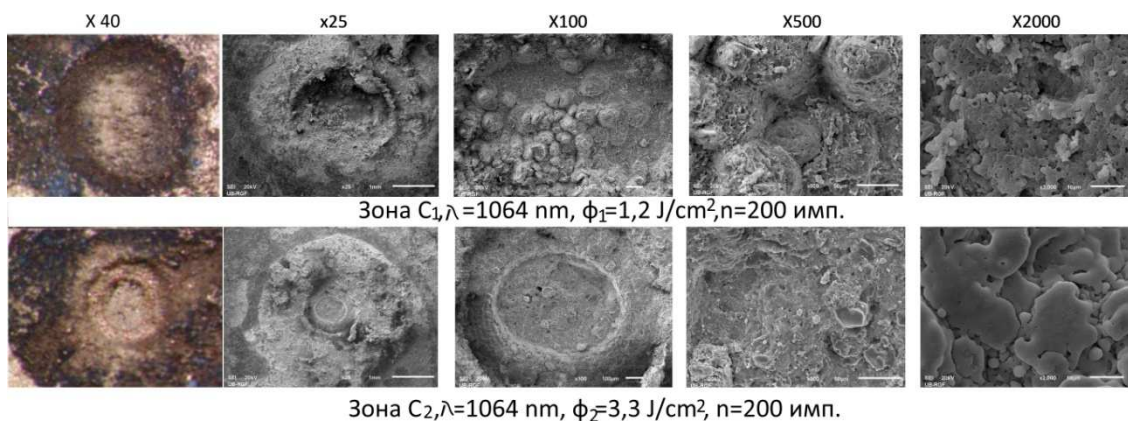
Табела 8.33: Експериментални параметри ласера при озрачавању узорака са налазишта
Стублине

Зона-врста ласера	Густина енергије (флуенца), J/cm ²	Таласна дужина λ, nm	Број пулсева n
ИГ203 А			
C1-Nd:YAG	1,2	1064	200
C2-Nd:YAG	3,3	1064	200
P1-CO ₂	7,0	10,6x10 ³	50
P2-CO ₂	7,0	10,6x10 ³	200
P3-CO ₂	4,0	10,6x10 ³	50
P4-CO ₂	4,0	10,6x10 ³	200
ИГ203 Б			
C1-Nd:YAG	20	1064	50
C2-Nd:YAG	20	1064	200
C3-Nd:YAG	20	532	200
P1-CO ₂	1,0	10,6x10 ³	50
P2-CO ₂	1,0	10,6x10 ³	200
P3-CO ₂	1,1	10,6x10 ³	50
P4-CO ₂	1,1	10,6x10 ³	200

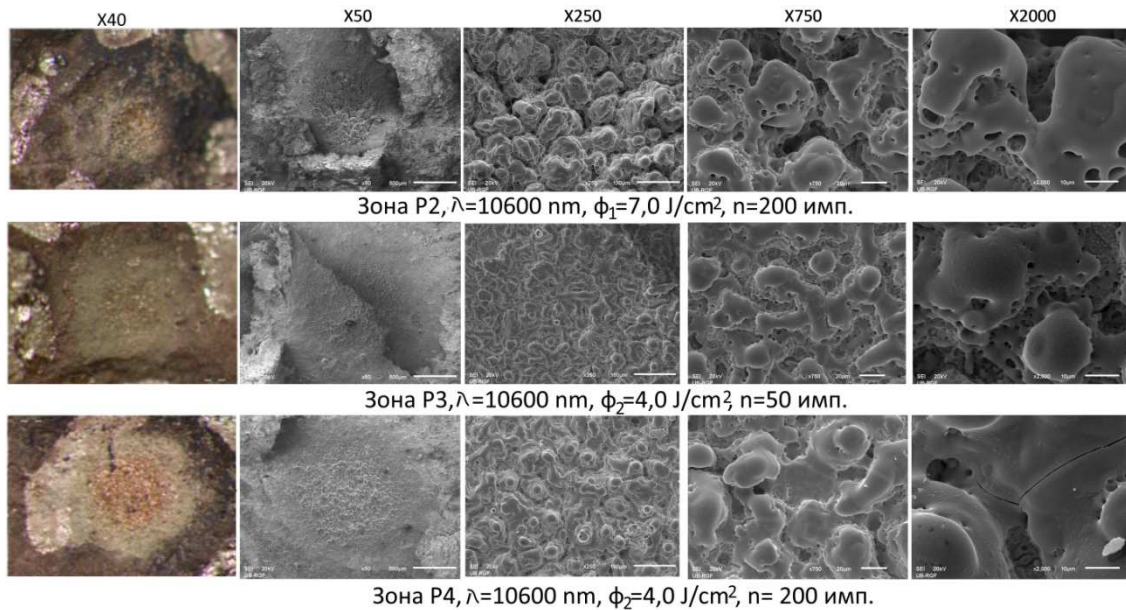
8.2.2.4.1 OM и SEM анализа

Макроскопска, визуелна анализа испитиваних узорака керамике (слике 8.59-8.62) показује да се примењеним ласерским флуенцама постиже уклањање наслага. Визуелна анализа узорка ИГ203 А показала је да примењене флуенце Nd:YAG и TEA CO₂ ласера изазивају значајна оштећења површине (слике 8.59 и 8.60). Зоне озрачене ласерским снопом имају две подзоне: централну у којој је дошло до топљења површинског слоја и периферну зону са наслагама истопљеног материјала.

Озрачене зоне C1 и C2 настале деловањем Nd:YAG ласера ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), имају лепо дефинисан облик што је карактеристично за ласере с кратким пулсом (пулсаве трајања 150 ps). Флуенца ласера, која је коришћена за зону C1 била је $1,2 \text{ J/cm}^2$, а број импулса 200. Са снимка зоне C2 (слика 8.59.) може се видети да ласерски снап веће флуенце $3,3 \text{ J/cm}^2$ (при 200 пулсева) продире дубље у материјал керамике и да је присутно више истопљеног материјала који формира белу зону седимената. Процес топљења и поновног очвршћавања услед деловања ласера је основни процес у коме се површина подлоге топи локално ласерским снопом и након тога очвршћава. Ове промене су корисне код уклањања површинских дефеката и потребе за побољшањем механичких особина керамике.



Слика 8.59: OM и SEM снимци зона C1-C2 озрачених Nd:YAG ласером на узорку ИГ203 А неолитске керамике са налазишта Стублине, Обреновац

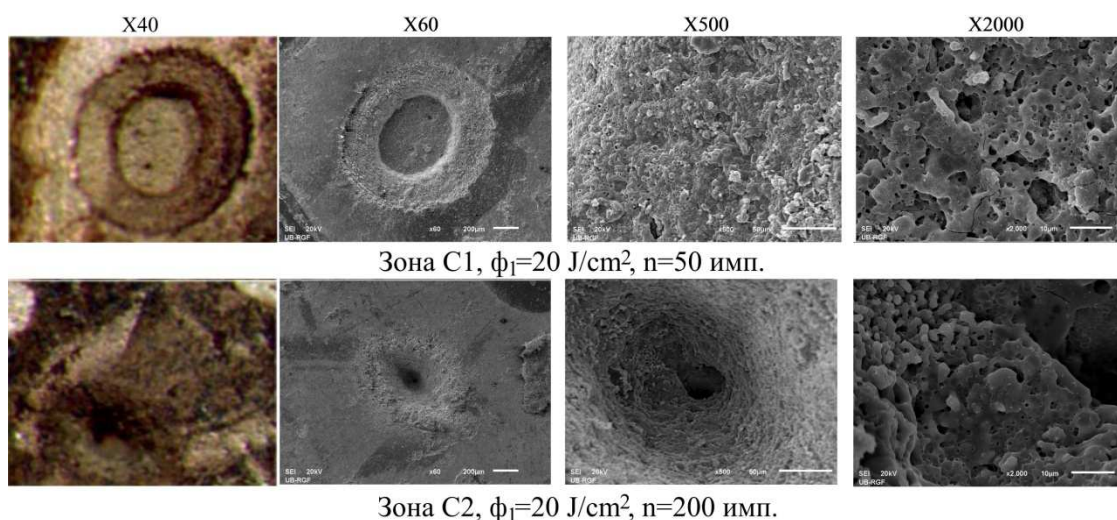


Слика 8.60: OM и SEM снимци и зона P2-P4 озрачених TEA CO₂ ласером на керамици ИГ203 А, Стублине, Обреновац

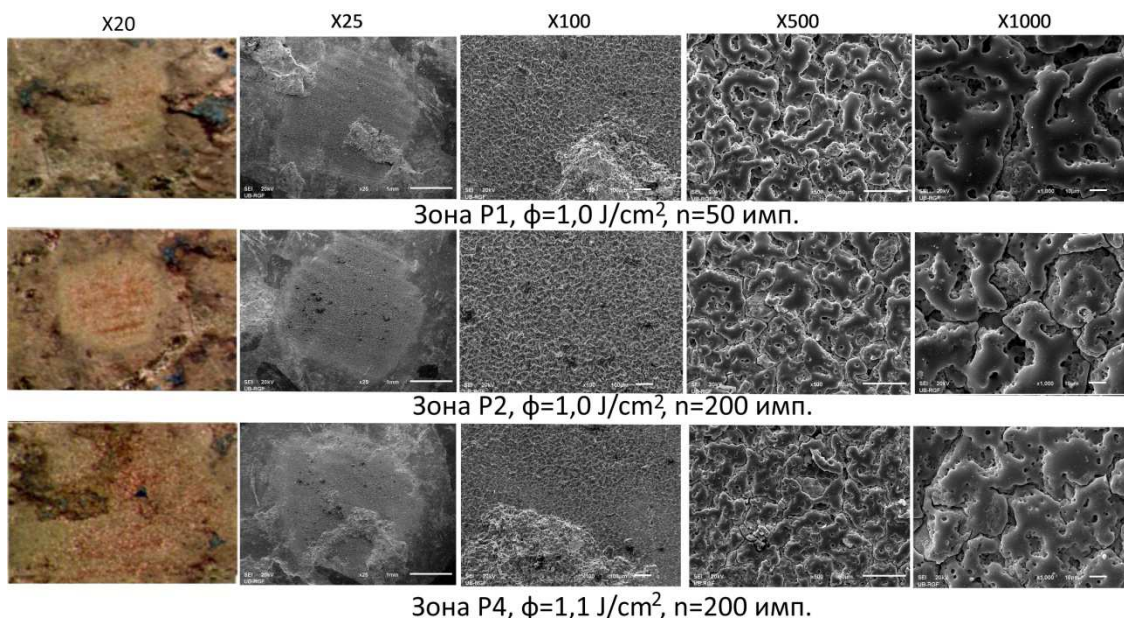
Узорак ИГ203 Б, који такође припада археолошком налазишту Црквине, припремљен је за испитивање на исти начин као и узорак ИГ203 А. За озрачавање узорка ИГ203 Б коришћена је велика флуенца Nd:YAG ласера, SEM снимци озрачених зона представљени су на сликама 8.61 и 8.62. Зона С2, која је озрачена снопом таласне дужине $\lambda = 1064 \text{ nm}$, много је већа него зона С3 настала деловањем истог броја пулсева али снопом таласне дужине $\lambda = 532 \text{ nm}$ (слика 8.61). Могуће је да је то последица различитог коефицијента апсорпције материјала према овим таласним дужинама. SEM снимци зона озрачених Nd:YAG ласером при деловању исте флуенце али различитог броја пулсева (зоне С1 и С2 настале након деловања 50 и 200 пулсева респективно) представљене су на слици 8.61. Може се видети да ласерски снап продире дубоко у керамички материјал када се користи већи број пулсева.

SEM снимци зона озрачених CO₂ ласером са истом флуенцом и различитим бројем импулса представљени су на слици 8.62. Као и у случају узорка ИГ203 А, CO₂ ласерски снап изазива топљење површинских слојева узорка ИГ203 Б са или без формирања конусних облика. Механизам интеракције ласер-узорак ИГ203 Б исти је као и механизам који се јавља код узорка ИГ203 А и ефекти озрачавања су веома слични.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ



Слика 8.61: ОМ и SEM снимци зона С1-С2 озрачених Nd:YAG ласером на узорку ИГ203 Б неолитске керамике са налазишта Стублине, Обреновац

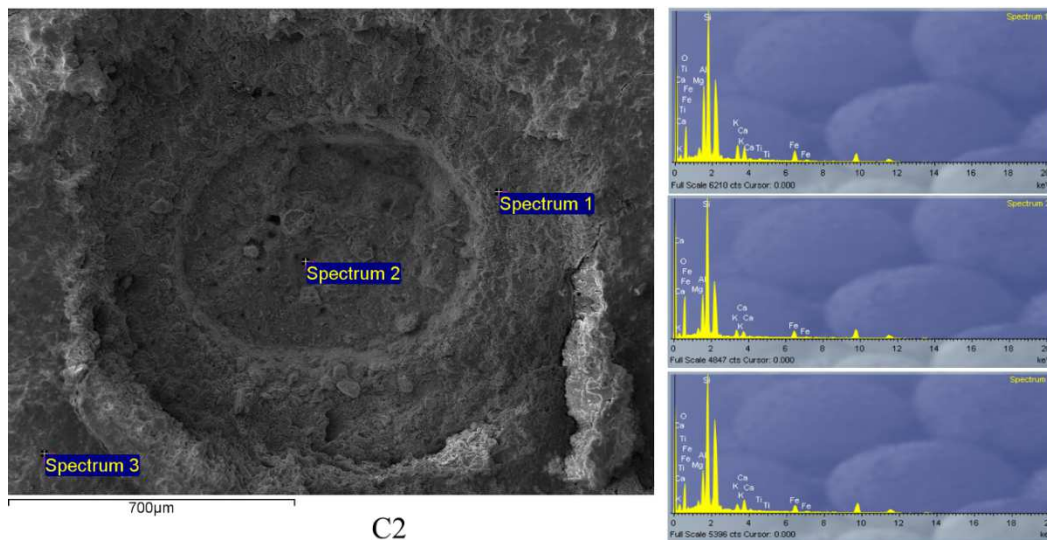


Слика 8.62: ОМ и SEM снимци зона Р1-Р4 озрачених ТЕА CO₂ ласером на керамици ИГ203 Б, Стублине, Обреновац

8.2.2.4.2 Испитивање микрохемијских промена EDX анализом

Табела 8.35 приказује да нема значајних промена у хемијском саставу материјала у озраченим зонама узорка ИГ203 А у зависности од флуенци ласера и броја пулсева. За веће енергије и исти број пулсева, хемијски састав у центру озрачене зоне показује исти процентуални однос О, Mg, Ca, Fe и Ti, и мале количине Al и K. ТЕА CO₂ ласерски снап такође изазива јасно видљиво

пропадање површине узорка ИГ203 А, али са нејасно дефинисаним обликом зоне и са много више израженим процесом топљења (слика 8.60). Стога се деловањем ТЕА CO₂ ласера на површини стварају кратери који су карактеристични за термичку аблацију.

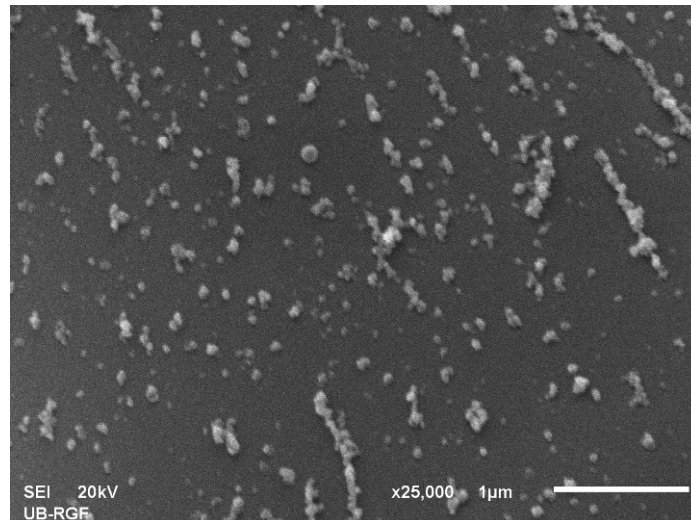


Слика 8.63: EDX анализа зона C2 ($\phi=3,3 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 200 импулса) на узорку ИГ203 А озраченом Nd:YAG ласером

Табела 8.34: EDX резултати зона C1 и C2 на узорку ИГ203 А озраченом Nd:YAG ласером (сви резултати су дати у wt,%)

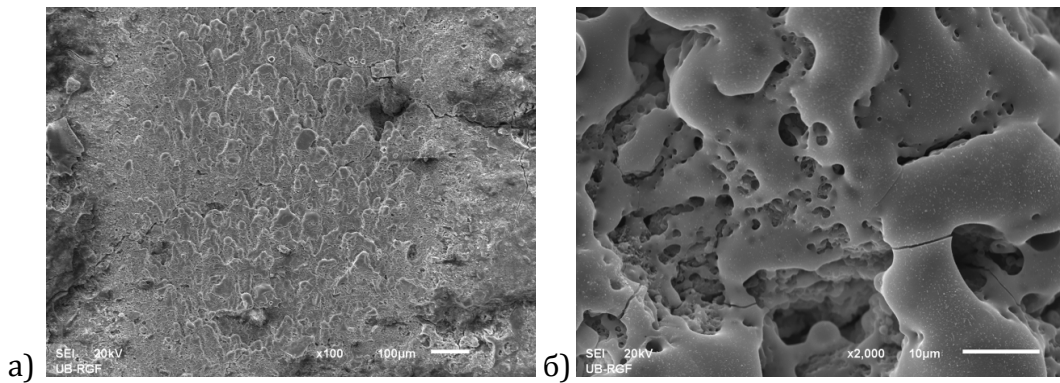
Спектар	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
ИГ203 А, зона C1, $\phi=1,2 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 200 импулса								
Неозрачена површина	43,5	1,6	9,6	25,8	3,9	5,7		9,9
Периферна зона	51,5	1,6	9,5	23,1	3,0	1,9	0,6	8,8
Центар зоне	51,2	1,5	9,5	23,2	2,7	4,4	0,7	6,9
ИГ203 А, зона C2, $\phi=3,3 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 200 импулса								
Неозрачена површина	46,4	1,6	8,5	28,4	2,3	4,6	0,6	7,7
Периферна зона	43,3	1,7	12,5	25,7	4,2	3,7	0,6	8,3
Центар зоне	51,6	1,5	8,5	27,0	2,4	2,2		6,8

Интеракција CO₂ ласерског снопа и керамичких артефаката је у основи термички процес. У овим процесима абсорпција великог броја фотона доводи до загревања материјала и изазива промене на површини, локално топљење и очвршћавање материјала у виду капљица на подлози (слика 8.64)



Слика 8.64: SEM снимак површине на керамици ИГ203 А Стублине, Обреновац, близу зоне Р1 озрачене ТЕА CO₂ ласером, са приказаним истопљених и поново очврснутих делова материјала након озрачавања

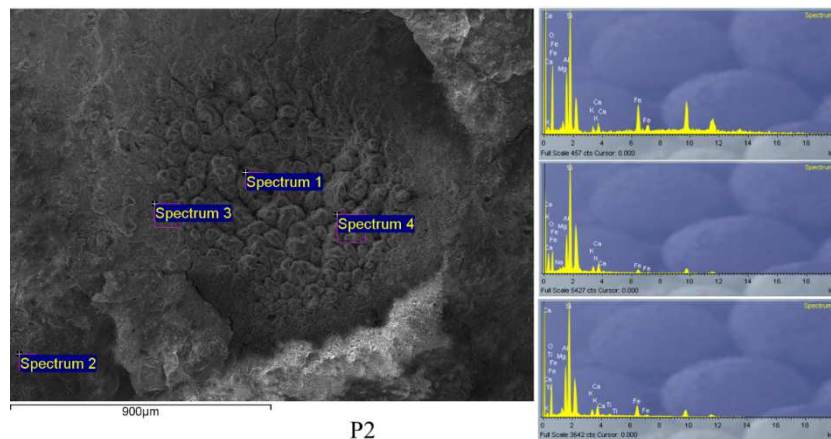
Када се користи CO₂ ласер, карактеристични конуси се не појављују након деловања 50 пулсева (зона Р1, слике 8.60 и 8.65), али се лако могу видети на зонама ИГ203 А керамике које су настале деловањем 200 пулсева при флуенци 7 J/cm² (зона Р2, слика 8.60),



Слика 8.65: SEM снимак површине на керамици ИГ203 А Стублине, Обреновац, зона Р1 ($\phi=7,0$ J/cm², $\lambda=10600$ nm, 50 импулса) озрачена ТЕА CO₂ ласером а) 100 и б) 2000 пута увећање

Хемијска анализа озрачених зона Р1 и Р2 представљена је у Табела 8.35, Може се видети да са повећањем броја пулсева (при истој енергији CO₂ ласерског снопа) долази до промена у хемијском саставу на следећи начин: опада удео К и Са у центру зоне док удео Fe расте, Удели осталих елемената у центру зоне су без значајних разлика у односу на неозрачени део површине,

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

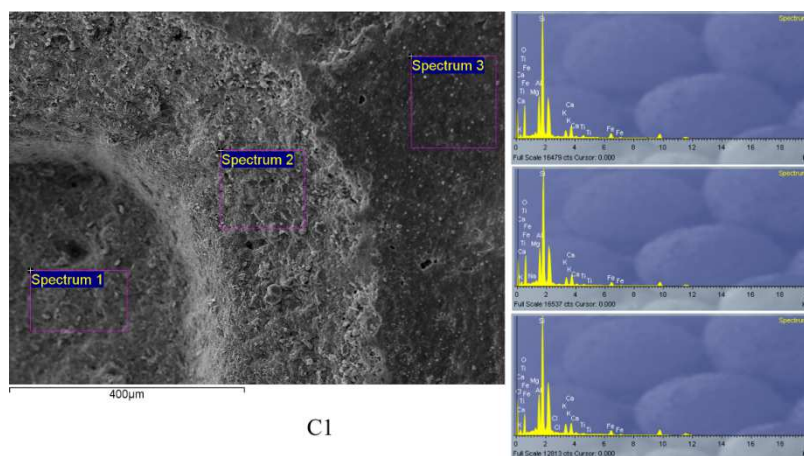


Слика 8.66: EDX анализа зона P2 ($\phi=7,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 200 импулса) на узорку ИГ203 А озраченом CO_2 ласером

Табела 8.35: EDX резултати зона P1 и P2 на узорку ИГ203 А озраченом CO_2 ласером (сви резултати су дати у wt,%)

Спектар	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
ИГ203 А- CO_2 ласер, зона P1, $\phi=7,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 50 импулса								
Неозрачена површина	37,7	1,7	10,9	26,5	4,7	7,1	0,8	10,6
Периферна зона	38,5	1,8	8,7	30,4	4,2	7,6	0,7	8,1
Центар зоне	42,0	1,8	12,1	22,3	3,5	6,6	0,4	11,2
ИГ203 А- CO_2 ласер, зона P2, $\phi=7,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 200 импулса								
Неозрачена површина	40,6	1,0	10,9	33,0	3,2	4,7		5,7
Периферна зона	41,4	1,7	11,1	26,0	2,4	3,9	0,8	12,6
Центар зоне	43,4	1,8	9,8	19,1	1,4	2,3		22,1

EDX анализа показује да нема значајне разлике у хемијском саставу узорака ИГ203 А и ИГ203 Б. Разлика се јавља само у садржају Fe. EDX анализа узорка ИГ203 Б на зонама дата је у табелама 8.36 и 8.37 и на сликама 8.67 и 8.68.



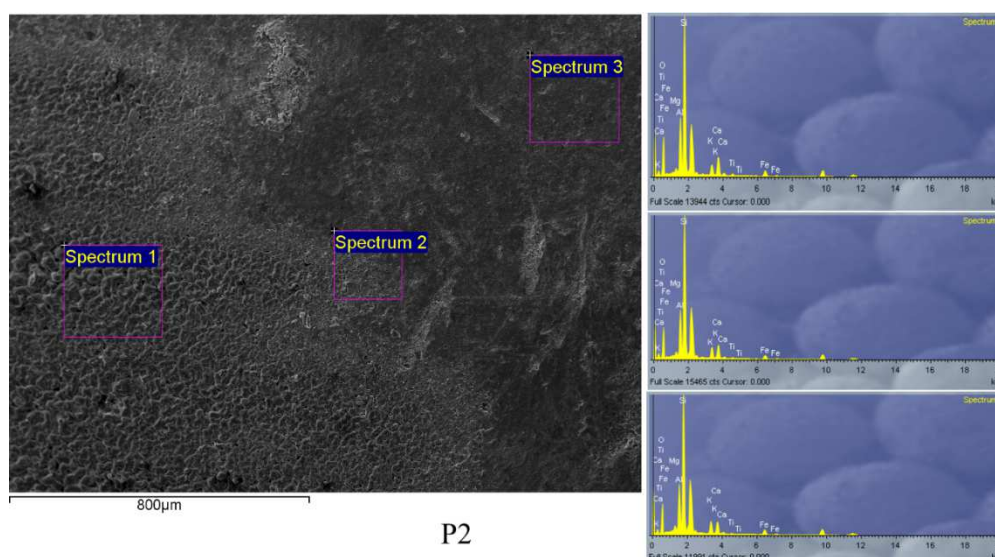
Слика 8.67: EDX анализа зона C1 ($\phi=20 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 50 импулса) на узорку ИГ203 Б озраченом Nd:YAG ласером

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 8.36: EDX резултати зона С1, С2 и С3 на узорку ИГ203 Б озраченом Nd:YAG ласером (сви резултати су дати у wt,%)

Спектар	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
ИГ203 Б, зона С1, $\phi=20 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 50 импулса								
Неозрачена површина	46,15	0,91	9,23	28,03	4,41	4,65	0,37	5,60
Периферна зона	46,96	0,71	9,25	28,96	3,35	4,96	0,69	4,52
Центар зоне	46,94	0,81	9,45	28,40	2,91	5,00	1,11	5,38
ИГ203 Б, зона С2, $\phi=20 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 200 импулса								
Неозрачена површина	46,56	0,92	9,52	28,23	4,42	4,93	0,49	4,93
Центар зоне	46,36	0,92	9,35	27,91	4,03	5,28	0,50	4,93
ИГ203 Б - Nd:YAG ласер, зона С3, $\phi=20 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=532 \text{ nm}$, 200 импулса								
Неозрачена површина	47,37	0,96	9,84	30,79	4,27	4,47	0	3,90
Центар зоне	47,31	0,79	9,21	29,85	3,37	5,80	0	3,67

Резултати за узорак ИГ203 Б показују да озрачавање са Nd:YAG ласерским снопом изазива промене у хемијском саставу површине на следећи начин: удео O је исти у центру озрачених зона С1, С2 и С3 као на не озраченим површинама. Удео K опада у центру зоне а удео Ca расте. Удели осталих елемената се не разликују значајно у центру зоне у односу на неозрачену површину узорка. Резултати озрачавања узорка ИГ203 Б, CO₂ ласерским снопом показали су следеће промене у хемијском саставу керамике: O и Si присутни у истим количинама на озраченим као и на неозраченим површинама. Удели Mg, Ca и Fe благо опадају, док удели Al и Ti расту.



Слика 8.68: EDX анализа зона P2 ($\phi=1,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 200 импулса) на узорку ИГ203 Б озраченом CO₂ ласером

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА КЕРАМИЧКИМ
ПРЕДМЕТИМА ТРЕТИРАНИМ ЛАСЕРОМ

Табела 8.37: EDX резултати зона P1 и P2 на узорку ИГ203 Б озраченом CO₂ ласером (сви
резултати су дати у wt,%)

Спектар	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
ИГ203 Б, зона P1, $\phi=1,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 50 импулса								
Неозрачена површина	45,64	1,28	10,51	25,74	4,63	5,35	0,39	6,47
Периферна зона	46,99	1,06	9,74	29,00	4,92	3,13	0,50	4,65
Центар зоне	46,74	1,07	11,66	26,63	3,01	5,12	0,79	4,98
ИГ203 Б, зона P2, $\phi=1,0 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=10600 \text{ nm}$, 200 импулса								
Неозрачена површина	46,46	1,28	9,82	27,74	4,39	4,75	0,39	5,16
Периферна зона	46,87	0,92	9,63	28,70	4,00	5,16	0,41	4,32
Центар зоне	46,58	0,86	10,06	27,58	3,27	6,10	0,64	4,90

8.2.2.4.3 Одређивање прага оштећења

Вредности флуенце прага оштећења савремене керамике одређене су на основу резултата оптичког и скенирајућег електронског микроскопа. Сматрано је да је праг оштећења вредност флуенце ласера испод које, за одређен број импулса ласера којима је деловано, нема оштећења површине основног материјала узорка. Добијени резултати шематски су представљени у табелама 8.38 и 8.39 за узорак ИГ203 А и ИГ203 Б у скали сивих тонова и уз кратак коментар који се односи на чишћење и на оштећења настала на керамици.

Табела 8.38: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГ203 А, Nd:YAG III и TEA CO₂ ласером

	Nd:YAG III, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=150 \text{ ps}$	
	50 импулса	200 импулса
1,2 J/cm²	?	Оштећење површине, кратери
3,3 J/cm²	?	Оштећење површине, кратери
	TEA CO₂, $\lambda= 10600 \text{ nm}$, $\tau=100 \text{ ns}$	
	50	200
4,0 J/cm²	Топљење површине	Топљење површине, конусни облици
7,0 J/cm²		Топљење површине, конусни облици

Ознака у облику упитника „?“ односи се на комбинације параметара ласера које нису испитане у оквиру дисертације за њих се не може донети закључак о ефектима који би настали услед деловања ласера.

Према добијеним резултатима на керамичком узорку ИГ203 А за оба ласера и Nd:YAG III и TEA CO₂, вредност флуенце прага оштећења налази се испод

параметара ласера који су примењени у испитивањима. У свим случајевима дошло је до оштећивања површине. Дакле праг оштећења се при деловању Nd:YAG III ласером налази испод $1,2 \text{ J/cm}^2$ и 50 импулса, а при деловању ТЕА CO₂ ласером испод $4,0 \text{ J/cm}^2$ и 50 импулса (табела 8.38).

На узорку ИГ203 Б, исто као и на узорку ИГ203 А, примењени параметри ласера били су изнад прага оштећења те се и овде може говорити само о вредности флуенце коју овај праг сигурно не прелази. А то су 20 J/cm^2 за Nd:YAG III ласер при деловању 50 имопулса и $1,0 \text{ J/cm}^2$ и 50 импулса код деловања ТЕА CO₂ ласера (табела 8.39).

Табела 8.39: Шематски приказ резултата озрачавања плочице ИГ203 Б, Nd:YAG III и ТЕА CO₂ ласером

Nd:YAG III, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\tau=150 \text{ ps}$		
	50 импулса	200 импулса
$20,0 \text{ J/cm}^2$	Оштећења на површини образовање кратера	Оштећења на површини, Продубљивање кратера
ТЕА CO₂, $\lambda= 10600 \text{ nm}$, $\tau=100 \text{ ns}$		
	50	200
$1,0 \text{ J/cm}^2$	Топљење површине	Топљење површине, конусни облици
$1,1 \text{ J/cm}^2$	Топљење површине	Топљење површине

9 АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА ПРЕДМЕТИМА СЛОЖЕНОГ САСТАВА (МЕТАЛ- ТЕКСТИЛ) ТРЕТИРАНИХ ЛАСЕРОМ

9.1 Увод

Коришћење веза за украшавање одеће и различитих текстилних предмета је веома стара техника. Најстарији узорци веза потичу из древних времена. Везена одећа је кроз историју представљала симбол богатства и социјалног статуса. Коришћена је углавном у краљевским и аристократским круговима, црквеним одеждама, на војним униформама и слично. До данас је познато око 60 врста металних нити. Оне могу бити у облику металне траке, металне жице, металне траке обмотане око свилоног конца и др. [235,236]. Користе се различити материјали: метали (злато, сребро, бакар) и њихове легуре (месинг), комбинације метала (позлаћене сребрне, посребрене бакарне нити и сл.), комбинације метала и органских материјала (траке од органског материјала (кожа) превучене металним филмом) и др. [235].

Утицај средине на предмете који се чувају у музејским складиштима или који су изложени у изложбеним просторима доводи до структурних оштећења, промене материјала, корозије и нагомилавања нечистоћа и микроорганизама. Конзервација и рестаурација предмета сложеног састава као што је текстил са металним везом захтева пажљив одабир метода. Примена обичних метода чишћења које обично подразумевају механичка уклањања или хемијске реакције или њихове комбинације, у пракси не даје очекиване резултате.

Корозија металних влакана је један од најчешћих проблема који доводе до оштећења везених предмета. Површина метала временом губи сјај. Она тамни што се обично манифестује као таман, сиви или црни филм на површини материјала [22-24]. У оквиру дисертације испитивани су резултати деловања ласерског зрачења на металне нити, док су испитивања на текстилу предвиђена за даља истраживања.

Чишћење корозије и прљавштине металних влакана на музејским текстилима је деликатан задатак. Метода која се користи мора се прилагодити врсти предмета, њ саставу материјала и степену запрљаности. Сваки део узорака који се третира ласером би требало проценити посебно. Чишћење металних нити на историјским текстилним предметима је компликован процес јер материјали и методе који су погодни за чишћење металних нити могу бити штетне за органско влакно у језгру металне нити, платно основе или вез од конца. Конзерватори треба да направе компромис и да изаберу материјал и методу за чишћење којима ће се сачувати сви делови материјала на предмету. Размарање могућих предности и мана сваке од метода чишћења је важно код процеса чишћења металних нити на музејском текстилу.

Ласерско чишћење је ефикасно јер омогућава велики степен контроле параметара чишћења сложених предмета са великим бројем детаља. Коришћење ове технике изискује обученог конзерватора да би се постигли задовољавајући резултати.

Конзервација металних нити на музејском текстилу (комбинација материјала) би требало да буде заснована на темељном и дубоком разумевању природе објекта и механизму његовог пропадања. Одређивање састава материјала је почетни корак за успешно одређивање ефикасног поступка конзервације. Могу се користити само методе које не доводе до оштећења.

Сви узорци, који су предмет анализе у овом докторату, су испитивани визуелно, оптичким микроскопом и скенирајућим електронским микроскопом (SEM) са EDX анализом (енергетска дисперзија X зрака) пре и после чишћења. Наведене дијагностичке методе су ефикасне.

9.2 Резултати и дискусија

9.2.1 Женска кошуља

Испитивани узорак је женска кошуља са подручја Доње Брњице, 5 километара северно од Приштине, Косово и Метохија, Србија, и део је збирке Етнографског музеја у Београду [24]. Кошуља је ручно шивена, датира са почетка XX века (1914. год.) и представља део српске народне свадбене ношње. Веома мали број сличних узорака је сачуван до данас.

Кошуља је сашивена од памучног платна извезеног памучним и металним (посребреним бакарним) нитима. Делови кошуље на којима је вез металном нити, ушивени су између комада тила. Фотографије кошуље представљене су на слици 9.1: а) и б) снимљене 1964. године и в), г) и д) снимљене 2013. године.



Слика 9.1: Кошуља, Доња Брњица, Косово и Метохија, Србија, почетак XX века: а) и б) снимљене 1964. године и в), г) и д) снимљене 2013

Посребрени бакарни украси и стакласте перлице причвршћени су за платно помоћу памучног конца. Вез на кошуљи сачињавају различита метална влакна. На основу SEM слика процењено је да је дебљина нити веза 0,6 mm, а да је ширина металне траке 0,7 mm а дебљина 10 μm . Дебљина слоја сребра се не може одредити због корозије која га је оштетила. Дебљина корозионих производа је од 10 μm до 50 μm .

Вез на кошуљи је био у одличном стању 1964. године (слика 9.1. а) и б)). Кошуља је чувана у депоу музеја који је третиран различитим пестицидима. У периоду од 1968. до 1984. године након годишњег проветравања депоа у део са текстилом стављан је нафталин (на бази парадихлорбензола). Након 1984. године до 1999., контрола инсеката и штеточина спровођена је коришћењем супстанце Nuvan 7 и фосфином који спадају у фумиганте⁷. Након тога заштита је спровођена биљним раствором на бази биљке бухач, вратић (лат. *Tanacetum vulgare*). Током година јавила су се оштећења која су последица корозије и дошло је до пропадања дела кошуље на коме се налази вез.

Испитивања корозије спроведена су 2000. године. Испитивања на металним нитима показала су да је рН вредност била 3,5, што значи да је реакција знатно кисела. Оштећени сребрни узорци су испитивани емисионом спектроскопијом и показано је значајно присуство фосфора (9%).

Таблете на бази фосфида, метала које се користе као фумиганти у депоима, развијају фосфин. У атмосфери где је садржај кисеоника повишен, фосфин тежи да пређе у стабилан облик-фосфорну киселину. Фосфин реагује са племенитим металима и изазива корозију. Такође, кондензација водене паре на абразивним и хигроскопним честицама прашине може подстаћи раст микроба и убрзати корозију.

Чишћење металних влакана на кошуљи спроведено је класичном методом: влакна су третирана 75% воденим раствором фосфорне киселине (H_3PO_4). Након прања дестилованом водом извршена је неутрализација у 1% воденом раствору натријум бикарбоната, након чега је поново испирано

⁷ Фумиганти су материје које се при одређеној температури и притиску налазе у гасовитом стању у концентрацијама која је изазивају смрт свих живих организама.

дестилованом водом. Неки делови веза су били заштићени Паралоидом В82⁸. Током чишћења вез је почео да се одваја од платна. Детаљна испитивања су спроведена да се одреди дејство ових хемикалија на текстил [24].

Мере заштите које су претходно поменуте нису дале добре резултате. Процес корозије није заустављен. Фотографије које су снимљене 2013. године (слика 9.1. в), г) и д)) приказују делове веза са одвојеним нитима које су у веома лошем стању.

Прелиминарна испитивања спроведена на посребреним бакарним фолијама (са различитим бројем импулса и флуенцама) показала су да су ефекти ласерског чишћења корозије видљиви приликом деловања више од 100 импулса и при флуенци ласера изнад 100 mJ/cm². Мањи број импулса, 30, захтева флуенце преко 800 mJ/cm² које доводе до оштећења памучних влакана. Експеримент ласерског чишћења нити на кошуљи спроведен је коришћењем комерцијалног ласера Nd:YAG I. На овом узорку испитиван је утицај две таласне дужине 1064 nm и 532 nm (табела 9.1).

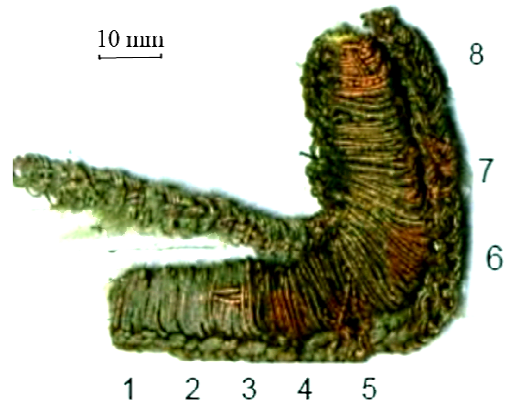
Табела 9.1: Експериментални услови чишћења металних нити веза на узорку кошуље

Зона	Флуенца, mJ/cm ²	Таласна дужина, nm	Време озрачавања, s (и број импулса)	услови
1	100	532	5 (100)	суво
2	200	532	5 (100)	суво
3	250	532	5 (100)	суво
4	200	1064	5 (100)	суво
5	200	1064	15 (300)	суво
6	200	1064	15 (300)	влажење
7	290	1064	15 (300)	влажење
8	380	1064	15 (300)	влажење

Слика узорка димензија око 50x50 mm дата је на слици 9.2 са зонама изложеним различитим таласним дужинама, флуенцама и броју импулса ласерског снопа и условима. Суво чишћење је спроведено на зонама 1-5, док су зоне 6-8 влажене пре озрачавања. Чишћење на овлаженој површини је спроведено са циљем да се добије ефикасније чишћење при таласној дужини 1064 nm. Пречник фокусираног ласерског снопа био је око 8,0 mm.

⁸ Једна од најчешће коришћених акрилних смола у конзервацији

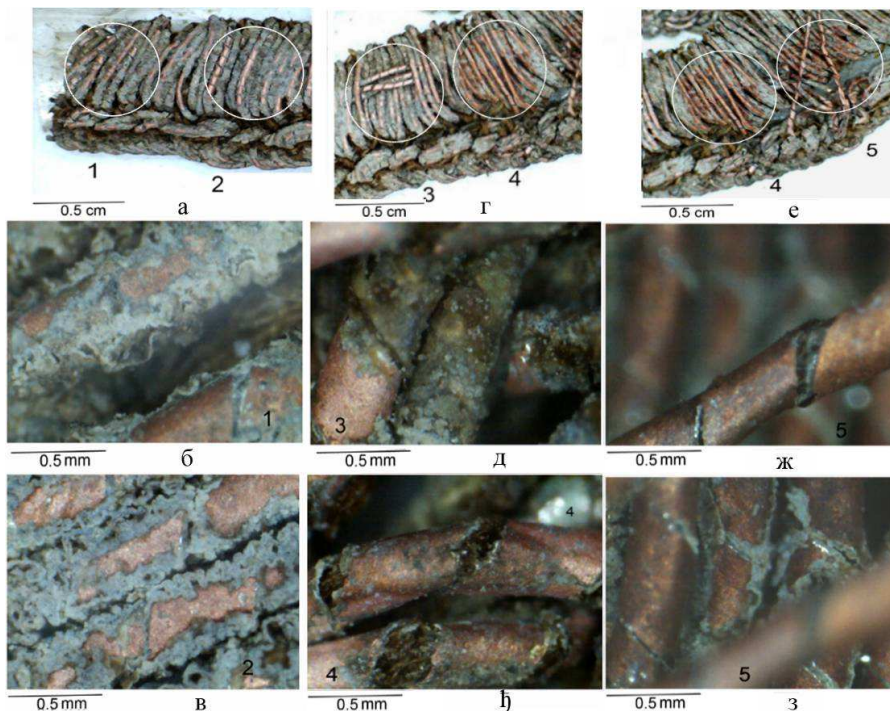
Резултати интеракције ласер-узорак веза женске кошуље, снимљени USB дигиталним оптичким микроскопом приказани су на слици 9.2 и у табели 9.1.



Слика 9.2 Део веза кошуље са озраченим зонама

9.2.1.1 ОМ анализа

Таласном дужином 532 nm биле су озрачене зоне 1, 2 и 3, а флуенца је мењана од 100 до 250 mJ/cm². Број пулсева је био исти за све три зоне (100 пулсева). Код ових зона може се приметити да ефикасност чишћења расте са порастом флуенце (слика 9.3 а-д).

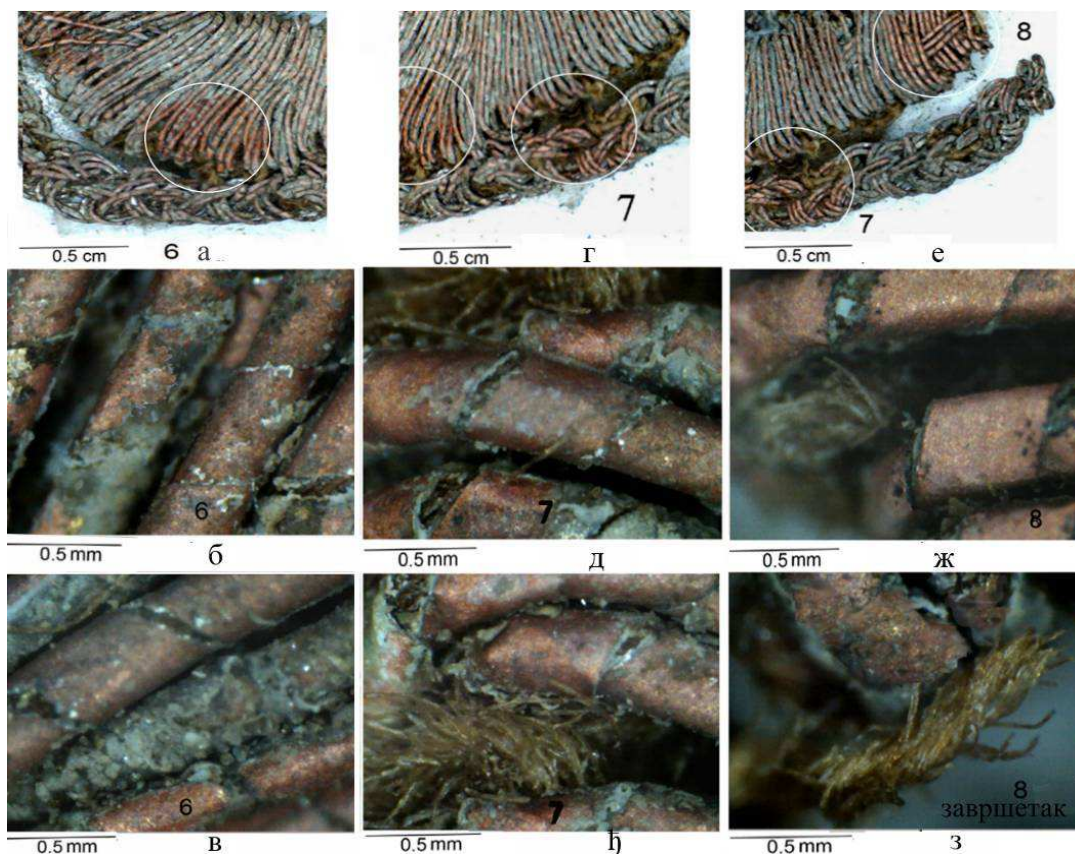


Слика 9.3: Ласерски озрачене зоне 1-5 на везу кошуље

Ефекти чишћења видљиви су у централном делу озрачене зоне у пречнику од око 5 mm због Гаусове расподеле енергије у ласерском снопу. Слика зоне 4 са увећањем 20 пута представљена је на слика 9.3 е.

Поређење зона 2 и 4 (слика 9.3) показује да је чишћење ефикасније са таласном дужином у блиској инфрацрвеној области спектра у односу на чишћење са видљивом светлошћу (532 nm).

Ласерски снап таласне дужине 1064 nm коришћен је за озрачавање зона 4-8 (слика 9.3 г и ђ и слика 9.4). Флуенца у зонама 4 (слика 9.3 г и ђ) и 5 (слика 9.3 е-з) била је иста. Број импулса се повећавао и у зони 5 је постигнуто ефикасно уклањања слоја корозије на металним нитима (слика 9.3 ж). На чишћеној површини могу се приметити тамне области изазване даљом оксидацијом Cu_2O у CuO . Овај феномен је тешко избећи током ласерског чишћења корозије јер иако умањене флуенце, ласерски снап који пада на узорак допире до површине сребра која је испод корозионих производа [237].



Слика 9.4: Ласерски озрачене зоне 6-8 на везу кошуље

Зоне 6-8 су озрачаване истом таласном дужином, истим бројем импулса и вредностима флуенци од 200 до 380 mJ/cm² (слика 9.4). Разлика у експерименталним условима између зона 5 и 6 је у проценту влаге. Резултати показују да нема значајног побољшања у чишћењу у присуству влаге (зона 6) где је коришћена мања енергија. Ови резултати се слажу са резултатима које су добили Degriigny и његови сарадници [35]. Једино се повећањем флуенце у комбинацији са повећањем влаге постиже бољи ефекат чишћења што је потврђено сликом зоне 8 (слика 9.4 е-з). Са друге стране је потребно сагледати колико влажење може оштетити део текстила узорка (тј. каква је стабилност боје текстила).

Изабрани параметри чишћења корозионих продуката су испод прага оштећења [31,238] јер је циљ одређивање прага чишћења. Оптимизација процеса чишћења се може постићи променом упадног угла ласерског снопа ради озрачавања делимично сакривених делова веза.

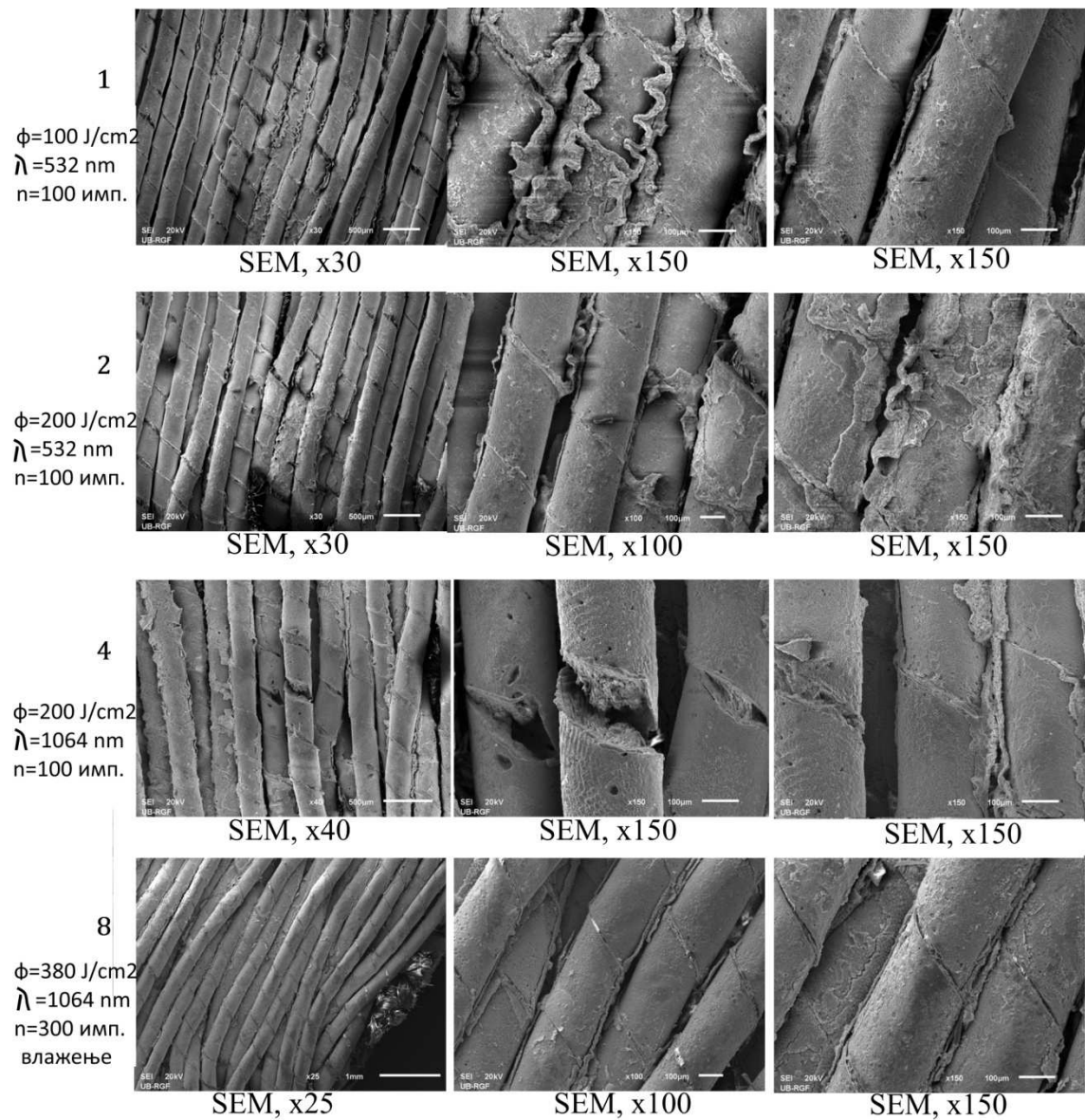
На Слика 9.3, зона 5 је представљена са две фотографије (200 пута увећање), које су снимљене на два различита дела металног веза кошуље. Видљиво је да унутрашњи слојеви нису довољно очишћени и да је потребно повећати број импулса и променити угао озрачавања. Види се разлика између равни где је ласерски снап био фокусиран и равни иза, где флуенца има нижу вредност. Због абсорпције и расејавања, флуенца је значајно мања и ефекат чишћења је лошији у унутрашњим слојевима (слика 9.4).

Термички ефекти на ласерски чишћеним текстилним влакнима, као што је омекшавање влакана (топљење), промена облика и врста „заваривања“ између влакана, нису видљиви за коришћени опсег енергија и број пулсева. Такође се може видети да је велики број кристала корозионих производа расут по памучном влакну (слика 9.4).

9.2.1.2 SEM анализа

Микроскопска испитивања која су спроведена SEM микроскопијом дају могућност детаљног испитивања ефеката деловања ласером и флуенце прага

безбедног и ефикасног чишћења корозионих производа. Део SEM фотографија је приказан на слици 9.5:



Слика 9.5: SEM фотографија изабраних зона на нитима узорка кошуље

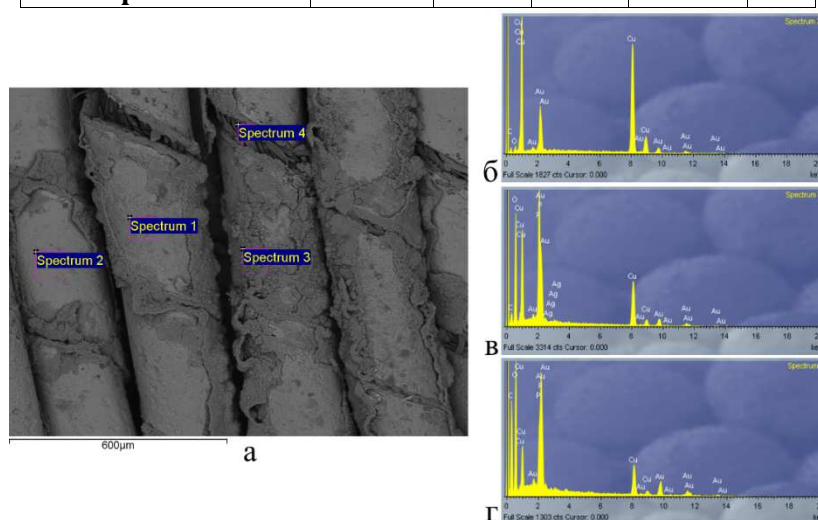
Анализа показује да су корозиони производи најбоље очишћени у зонама 5, 6 и 8. Нема појаве топљења металних нити, што потврђује да су примењене енергије испод прага оштећења.

9.2.1.3 Испитивање микрохемијских промена EDX и XRD анализом

Хемијска анализа очишћених зона спроведена је са циљем одређивања степена чишћења, састава корозионих производа и металних нити. На сликама 9.6-9.9 представљене су SEM фотографије зона 2, 5, 6 и 7 респективно, као и спектри у овим зонама на металним тракама и памучном концу који су добијени EDX анализом.

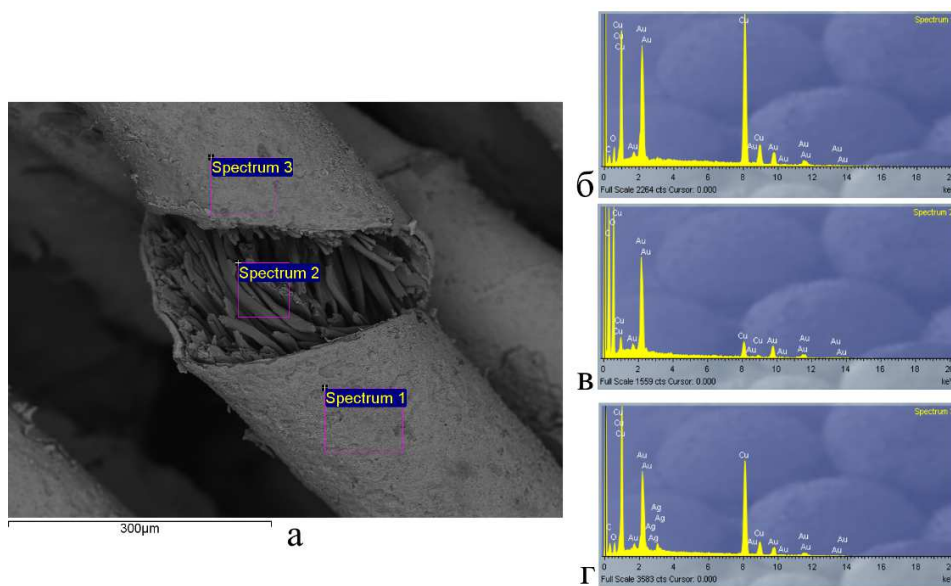
Табела 9.2: EDX резултати, анализа елемената

Спектар	C	O	P	Cu	Ag
Зона 2					
Спектар 1	56.62	17.78		25.60	
Спектар 2	40.96	9.68		49.35	
Спектар 3	30.64	56.13	6.14	6.99	0.10
Спектар 4	55.07	41.53	1.24	2.15	
Зона 5					
Спектар 1	47.23	15.60		37.16	
Спектар 2	56.64	42.36		1.00	
Спектар 3	55.12	15.21		29.00	0.68
Зона 6					
Спектар 1	48.22	14.54		36.81	0.43
Спектар 2	45.90	11.35		42.38	0.36
Спектар 3	38.91	43.27	4.28	12.41	1.14
Спектар 4	53.85	20.73		25.42	
Спектар 5	57.13	41.78		1.09	
Зона 7					
Спектар 1	46.93	14.82		37.58	0.67
Спектар 2		55.22	5.24	39.55	



Слика 9.6: Зона 2 ($\phi=200 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=532 \text{ nm}$, 100 импулса) кошуље: а- SEM слика и б, в, г-EDX анализа

Спектри су одређивани и на областима на којима има корозионих производа и на површинама на којима су они уклоњени. Такође су спектри одређени и на памучном влакну у језгру металне нити. У зони 2 (слика 9.6), која је чишћена таласном дужином 532 nm, спектар 4 показује присуство фосфора. Спектар 2 у зони 5 (слика 9.6), која чишћена истом флуенцом као и зона 2 само са таласном дужином 1064 nm и већим бројем пулсева, показује да нема више фосфора на памучном влакну у језгру нити.



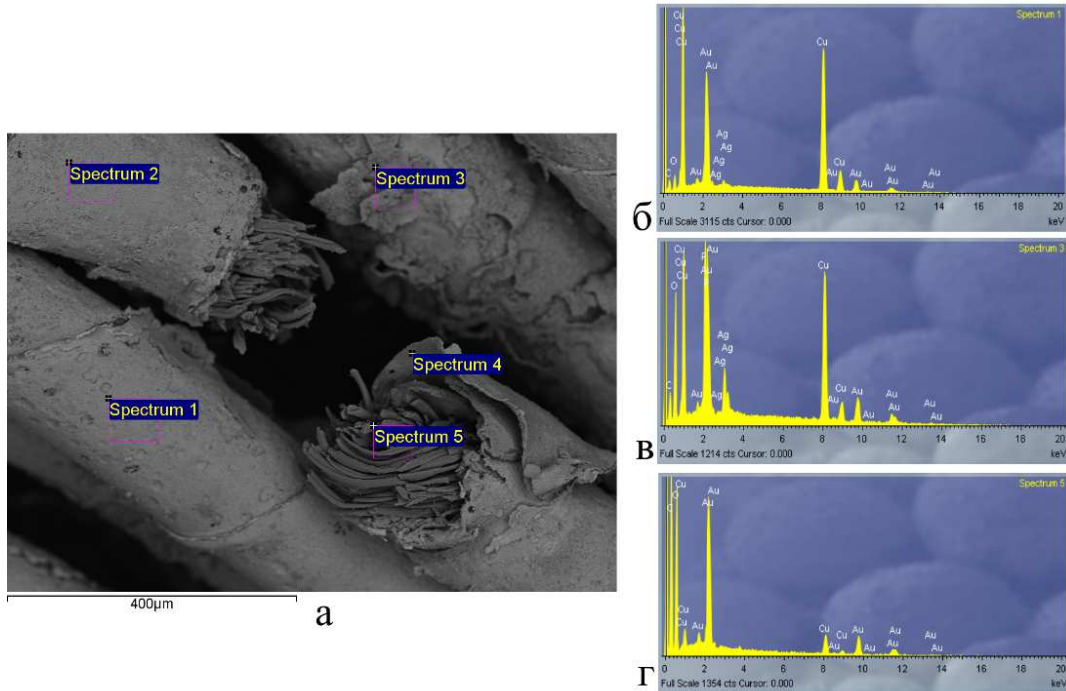
Слика 9.7: Зона 5 ($\phi=200 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 300 импулса) кошуље: а- SEM слика и б, в, г-EDX анализа

Такође фосфор није нађен ни на спектру 5 у зони 6 (слика 9.8.Слика 9.8), што потврђује да је фосфор уклоњен не само са металног дела већ и са влакна органског порекла унутар металне нити када се користи ласерски сноп таласне дужине 1064 nm.

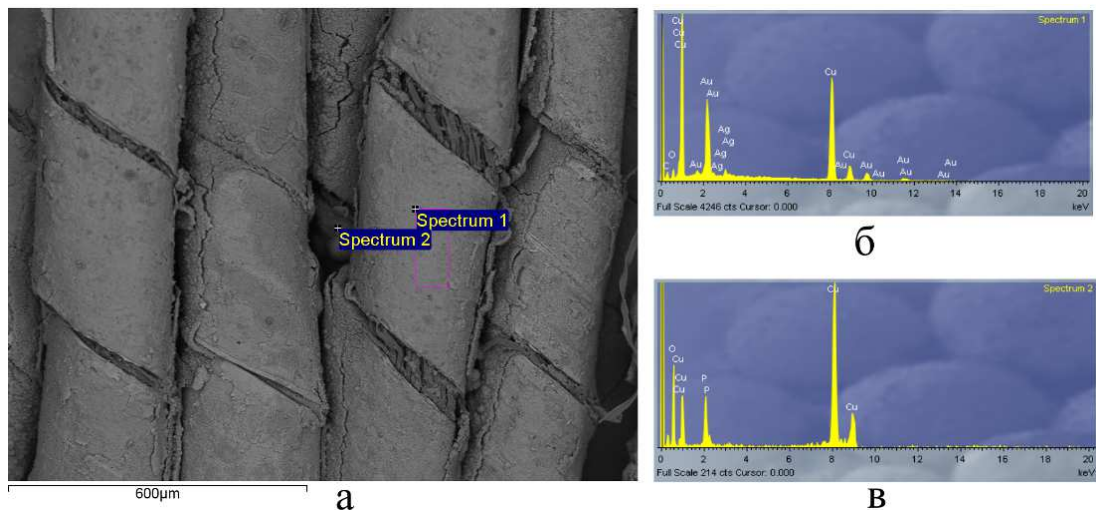
EDX спектар нетретиране површине нити представљен је спектром 3 унутар зоне 2 (слика 9.8).

EDX анализа (табела 9.2) показује да присуство сребра у корозионим производима али не на свим површинама метала (сребро које у великој мери оштећено услед корозије). Фосфор је регистрован у спектру снимљеном на делу покривеном заосталим производима корозије или на памучном влакну око кога је метална трака обмотана. Ово значи да се корозија проширила до

тог степена да је слој сребра потпуно нестао на неким местима и остао је само основни бакарни материјал. Присуство фосфора је такође очигледно што такође потврђује резултате претходног испитивања и закључак да је фосфин који је коришћен као фумигант највероватније довео до убрзавања процеса корозије на кошуљи.



Слика 9.8: Зона 6 ($\phi=200 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 300 импулса, влажење) кошуље: а- SEM слика и б, в, г-EDX анализа



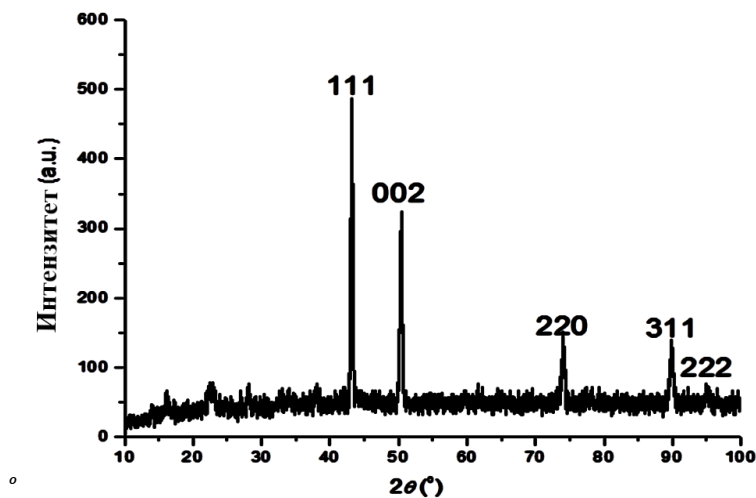
Слика 9.9: Зона 7 ($\phi=290 \text{ J/cm}^2$, $\lambda=1064 \text{ nm}$, 300 импулса) кошуље: а- SEM слика и б, в, г-EDX анализа

9.2.1.4 XRD анализа

Добијени резултати XRD анализом, на положају дифракционог максимума 2θ ($^{\circ}$), вредност међураванског растојања d_{hkl} (nm) за све hkl рефлексије, као и појединачни релативни интензитет I/I_{max} представљени су графички и у табелама. На основу добијених вредности интензитета I/I_{max} и међураванског растојања d и њиховим поређењем са референтним подацима и стандардом the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS standards), идентификоване су кристалне фазе које су присутне.

Због природе узорка није било могуће направити попуно равну и глатку површину за дифракцију x-зрака, па постоје мале грешке у мерењу $2\theta^{\circ}$.

Само је једна фаза кристала одређена у узорку. То је био бакар који има структуру густог мозаика. Милерови индекси појединачних рефлексија ових фаза кристала означени су на слици 9.10.



Слика 9.10: XRD дијаграм корозионих производа на кошуљи, Милерови индекси

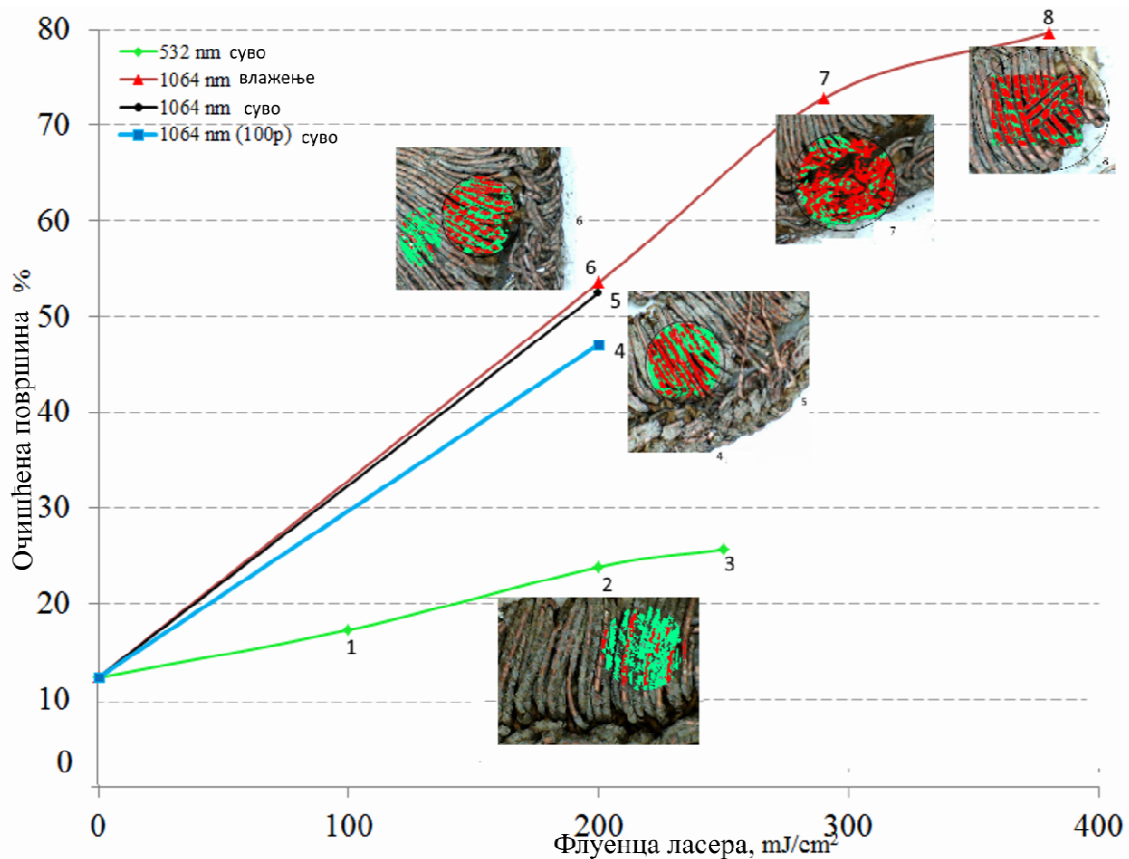
Експериментално одређени параметри за јединичну ћелију $a=0.36202(6)$ nm показују благи пораст ($\Delta a = 0.0053$ nm) у поређењу са a_{Cu} чистог бакра ($a_{Cu} = 0.36149$ nm) што указује на то да је вероватно у питању легура бакра са веома малим процентом другог метала већег полупречника атома.

Из веома слабих и широких дифракционих максимума при малим 2θ угловима, може се закључити да узорак садржи малу количину макар једне друге кристалне фазе или, што је још вероватније неколико кристалних фаза.

Вредност међураванских растојања d указује на вероватно присуство хидратне хлориде, хлорате (atacamite, $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, JCPDS-78-372, ICSD-61252; Cu-chloride dehydrate, $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, JCPDS-88-1697, ICSD-40290; Cu-perchlorate hexahydrate, $(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6) \cdot (\text{ClO}_4)_2$, JCPDS-79-728, ICSD-65683) и сулфате (brochantite, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_6$, JCPDS-87-454, ICSD-59288; chalcantite, $\text{CuSO}_4 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$, JCPDS-11-646, ICSD-4305) бабра, који не могу бити одређени са сигурношћу због њиховог присуства у минималним количинама и малог степена кристаличности.

9.2.1.5 Анализа слике

На слици 9.11 представљени су резултати методе анализе слике.



Слика 9.11: Анализа ласерски очишћених зона Image Pro Plus програмом

За одређивање степена чишћења, слике добијене оптичким микроскопом анализирани су и обрађене помоћу Image-Pro Plus програма. Зоне чишћења ласером су означене, док су области бабра и корозионих производа унутар

ових зона раздвојене различитим бојама (црвена-бакар, зелена-корозиони производи) и њихови проценти су аутоматски израчунати. Простор између нити није улазио у анализу.

Добијени резултати који су представљени на дијаграму са сликама добијеним Image-Pro Plus програмом (слика 9.11) показују да проценат очишћених површина расте са флуенцом и таласном дужином. Нема значајне разлике у процентима очишћених површина између чишћења са и без влажења водом, при истим флуенцама и таласној дужини од 1064 nm. Највише корозионих производа уклоњено је према слици на метама које су озрачаване таласном дужином 1064 nm флуенцама 300 и 400 mJ/cm².

9.2.1.6 Одређивање прага оштећења

Анализа чишћења корозионих производа са металних нити женске кошуље Nd:YAG ласером показала је да ова метода може помоћи у решавању дуготрајног проблема јављања корозије на металном везу на текстилним предметима.

Након примене различитих параметара ласера на корозиону површину резултати су показали да за безбедно чишћење флуенца ласера не треба да буде већа од 200 mJ/cm² за све таласне дужине и број импулса између 100 и 300 зависно од таласне дужине.




Повећање броја импулса, и смањење флуенце доводи до ефикаснијег уклањања корозионих наноса на металним нитима.

Упоређивање различитих зона (слике 9.3 и 9.4) показало је да је чишћење ефикасније при коришћењу таласне дужине из блиске инфрацрвене области спектра у поређењу са чишћењем таласном дужином из видљиве области спектра (532 nm).

Изабрани параметри за чишћење корозионих производа су испод границе оштећења металних нити и текстила. Оптимизација процеса се може постићи, како је већ истакнуто, променом упадног угла ласерског снопа у циљу озрачивања делимично сакривених делова, промена влажности и

атмосфери у којој се врши чишћење, као и начина на који се одстрањују корозиони продукти и друге наслаге.

Табела 9.3: Шематски приказ резултата озрачавања металних нити на узорку женске кошуље Nd:YAG I ласером

Nd:YAG I $t_i = 8 \text{ ns}$		$\lambda=1064 \text{ nm,}$		$\lambda=532 \text{ nm, 100}$ импулса
		100 импулса	300 импулса	
Флуенца, J/cm^2	100			недовољно
	200	Делимично уклоњене нечистоће, оштећења на нитима и напамучном vlakну	површинске нити су очишћене успешно унутрашње лоше,	недовољно
			 делимично уклоњене нечистоће	
	250	?	?	недовољно
	290	?	 оштећења на нитима и напамучном vlakну	?
	380	?	 оштећења на нитима и напамучном vlakну	?

9.2.2 Сукња Бојче

9.2.2.1 Металне нити сукња Бојче

Одевна карактеристика која значајно типолошки дефинише женску одећу централнобалканске зоне је сукња, обликована од две попречно састављене поле, набрана и отворена целом дужином. Подједнако су је носиле девојке, невесте и удате жене.

Јавља се у две основне варијанте. *Бојче*, запрега – кратка женска сукња, отворена целом дужином – која покрива само бокове или допире до колена, орнаментисана везом или претежно утканим разнобојним шарама, заступљена је у областима Косова, Метохије и Рашке [239]. У документацији Етнографског музеја записано је да је сукња бојче поклон Етнографском музеју 1950. године од Славе Табаковић. Сукња бојче је део свечане женске

ношње Српкиња, на простору Косова и Метохије, током деветнаестог века. Откана је на домаћем разбоју, у два нита платнени преплетај, дужине 29 cm, и ширине 150 cm. Геометријски орнаменти су откани на нитице. Основа је од памучног, небојеног предива.

Потка је од вуненог предива, бојеног постојаном биљном бојом, кореном броћа, анилинским непостојаним бојама, и металном нити која је посребрени бакар. Чишћење металне нити на предметима од текстила, односно на сукњи бојче, обављано је по класичним методама и препоруци искусних конзерватора. На предметима бојеним непостојаним бојама чишћење је вршено само механички – четкицама од природних или синтетичких влакана – уз употребу акохола или, пак, стакленим четкицама различите нумерације.

Предмети од текстила постојаних боја су третирани у воденом раствору „комплексола“ (од 4 до 10 процената), у кади за конзервацију мокрим поступком за предмете већих димензија и у ултразвучној кади за предмете мањих габарита.



а)

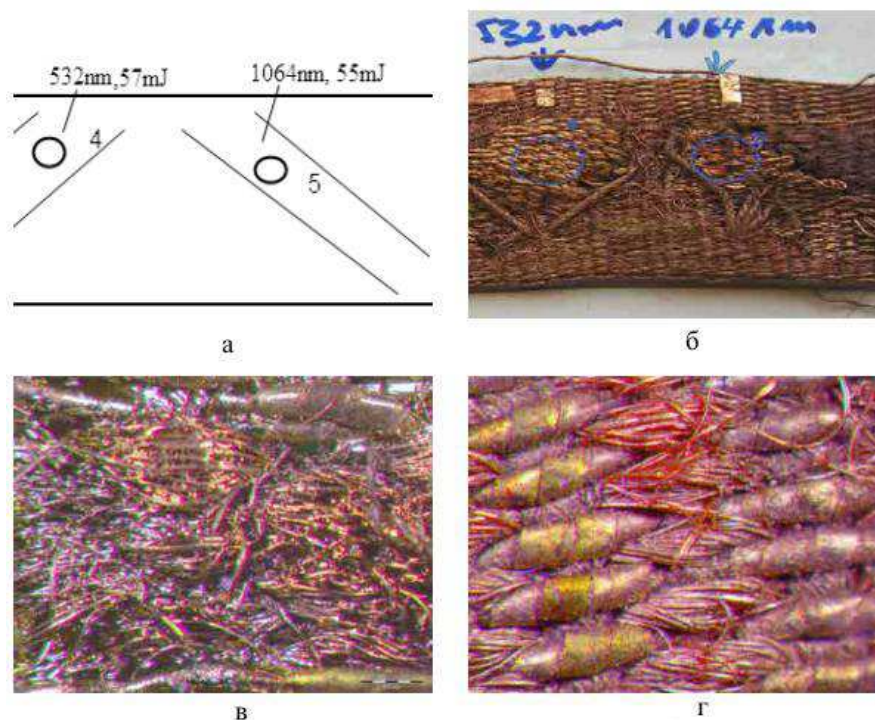


б)

Слика 9.12: Сукња бојче; а) – нова, отворена сукња Бојче, Косово иметохија, Србија [240]; б) сукња са оштећењима из фондуса Етнографског музеја у Београду

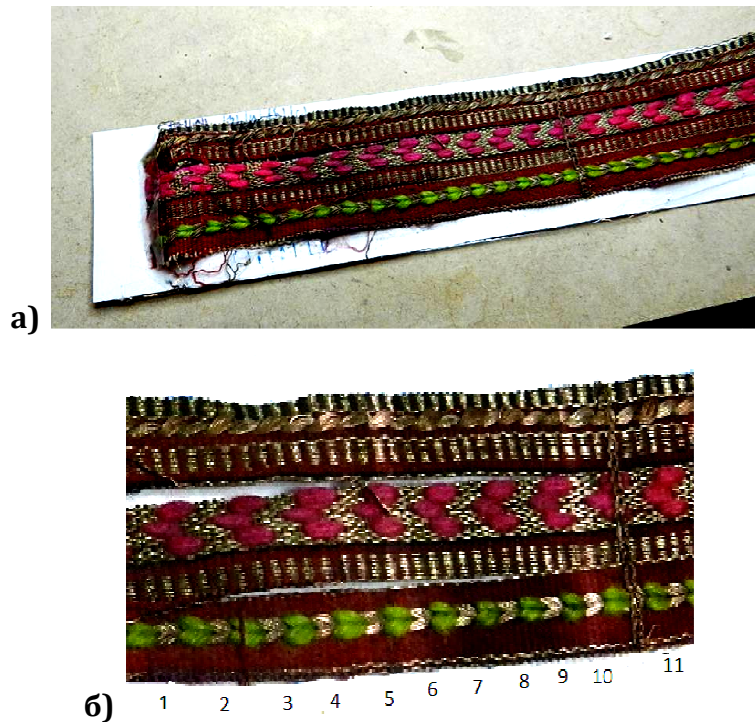
Испитивање ласерског чишћења сукње Бојче спроведено је са две врсте Nd:YAG ласера на неколико узорка сукње бојче.

Први део експеримента је извршен у лабораторијским условима, са Nd:YAG III ласером. Учесталост пулсева се мењала од 1 до 10 Hz. Током процеса озрачавања, ласер је радио у вишемодном или режиму близу основног мода. На слици 9.13 приказан је распоред зона на узорку које су изложене деловању ласерске светлости са различитом флуенцом, таласном дужином и бројем импулса. Приказане се две зоне које су озрачене различитим таласним дужинама, а остали су параметри исти; зона 4: $\lambda=532\text{ nm}$, $F=57\text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ импулса, зона 5: $\lambda=1064\text{ nm}$, $F=55\text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ импулса. Анализа је фокусирана на зоне интеракције 4 и 5 како би се видео утицај таласне дужине на чишћење корозионих продуката на металним нитима. На сликама 2ц и 2д, приказане су фотографије узорка снимљени оптичким микроскопом SZX10 OLYMPUS и софтверским пакетом Olympus cellSens Dimension.



Слика 9.13: сукња бојче А, зоне 4 и 5 озрачене Nd:YAG ласером ЕКСРЛА; а – шематски приказ зоне деловања ласером; б – изглед узорка припремљеног за СЕМ-испитивања; ц – зумиран део узорка са израженим оштећењима; д – с релативно очуваном структуром

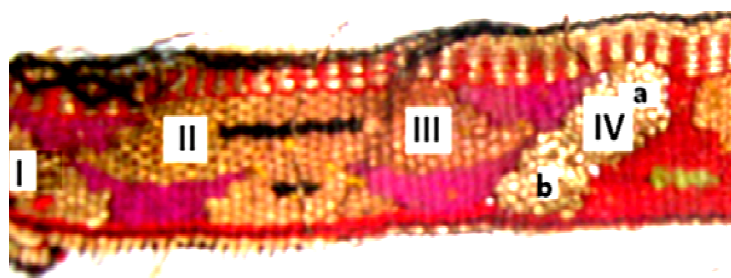
На слици 9.14 а) и б) приказан је узорак тј. Испитивани део сукње Бојче и
зоне чишћене Nd:YAG I ласером



Слика 9.14: а-Сукња бојче, узорак припремљен за чишћење, б-узорак са зонама чишћења
Nd:YAG I ласером

9.2.2.1.1 ОМ анализа

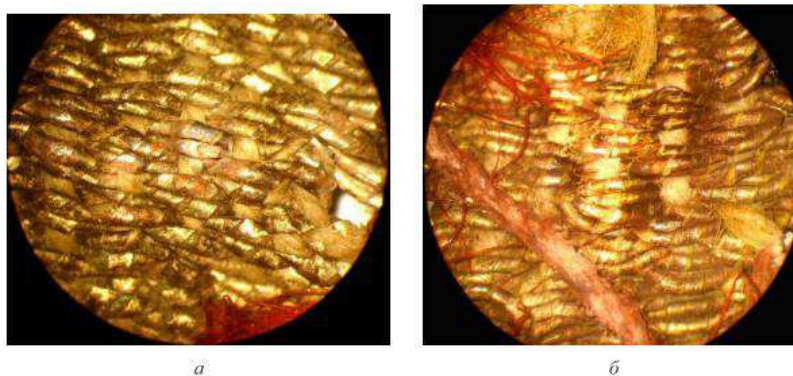
На слици 9.15 види се узорак сукње Бојче са означеним зонама чишћења,
према условима датим у табели 9.4. Морфологија површине узорака А сукње
бојче снимљена је USB оптичким микроскопом. Анализа снимака (слика 9.15)
показује да је централна зона деловања ласером с обе таласне дужине добро
очишћена од корозионих продуката.



Слика 9.15: Узорак сукње В који је чишћен помоћу Thunder Art ласера, Quanta System

Табела 9.4: Параметри чишћења узорка В сукње Бојче

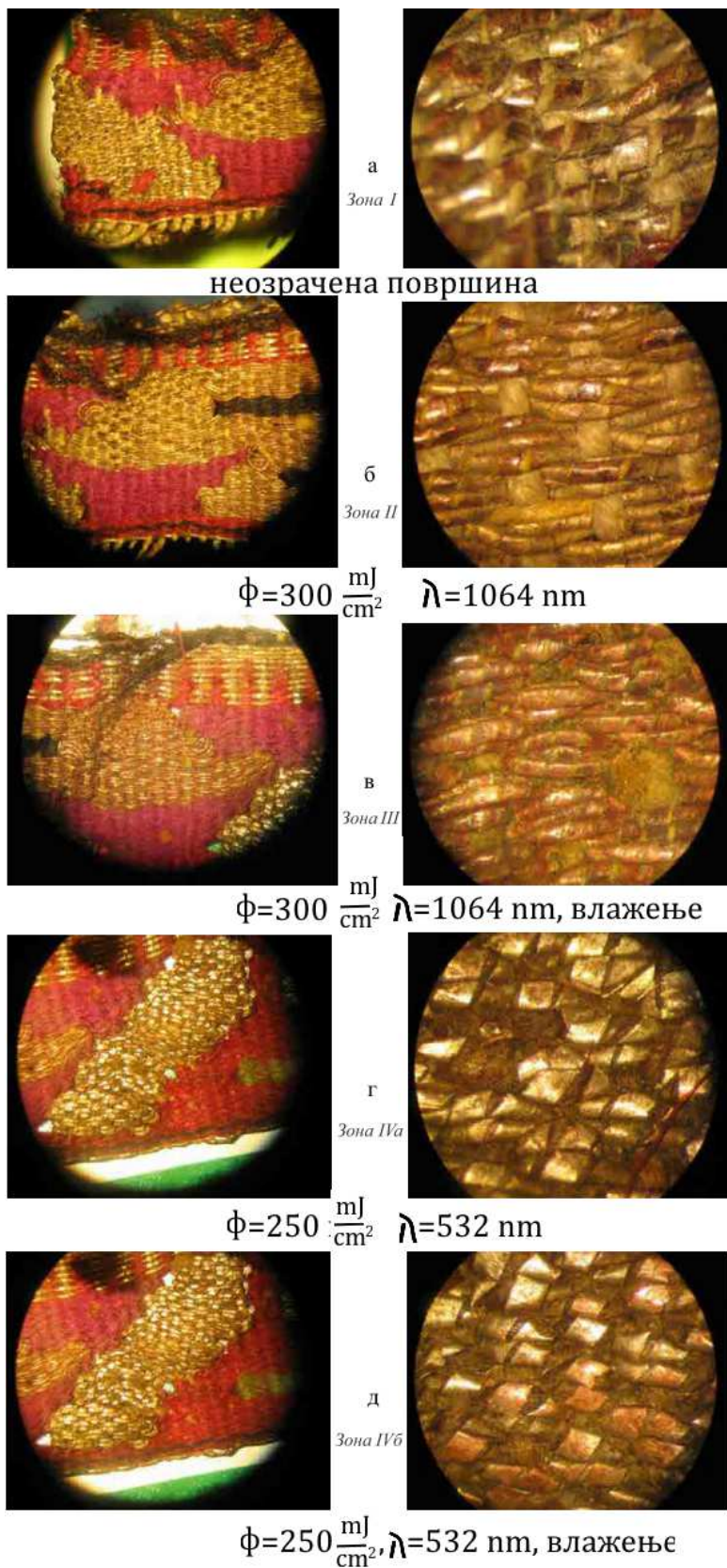
Зона	λ , nm	EmJ/cm ²	Напомена
1	није	-	-
2	1064	300	без воде
3	1064	300	с водом
4а	532	250	без воде
4б	532	250	с водом



Слика 9.16: Оптичка микроскопија, узорак А сукња бојче: а) зона 4, увећање 25 пута, $\lambda=532$ nm, $\Phi=57$ mJ/cm², n=400 пулсева; б – зона 5, увећање 25 пута, $\lambda=1064$ nm, $\Phi=55$ mJ/cm², n=400 пулсева

Периферне зоне, због Гаусове расподеле енергије по попречном пресеку ласерског снопа, нису довољно очишћене. Преглед снимака оптичког микроскопа с већим увећањем није омогућио прецизну анализу утицаја ласерског снопа на тканину узорка, која је органског порекла.

На слици 9.17 дати су снимци узорка Б сукње Бојче снимљени оптичком микроскопијом са увећањем 40 пута и обележеним зонама чишћења. Са слике се види да је на свим зонама уклоњен таман слој са површине. Зоне 2 и 3 које су озрачаване ласерским снопом таласне дужине 532 nm боље су очишћене у односу на зоне чишћене снопом таласне дужине 1064nm (зоне 4 и 5). Зоне чишћене ласерским снопом таласне дужине из видљиве области спектра имају сјај након чишћења а нема оштећења на површини нити нити на текстилном влакну. Када се упореде зоне које су квашене пре озрачавања са зонама које нису квашене долази се до закључка да су квашене зоне за нијансу боље очишћене.

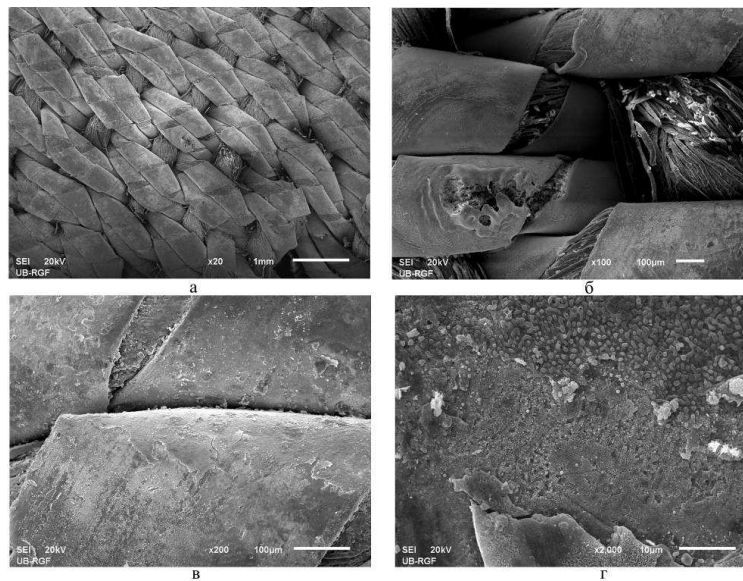


Слика 9.17: Оптичка микроскопија зона деловања ласером на узорак Б сукње бојче, све зоне су озрачене са $n=400$ импулса

9.2.2.1.2 SEM анализа

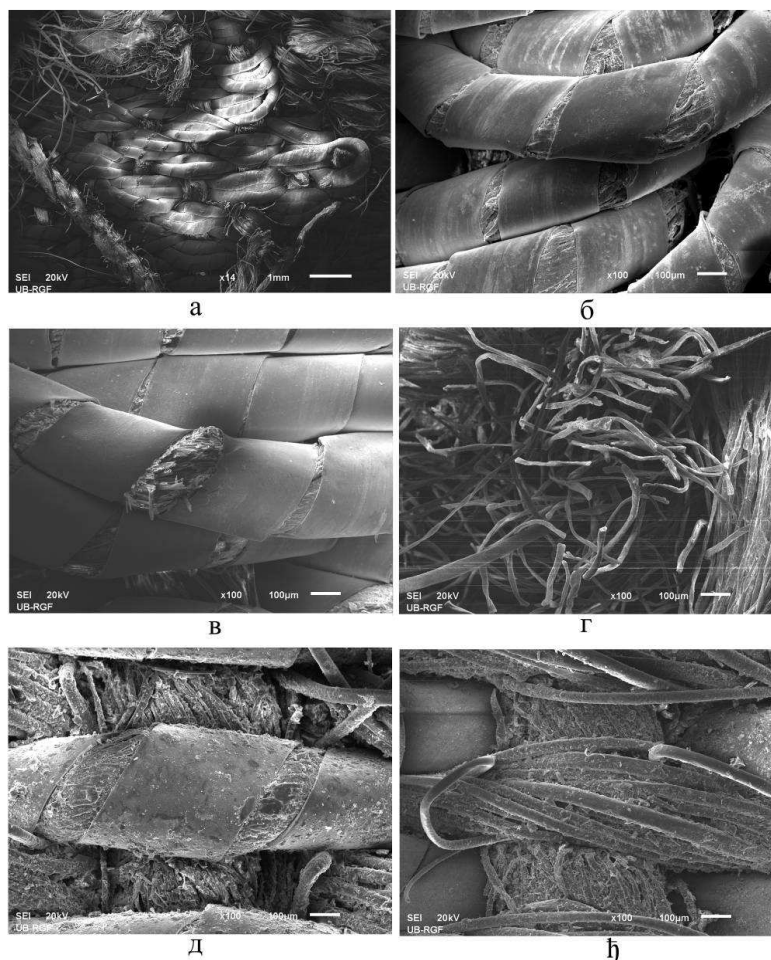
Морфологија површине на узорку А снимљена је и скенирајућим електронским микроскопом повезан са EDX спектрометром INSA350 који је коришћен за прелиминарну анализу хемијског састава узорка. Пре снимања узорци су напарени златом (20 nm дебљина слоја) у циљу повећања електропроводљивости узорка.

На зони 4 која је озрачавана снопом таласне дужине 532 nm настала су оштећења у виду топљења нити и оштећења на текстилном влакну у језгру нити (слика 9.18). Након деловања снопа настају концентрични таласasti кругови око зоне од поново очврснутог материјала који је истопљен услед деловања ласера. На унутрашњим нитима (слика 9.18 в и г) види се да корозиони производи нису уклоњени. За њихово уклањање би било потребно променити угао чишћења како би се обезбедило да ласерски сноп продре и до унутрашњих нити.



Слика 9.18: SEM снимци зона 4: $\lambda=532$ nm, $\Phi=57$ mJ/cm², n=400 импулса, а-г: фотографије са различитим увећањима,

На слици 9.19 представљени су SEM снимци добијени на зони 5 узорка сукња Бојче А. Ова зона је озрачавана снопом таласне дужине 1064 nm. У овом случају нема топљења метала на нитима али је памучно језгро нити уништено. Такође ни у овом случају сноп није успео да продре до унутрашњих нити.

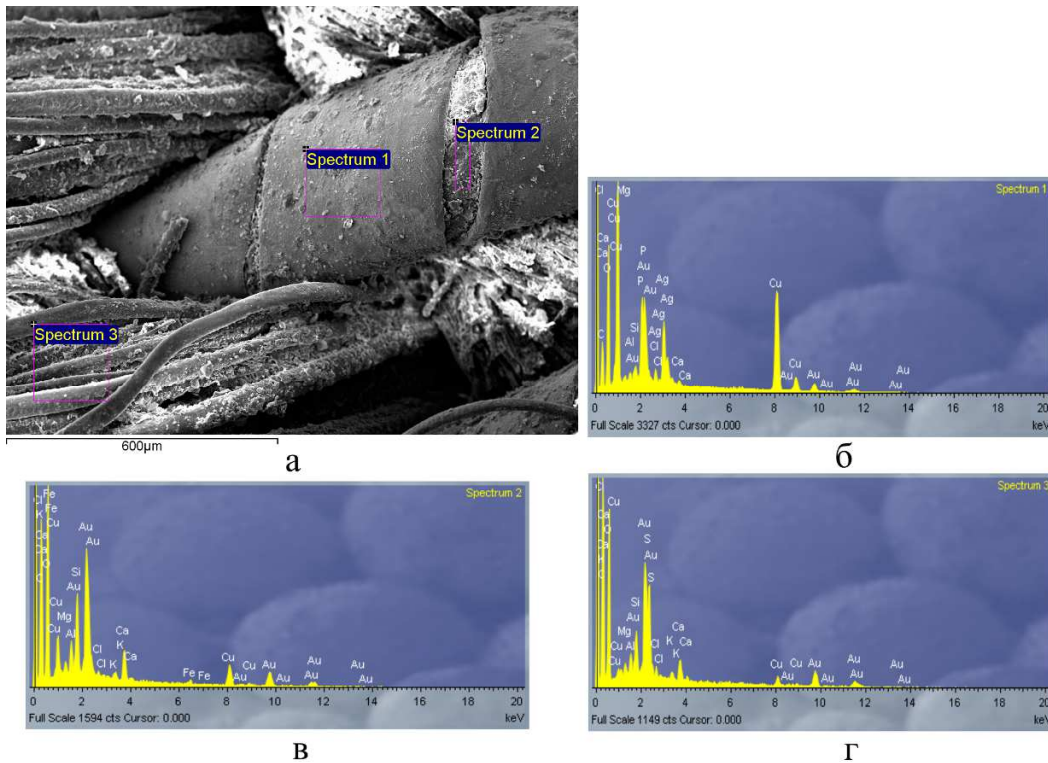


Слика 9.19: SEM снимци зона 5, Nd:YAG ласер, $\lambda=1064\text{ nm}$, $\Phi=55\text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ импулса

9.2.2.1.3 Испитивање микрохемијских промена EDX анализом

Поред SEM и EDX анализе озрачених зона, дати су и снимци на делу узорка на којем није деловано ласером, како би се направила компарација и проценила ефикасност примене ласера. Резултати испитивања на делу узорка који није изложен ласерском зрачењу, приказани су на слици 9.20. SEM фотографија (слика 9.20 а), показују да постоје седименти на површини узорка, односно да је површина металне нити прекривена кристалима различитих соли. EDX спектри у изабраним површинским сегментима дају усредњене вредности масених удела присутних елемената (слика 9.20. а) на металном делу нити, б) на текстилу унутар металног дела и г) на осталом текстилу). У табели 9.5 приказани су масени удели елемента изражени у процентима (%). Метална нит је бакар с додатком сребра. На свим деловима, посебно на неметалним,

висок је проценат присуства С и О, а регистровано је и присуство хлора, фосфора и сумпора.



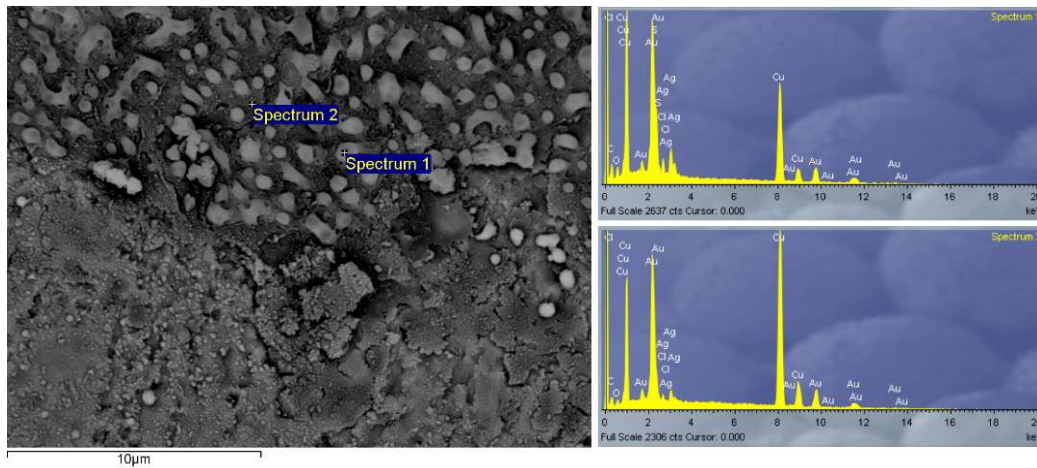
Слика 9.20: SEM фотографија и EDX спектри нечишћеног дела узорка А сукње бојче с корозионим продуктима

Табела 9.5: Масени удели елемената у %, нечишћеног дела узорка А сукње бојче с корозионим продуктима

Спек.	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Cu	Ag
Спек. 1	26,09	37,26	0,33	0,36	0,35	2,80		0,52		0,21		25,21	6,87
Спек. 2	39,10	50,06	0,43	0,99	2,22			0,28	0,26	1,43	0,44	4,78	
Спек. 3	47,17	44,92	0,38	0,54	0,93		2,73	0,45	0,27	0,87		1,75	

На слици 9.21 дата је SEM фотографија централног дела зоне 4 – зоне деловања ласером са $\lambda=532$ nm – и неколико зумираних сегмената (слика 9.21 б, в и г). д показује распоред тачака за које је снимљен EDX спектар. Један од добијених спектара је дат на слици 9.21 ђ. Табела 9.6 садржи квантитативне податке о хемијском саставу добијеном EDX анализом, израженом у процентима масених удела. Очигледно је да се након деловања ласером смањило удео кисеоника и угљеника, а повећао удео металних елемената. Сви остали елементи су – осим хлора и сумпора – елиминисани. Зона б је део узорка који је изложен деловању ласерске светлости са следећим параметрима: $\lambda=1064$ nm, $\Phi=55$ mJ/cm², n=400 пулсева. На слици

9.16 а приказана је комплетна зона деловања, на слици 9.19 б–г, зумирани делови из централног дела зоне, а на слика 9.19 е и ф снимци с периферије зоне 5.

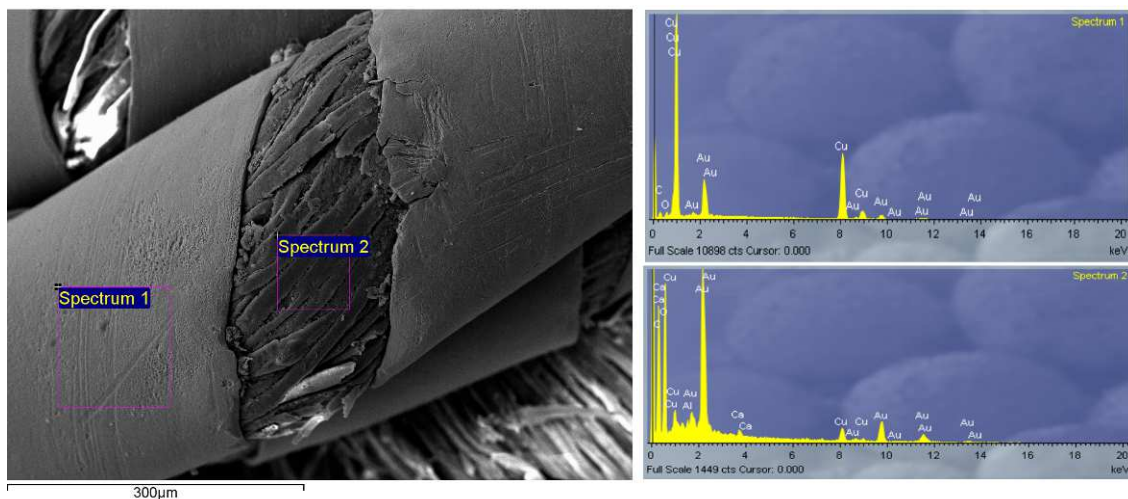


Слика 9.21: SEM фотографија и локација EDX спектра, зона 4, узорак А сукња бојче

Табела 9.6: Масени удели елемената у %, зона 4 узорка А сукње бојче

Спектар	C	O	S	Cl	Cu	Ag	укупно
Спектар 1	27,63	7,65	5,93	1,85	49,65	7,29	100,00
Спектар 2	14,93	2,28		0,74	79,12	2,92	100,00

EDX анализа је спроведена у централном делу зоне деловања ласером. Позиције изабраних површина и спектри су дати на слици 9.22.



Слика 9.22 EDX анализа зона 5 узорак А сукња бојче, $\lambda=1064 \text{ nm}$, $\Phi=55 \text{ mJ/cm}^2$, $n=400$ импулса

Табела 9.7 показује да је ласерски снап елиминисао све елементе на површини металне нити која је бакрена. На делу нити који је од конца задржали су се калцијум и алуминијум у веома малим процентима. У складу с

овим налазом, који се потврдио у поновљеним испитивањима, може се закључити да је ефикасније чишћење корозионих продуката на металним нитима с таласном дужином $\lambda=1064$ nm. Међутим, с овом таласном дужином повећао се масени удео кисеоника на текстилним нитима, што може да буде последица додатне оксидације ових делова.

Табела 9.7: Масени удели елемената у %, зона 5 узорка А сукње бојче

Спектар	С	О	Al	Са	Си	укупно
Спектар 1	24,07	5,23			70,69	100,00
Спектар 2	44,78	50,79	0,33	0,36	3,74	100,00

9.2.2.1.4 Одређивање прага оштећења

Анализа чишћења корозионих производа са металних нити сукње Бојче Nd:YAG ласером показала је да ова метода може помоћи у решавању дуготрајног проблема јављања корозије на металном везу на текстилним предметима.



Након примене различитих параметара ласера на корозиону површину резултати су показали да за безбедно чишћење флуенца ласера не треба да буде већа од 300 mJ/cm^2 за обе таласне дужине и број импулса између 100 и 300 зависно од таласне дужине. Повећање броја импулса, и смањење флуенце доводи до ефикаснијег уклањања корозионих наноса на металним нитима (табела 9.8).

Упоредивање различитих зона (слике 9.3 и 9.4) показало је да је чишћење ефикасније при коришћењу таласне дужине из блиске инфрацрвене области спектра у поређењу са чишћењем таласном дужином из видљиве области спектра (532 nm).

Изабрани параметри за чишћење корозионих производа су испод границе оштећења металних нити и текстила. Оптимизација процеса се може постићи, како је већ истакнуто, променом упадног угла ласерског снопа у циљу озрачавања делимично сакривених делова, промена влажности и атмосфери у којој се врши чишћење, као и начина на који се одстрањују корозиони продукти и друге наслаге.

АНАЛИЗА ФИЗИЧКО МЕХАНИЧКИХ И МИКРОХЕМИЈСКИХ ПРОМЕНА НА ПРЕДМЕТИМА
СЛОЖЕНОГ САСТАВА (МЕТАЛ-ТЕКСТИЛ) ТРЕТИРАНИХ ЛАСЕРОМ

Табела 9.8: Шематски приказ резултата озрачавања металних нити узорка сукње Бојче
Nd:YAG I ласером

Nd:YAG I $t_i = 8 \text{ ns}$			
		$\lambda=1064 \text{ nm,}$	$\lambda=532 \text{ nm}$
Флуенца, J/cm^2	250	?	Скоро па задовољавајуће чишћење
			 скоро па задовољавајуће чишћење
	300	Незнатна оштећења на нитима	?
		 задовољавајуће чишћење	?

10 ЗАКЉУЧЦИ И ДАЉА ИСТРАЖИВАЊА

10.1 Закључци

Истраживања реализована у оквиру ове дисертације су показала да иако на први поглед изгледа да су наука, технологија и култура дивергентне области људског живота, они у суштини чине хармонијску целину са аспекта историјског и савременог, субјективног и објективног, духовног и материјалног. Због тога су истраживања у области конзервације и очувања културне баштине веома интересантна и спадају у домен мултидисциплинарних проблема за чије је успешно решавање потребна интеграција знања из више области.

Основни циљ ове дисертације је био да доприносе напорима који се чине у свету за оптимизацију примене нових техника и технологија и да понуди нове информације у сагледавању могућности примене ласера у заштити културне баштине, односно у чишћењу предмета културне баштине од неколико различитих материјала.

Прелиминарна испитивања су спроведена на савременим материјалима: металу и керамици ради утврђивања ширег опсега параметара ласера за безбедно чишћење материјала. У ту сврху коришћени су глазирана савремена керамика као модел за керамичке артефакте са глазуром и без глазури, металне плочицама од месинга и бакра као модел за предмете направљене од ових материјала и посребрене бакарне плочице као модел за металне нити које се срећу у везу на текстилним предметима. Са информацијама добијеним у прелиминарним испитивањима олакшан је приступ чишћењу археолошких и музејских узорака сачињених од сличних материјала.

Анализом резултата може се рећи да су постигнути научни циљеви ове дисертације. Дефинисани су прагови безбедне примене ласера, али су проучавани и последице као резултат деловања ласерског зрачења са флуенцом изнад границе оштећења. Детаљно су испитиване физичко-механичке и микрохемијске промене на површинама керамичких и металних

артефаката третираних ласером. Коришћене су најсавременије методе анализе, који су били доступни.

Као резултат истраживања створена је база података која укључује релевантне информације о најчешће коришћеним ласерима и њиховој примени код безбедног чишћења металних и керамичких материјала примењиваних у изради предмета културне баштине. Ово је веома важно због тога што до сада у конзерваторској пракси у нашој земљи, ласерско чишћење још није нашло место које му са правом припада.

Резултати истраживања су показали да примена ласера у чишћењу непожељних слојева на површини металних предмета, било да су то корозиони производи или нечистоће, даје одличне резултате. У овој дисертацији анализирани су ефикасност методе и све промене које настају на месингу, сребру и бакру. Сечено искуство је послужило за наставак истраживања у примени ласера на предметима сложеног састава, какви су музејски експонати текстила са металним везовима.

Упоређивање различитих зона показало је да је чишћење ефикасније при коришћењу таласне дужине из блиске инфрацрвене области спектра у поређењу са чишћењем таласном дужином из видљиве области спектра (532 nm). Примена ласера је ефикаснија ако се делује на узорак натопљен водом.

Изабрани параметри за чишћење корозионих производа су испод границе оштећења металних нити и текстила. Оптимизација процеса се може постићи променом упадног угла ласерског снопа у циљу озрачавања делимично сакривених делова.

Керамичким узорцима је посвећена одговарајућа пажња, јер су керамички предмети често у процесу рестаурације и конзервације. На површини керамичких узорака у зависности од примењених параметара ласера видљиви су различите физичко-механичке промене.

Испитивање показује да је CO₂ ласер погодан за уклањање површинских дефеката, док је Nd:YAG ласер погодан за чишћење површине керамике.

EDX, XRF и XRD анализама озрачених и неозрачених зона на основу разлика у хемијском саставу одређен је степен уклањања наслага. Резултати

испитивања, који су представљени у овом раду, могу се користити за одговарајући избор параметара за будућу рестаурацију сличних материјала. Експеримент реализован у оквиру истраживања је показао да термографско праћење процеса ласерског чишћења даје квалитативне и квантитативне информације о зони ширења топлоте што омогућава да се у даљем испитивању посебна пажња посвети деловима објекта који су загревани. Постављени математички модел је делимично потврдио резултате добијене термографским снимањем расподеле температуре. Моделом је указано на то да је могуће развити математички модел за конкретне примене чишћења предмета који би помогао при избору параметара како би се избегла оштећења површина које се чисте и дате су смернице ка избору почетних и граничних услова у моделу. Оваквим моделом у многоме се могу олакшати експериментална испитивања и одредити шири опсег параметара ласера којим би се избегла оштећења на површинама које се чисте.

Испитивања која су анализирана у овој дисертацији показала су да су ласерске технологије еколошки прихватљивије од класичних хемијских метода јер је једини отпад који се јавља у овом процесу нечистоће које се уклањају са површине уметничког дела.

Резултати истраживања су презентовани на више домачих и међународних научних скупова и објављивани у најеминентнијим часописима, што свакако доприноси популаризацији примене нових техника у заштити културне баштине.

10.2 Даља истраживања

Према увиду у доступну литературу испитивања на текстилним предметима до сада су незнатна. У овој области је од посебног значаја испитивање примене ласера код чишћења текстила у комбинацији са металом што је случај код тканина са металним везом. У даљем истраживању ће бити укључени специјалисти из различитих области, који ће на основу анализа стања металних нити и текстилних влакана узорка, одређивати оптималне параметре – таласна дужина, флуенца, број импулса, итд. – за примену ласера

у чишћењу корозионих продуката и других наслага. Такође се планирају и истраживања утицаја примене метода ласерског чишћења на процес старења, кртости и истегљивости текстилног влакна, утицаја ласерског чишћења на боје и пигменте на текстилним предметима, појаву процеса рекорозије и остале промене које могу настати применом ласера у процесу конзервације текстилних предмета с металним нитима.

Свакако би од велике користи било пратити ефекте који евентуално настају након чишћења предмета као што је брзина поновног формирања наслага или промена боје и пигмената на чишћеним предметима од метала и керамике.

Даља истраживања ће се фокусирати на могућност праћења параметара ласера у току самог процеса чишћења (у реалном времену) и на тај начин заштити предмет од потенцијалних оштећења која могу настати.

Стећена искуства и знање током истраживања на савременим материјалима и на експонатима из музејских студијских збирки, омогући ће безбедну и ефикасну примену ласера на чишћењу оригиналних музејских експоната велике вредности, што ће свакако бити допринос у очувању историјске, културне и уметничке баштине.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. Bass, Laser Material Processing, North Holland, Amsterdam, 1983
- [2] H. Hügel, F. Dausinger (2004), Chapter 1.1 Fundamentals of laser-induced processes in Laser Physics and Applications: Laser Applications, R. Poprawe, H. Weber, G. Herziger (Eds), Springer Materials Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies 1C ISBN: 978-3-540-00105-8 (Print) 978-3-540-36120-6 (Online), Springer-Verlag Berlin Heidelberg © 2004, DOI: 10.1007/10877768_1, http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-36120-6_1
- [3] M. Brown, C. Arnold, Chapter 4: Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification, in Laser Precision Microfabrication Volume 135 of the series Springer Series in Materials Science, pp 91-120, 2010, DOI 10.1007/978-3-642-10523-4_4, Publisher Springer Berlin Heidelberg
- [4] M. von Allmen, Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications, Springer Series in Materials Science Volume 2, Aram Mooradian Morton B. Panish (Eds.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1987, 232 pages. ISBN-13: 978-3-642-97009-2, DOI: 10.1007/978-3-642-97007-8,
- [5] J. D.Majumdar and I. Manna, Introduction to Laser-Assisted Fabrication of Materials, in Springer Series in Materials Science: Laser-Assisted Fabrication of Materials Series Volume 161, Jyotsna Dutta Majumdar and Indranil Manna (Eds.), Publisher Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, pp 1-67, DOI 10.1007/978-3-642-28359-8, Hardcover ISBN 978-3-642-28358-1
- [6] S. Sun and M. Brandt, Chapter 2 Laser Beam Machining, in Nontraditional Machining Processes, J. Paulo Davim (Ed.), Springer London, 2013, pp 35-96, ISBN: 978-1-4471-5178-4 (Print), DOI 10.1007/978-1-4471-5179-1_2
- [7] J. Kusinski, S. Kac, A. Kopia, A. Radziszewska, M. Rozmus-Górnikowska, B. Major, L. Major, J. Marczak And A. Lisiecki, Laser modification of the materials

- surface layer – a review paper, Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences, Vol. 60, No. 4, 2012, DOI: 10.2478/v10175-012-0083-9
- [8] J. D. Majumdar and I. Manna, Laser processing of materials, Sadhana, Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, pp. 495–562. Printed in India
- [9] L. V. Zhigilei, Z. Lin, D. S. Ivanov, E. Leveugle, W. H. Duff, D. Thomas, C. Sevilla, and S. J. Guy, Atomic/Molecular-Level Simulations of Laser–Materials Interactions in Laser-Surface Interactions for New Materials Production: Tailoring Structure and Properties, Antonio Miotello, Paolo M Ossi (Eds.), 2010, Springer Series in Materials Science Vol. 130, Springer New York, 2010, pp. 43-79, DOI 10.1007/978-3-642-03307-0
- [10] M. Srećković, J. Ilić, M. Davidović, B. Djokić, Ž. Tomić, Z. Latinović, and D. Družijanić, Laser Interaction with Material — Theory, Experiments and Discrepancies, Proceedings of the International School and Conference on Photonics, PHOTONICA09, Acta Physica Polonica A, Vol. 116 (2009), pp. 618-621.
- [11] R. A. Ganeev, Laser—Surface Interactions, Springer Science+Business Media Dordrecht 2014, 254 pages
- [12] C. Webb, J. Jones, Handbook of Laser Technology and Applications (Three-Volume Set), Taylor & Francis, 2003, 2752 pages.
- [13] S. Svanberg, Laser based diagnostics – from cultural heritage to human health, Applied Physics B 92, 351–358 (2008)
- [14] I. Cooper, Laser Cleaning in Conservation: An Introduction, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1998
- [15] C. Fotakis, D. Anglos, V. Zafiropulos, S. Georgiou, V. Tornari, Lasers in the Preservation of Cultural Heritage: Principles and Applications, CRC Press, 2006, 336 pages.
- [16] M. Schreiner and M. Strlic (Eds.), Handbook on the Use of Lasers in Conservation and Conservation Science, Brussels, Belgium: COST Office, 2008, <http://www.science4heritage.org/COSTG7/booklet/>, on web 1st august, 2016
- [17] S. Polic-Radovanovic, Primena lasera u obradi, zaštiti i dijagnosticiranju materijala predmeta kulturne baštine, Beograd, Univerzitet u Beogradu, 2007, doktorska disertacija.

ЛИТЕРАТУРА

- [18] A. Koss and J. Marczak, Application of lasers in conservation of monuments and works of art, 2005, Scientific reports IAICR 1, 49 pages, ISBN 83-922954-0-4.
- [19] A.V. Rode, K.G.H. Baldwin, A. Wain, N.R. Madsen, D. Freeman, Ph. Delaporte, B. Luther-Davies, Ultrafast laser ablation for restoration of heritage objects, Applied Surface Science 254 (2008) 3137–3146
- [20] J. F. Asmus, Non-divestment laser applications in art conservation, Journal of Cultural Heritage 4 (2003) 289s–293s
- [21] V. Tornari, V. Zafirooulos, A. Bonarou, N.A. Vainos, C. Fotakis, Modern technology in artwork conservation: a laser-based approach for process control and evaluation, Optics and Lasers in Engineering 34, (2000), 309 – 326
- [22] С. Полић-Радовановић, С. Ристић, Б. Јегдић, З. Николић, Методолошки и Технички Аспекти Примене Нових Техника У Заштити Културне Баштине, Институт ГОША и Централни институт за конзервацију, Београд, 2010, 307 стр., ISBN 978-86-86917-12-6.
- [23] З. Соколовић, Методе превентивне заштите текстилних предмета у музеју, Гласник Етнографског музеја у Београду, Vol 72, 2008, pp. 159-164
- [24] D. Radovanović: Degradacija metalne niti na tekstilnim predmetima u etnografskom muzeju u Beogradu, Etnografski muzej u Beogradu, 2008
- [25] E. May and M. Jones (Eds), Conservation Science Heritage Materials, The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB4 0WF, UK, 2006, 376 pages.
- [26] S. Alterio, S. Barbaro, F.C. Campione, A. Campodonico, E. Nicastrì, Microclimate Management for the Preservation of Cultural Heritage, y: Conservation Science in Cultural Heritage, vol. 10 (2010), 71-100.
- [27] Y. S. Koh, Laser Cleaning as a Conservation Technique for Corroded Metal Artifacts, Doctoral Thesis, Luleå, Sweden, December 2005, 114 pages.
- [28] V. Tornari, Laser interference-based techniques and applications in structural inspection of works of art, Anal Bioanal Chem (2007) 387:761 – 780, DOI 10.1007/s00216-006-0974-4
- [29] D. M. Kane, Laser Cleaning II, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2006, 289 pages

- [30] M. Barberio, P. Barone, F. Stranges, D. Renzelli, F. Xu and A. Bonanno, Effect of Laser Ablation Cleaning Process on Ceramic Artifacts, *Journal of Physical Science and Application* Vol 3, No 4, 2013, pp. 224-228
- [31] J. Lee, J. Yu, Y. Koh: Experimental study on the effect of wavelength in the laser cleaning of silver threads, *Journal of Cultural Heritage*, Vol 4, 2003, pp.157s–161s
- [32] K. G. Watkins, J. H. Larson, D. C. Emmony, W. M. Steen, Laser Cleaning in Art Restoration: A Review, Chapter in *Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition*, Volume 307 of the series NATO ASI Series, publisher: Springer Netherlands, pp 907-923, DOI 10.1007/978-94-009-0197-1_50, Print ISBN 978-94-010-6572-6
- [33] M. Sokhan, P. Gaspar, D. S. McPhail, A. Cummings, L. Cornish, D. Pullen, F. Hartog, C. Hubbard, V. Oakley and J. F. Merkel, Initial results on laser cleaning at the Victoria & Albert Museum, Natural History Museum and Tate Gallery, *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) 230s–236s.
- [34] A. Elnaggar, P. Fitzsimons, A. Nevin, I. Osticioli, M. Ali, K. Watkins, Investigation of ultrafast picosecond laser system for cleaning of metal decorations of 17th c. gloves of King Charles I, *e-Preservation Science (e-PS)*, 2015, 12, 14-19.
- [35] C. Degriigny, E. Tanguy, R. Le Gall, V. Zafirooulos, G. Marakis, Laser cleaning of tarnished silver and copper threads in museum textiles, *Journal of Cultural Heritage*, Elsevier, 2003, pp.152-156.
- [36] S. Ristić, S. Polić and **B. Radojković**, Laser cleaning of textile artifacts with corroded metal threads, 6th International Scientific Conference On Defensive Technologies ОТЕН 2014, Војно-технички институт, Београд 9-10. октобар 2014. ISBN 978-86-81123-71-3, <http://www.vti.mod.gov.rs/oteh/elementi/rad/024.html>
- [37] S. Ristić, S. Polić, **B. Radojković**, M. Zrilić and R. Jančić-Heinemann, Laser Cleaning of Textile Artifacts with Metal Threads: Process Parameter Optimization, *Scientific Technical Review*, 2014, Vol.64, No.4, pp.45-52, UDK: 614.835:67.7.051

ЛИТЕРАТУРА

- [38] С. Ристић, С. Полић, Д. Радовановић, Ј. Стрибер и **Б. Радојковић**, Чишћење металних нити на текстилним музејским експонатима Nd:YAG ласером, Гласник Етнографског Музеја у београду, број 77, 2013, стр. 265-282, ISSN 0350-0322.
- [39] **В. Радојковић**, S. Ristić, S. Polić, D. Radovanović, R. Jančić-Hainemann, Ecological cleaning of corrosion products on mettalic embroidery textile artefacts by Nd:YAG laser, ECOLOGICA, No 79, 2015, str. 555-560, ISSN 0354 – 3285.
- [40] P.J. Morais, H.Gouveia, I. Apostol, V. Damian, F. Garoi, I. Iordache, M. Bojan, D. Apostol, J.A.R. Campo, R. Galli, Laser Beam In The Service Of Paintings Restoration, Romanian Reports in Physics, Vol. 62, No. 3, P. 678–686, 2010
- [41] S. Siano, J. Agresti, I. Cacciari, D. Ciofini, M. Mascalchi, I. Osticioli, A.A. Mencaglia, Laser cleaning in conservation of stone, metal, and painted artifacts: state of the art and new insights on the use of the Nd:YAG lasers, Applied Physics A vol. 106, issue 2, (2012), pp. 419–446.
- [42] P. Pouli, M. Oujja and M. Castillejo, Practical issues in laser cleaning of stone and painted artefacts: optimisation procedures and side effects, Applied Physics A (2012) 106:447–464.
- [43] M. Sokhan, F. Hartog and D. McPhail, Surface Analysis of the Laser Cleaned Metal Threads Lasers in the Conservation of Artworks, Volume 100 of the series Springer Proceedings in Physics pp 237-244.
- [44] S. Arif and W. Kautek, Laser cleaning of paper: Cleaning efficiency and irradiation dose, Studies in Conservation, Volume 60, Number S1, (2015), pp.S97-S105.
- [45] M. Jelenić, J. Striber, S. Perović Ivović, The application of laser cleaning in paper conservation, Vjesnik bibliotekara Hrvatske 58, 3/4(2015), 187-192
- [46] G.M. Bilmes, C.M. Freisztav, N. Cap, H. Rabal, A. Orsetti, Laser cleaning of 19th century papers and manuscripts assisted by digital image processing, Lasers in the Conservation of Artworks – Castillejo et al. (eds), 2008, Taylor & Francis Group, London, pp. 361-366, ISBN 978-0-415-47596-9
- [47] I. Nikolov, T. Popmintchev, T. Todorova, I. Buchvarov, M. Surtchev, S. Tzaneva: Laser Restoration of Ceramic Artifacts with Archeological Value,

- Proc. SPIE 4397, Proceedings of the conference 11th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, Varna 2000, pp. 343.
doi:10.1117/12.425162
- [48] M.P. Casaletto, G.M. Ingo, C. Riccucci, T. De Caro, G. Bultrini, I. Fragala, M. Leoni, Chemical cleaning of encrustations on archaeological ceramic artefacts found in different Italian sites, *Applied Physics A* 92, 35–42 (2008)
- [49] P. Gaspar, A. Kearns, R. Vilar, K. Watkins and M. M. Malhoa Gomes, A Study of the Effect of Wavelength on Q-Switched Nd:YAG Laser Cleaning of Eighteenth-Century Portuguese Tiles, *Studies in Conservation*, Vol. 45, No. 3 (2000), pp. 189-200.
- [50] J. Hildenhagen, K. Dickmann, H.-G. Hartke, Removal of Strong Sinter Layers on Archaeological Artworks with Nd:YAG Laser, *Lasers in the Conservation of Artworks* Volume 116 of the series Springer proceedings in physics- LACONA VI Proceedings, Vienna, Austria, Sept. 21–25, 2005 pp. 177-183.
- [51] N. Huet, E. Tanguy, A. Vincotte, V. Zaropulos, Using lasers for cleaning ceramic and plaster patrimonial objects. 19th Congress of the International Commission for Optics: Optics for the Quality of Life, Aug 2003, Florence, Italy. pp.83.
- [52] D. Renzelli, S. Veltri, F. Stranges, P. Barone, M. Barberio, F. Xu, A. Bonanno, Laser Ablation Cleaning Effects on Thermoluminescence Dating Technique, *Archaeological Discovery*, 2014, 2, 58-64
- [53] S. Chlouveraki, P. Pouli, K. Melessanaki, K. Zervaki, M. Yiannakaki, Laser Cleaning Studies of Hard Insoluble Aluminosilicate Crusts on Minoan (LM IIIC) Pottery, *Lasers in the Conservation of Artworks*, Volume 100 of the series Springer Proceedings in Physics, 2005, pp 143-148
- [54] S. Ristic, S. Polic-Radovanovic, B. Katavic, Z. Nikolic, O. Ristic, A. Pacevski, Some Experimental Results of Ruby Laser Beam Interaction with Neolithic Ceramics from Stubline, Serbia, *Lasers in Engineering*, (2012), vol. 23 br. 5-6, str. 403-412,
- [55] S. Ristic, S. Polic-Radovanovic, B. Katavic, M. Kutin, Z. Nikolic, M. Puharic, Ruby Laser Beam Interaction with Ceramic and Copper Artifacts, *Journal of Russian Laser Research*, (2010), vol. 31 br. 4, str. 380-389.

- [56] S. Ristić, S. Polić, **B. Radojković**, J. Striber, Analysis of ceramics surface modification induced by pulsed laser treatment, *Processing and Application of Ceramics* 2014 Volume 8, Issue 1, Pages: 15-23, doi:10.2298/PAC1401015R
- [57] S. Polić, S. Ristić, J. Stašić, M. Trtica and **B. Radojković**, Studies of the Iranian medieval ceramics surface modified by pulsed TEA CO₂ and Nd:YAG lasers, *Ceramics International* 41 (2015) pp. 85–100.
- [58] **B. Radojković**, S. Ristić and S. Polić, Studies of pulsed tea CO₂ and Nd:YAG lasers applicaton in the ceramics surface conservation, *ECOLOGICA* 21, No 75, 2014 pp. 556-562.
- [59] **B. Radojković**, S. Ristić, R. Jančić-Hainemann, S. Polić, LASER INDUCED THERMAL AND MECHANICAL SHOCK WAVES IN CERAMICS, Proceedings of the 5th international congress of Serbian Society of Mechanics, Arandjelovac, June 15-17, 2015, I2b, Proceeding on CD.
- [60] Y. Koh and I. Sárady, Cleaning of corroded iron artefacts using pulsed TEA CO₂- and Nd:YAG-lasers, *Journal of Cultural Heritage* 4 (2003) pp. 129s–133s
- [61] W. Al Sekhaneh, A. El Serogy, M. El-Bakri, YAG laser cleaning of archaeological materials in Jordanian museums, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 15, No 3, (2015), pp. 157-164.
- [62] C. Korenberg and A. Baldwin, Laser cleaning tests on archaeological copper alloys using an Nd:YAG laser, Hindawi Publishing Corporation, *Laser Chemistry*, Volume 2006, Article ID 75831, 7 pages, doi:10.1155/2006/75831.
- [63] A. Kearns, C. Fischer, K.G. Watkins, M. Glasmacher, H. Kheyrandish, A. Brown, W.M. Steen and P. Beahan, Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm, *Applied Surface Science* 127–129, 1998, 773–780.
- [64] H. Garbacz, E. Fortuna-Zalesna, J. Marczak, A. Koss, A. Zatorska, G. Z. Zukowska, T. Onyszczyk and K. J. Kurzydłowski, Effect of laser treatment on the surface of copper alloys, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7369–7374
- [65] E. Drakaki, B. Klingenberg, A. A. Serafetinides, E. Kontou, N. Katsikosta, P. Tselekas, D. Evgenidou, N. Boukos and A. Zanini, Evaluation of laser cleaning of ancient Greek, Roman and Byzantine coins, *Surface and Interface Analysis*, 2010, 42, pp. 671–674

ЛИТЕРАТУРА

- [66] A. Lorusso, V. Nassisi, A. Buccolieri, G. Buccolieri, A. Castellano, L.S. Leo, M. Di Giulio, L. Torrisci, F. Caridi and A. Borrielli, Laser ablation threshold of cultural heritage metals, *Radiation Effects & Defects in Solids*, Vol. 163, Nos. 4–6, April–June 2008, pp. 325–329.
- [67] G. Buccolieri, V. Nassisi, A. Buccolieri, F. Vona and A. Castellano, Laser cleaning of a bronze bell, *Applied Surface Science* 272 (2013) pp. 55–58
- [68] M.P. Mateo, T. Ctvrtnickova, E. Fernandez, J.A. Ramos, A. Yanez and G. Nicolas, Laser cleaning of varnishes and contaminants on brass, *Applied Surface Science* 255 (2009), pp. 5579–5583
- [69] E. Drakaki, M. Kandyla, E. Chatzitheodoridis, I. Zergioti, A.A. Serafetinides, A. Terlix, E. Kouloumpi, A.P. Moutsatsou, M. Doulgerides, V. Kantarelou, A. Karydas and C. Vlachou-Mogire, Laser studies of metallic artworks, *Applied Physics A* 101 (2010), pp. 349–355
- [70] H. Sutcliffe, M. Cooper and J. Farnsworth, An initial investigation into the cleaning of new and naturally aged cotton textiles using laser radiation, *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000), pp. S241–S246.
- [71] W. Kautek, N. Melniciuc, M. Strlic, J. Hildenhagen, M. Simileanu, M. Oujja, R. Radvan, V. Ljubic, V. Zafiropulos, M. Castillejo, W. Maracineanu, and G. Pajagic Bregar, Chapter 59. Laser cleaning and multi-method diagnostics of textile pieces of art, *Lasers in the Conservation of Artworks Proceedings of the International Conference Lacona VII, Madrid, Spain, 17 - 21 September 2007* Edited by Javier Ruiz, Roxana Radvan, Mohamed Oujja, Marta Castillejo, and Pablo Moreno, CRC Press 2008, pp. 371–374
- [72] M. Simileanu, J. Striber and R. Radvan, Aspects concerning laser conservation of organic art works, *Romanian Reports in Physics*, Vol. 60, No. 1, P. (2008), pp. 105–110.
- [73] S. Murcia-Mascaros, P. Foglia, M. Laura Santarelli, C. Roldan, Rafael Ibanez, A. Munoz and P. Munoz, A new cleaning method for historic stained glass windows, *Journal of Cultural Heritage* 9 (2008), pp. e73-e80.
- [74] H. Romicha and A. Weinmannb, Laser cleaning of stained glass windows. Overview on an interdisciplinary project, *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000) S151–S154

- [75] S. Kleina, J. Hildenhagen, K. Dickmann, T. Stratoudaki, Vassilis Zafirooulos, LIBS-spectroscopy for monitoring and control of the laser, cleaning process of stone and medieval glass, *Journal of Cultural Heritage*, 1 (2000), pp. S287–S292
- [76] S. Polić-Radovanović, S. Ristić, J. Stašić, M. Trtica ,A study of Roman glass from Mala Barutana/Belgrade Fortress irradiated with pulsed CO₂, Nd:YAG and ruby laser — Comparison, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 358, Issue 22, (2012), pp. 3048–3056.
- [77] **B. Radojković**, S. Ristić, S. Polić-Radovanović, Study of Ruby Laser Beam Interaction With Glass, *FME Transactions* 41 (2013), pp. 109-113.
- [78] http://www.liverpoolmuseums.org.uk/conservation/departments/sculpture/laser_cleaning.aspx, web 20.08. 2016.
- [79] <http://cik.org.rs/oprema-centra-za-multidisciplinarna-istrazivanja/>, web 17.06 2016
- [80] J. Watt, *The Effects Of Air Pollution On Cultural Heritage*, editors: Johan Tidblad, Jovan Kucera, Ron Hamilton, -Springer science + Business media LLC New York, 2009, 299 pages
- [81] Conservation Unit Museums and Galleries Commission, *The Science For Conservators Series: Volume 2: Cleaning*, Taylor & Francis Ltd, 1992
- [82] Stoner, Joyce Hill. 2005. p. 41., <http://www.nap.edu/read/11413/chapter/5#41>, n (Sackler NAS Colloquium) *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis. Proceedings of the National Academy of Sciences.*
- [83] M. A. Rogerio-Candelera, M. Lazzari, E. Cano, *Science and Technology for the Conservation of Cultural Heritage*, CRC Press, Taylor and Francis Group, London, UK, 2013,446 pages
- [84] *Conservation in archaeology and the applied arts*, International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 1975, 244 pages
- [85] J. M. Cronyn, *The Elements of Archaeological Conservation*, Routledge, London, 1990, 326 pages

- [86] M. J. Wachowiak and B. V. Karas, 3D scanning and replication for museum and cultural heritage applications, *Journal of the American Institute for Conservation* vol 48, issue 2, (2009), pp. 141-158.
- [87] P. Baraldi, M. Giulia Barberini, D. Fodaro, L. P. M. Martino, C. Pelosi and L. Sforzini, Use of laser technology for the conservation project of an eighteenth-century terracotta sculpture by Gaspare Sibilla, *Proceeding of the conference Lasers in the Conservation of Artworks IX, London2013*, pp.75-83
- [88] R. Salimbeni, R. Pini, and S. Siano, A variable pulse width Nd:YAG laser for conservation, *LACONA IV, Journal of Cultural Heritage*, 4, 72, 2003
- [89] C. Innocenti, G. Pieri, M. Yanagishita, R. Pini, S. Siano and A. Zanini, , Application of laser Introduction 21 welding to the restoration of the ostensory of the martyr St. Ignatius from Palermo, *LACONA IV Proceedings, Journal of Cultural Heritage*, 4, s362, 2003
- [90] M. Castillejo, *Lasers in conservation; analysis and diagnosis with Laser induced fluorescence and Laser induced breakdown spectroscopy*, Rocasolano Institut of Physical Chemistry, CSIC, Madrid, Spain
- [91] D. Anglos, M. Solomidou, I. Zergioti, V. Zafirooulos, T. G. Papazoglou and C. Fotakis, Laser induced fluorescence spectroscopy in artwork diagnostics, *Applied Spectroscopy* Vol. 50, Issue 10, pp. 1331-1334 (1996).
- [92] A. Nevin, S. Cather, D. Anglos and C. Fotakis, Analysis of protein-based binding media found in paintings using laser induced fluorescence spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* 573–574 (2006) 341–346
- [93] I. Borgia, R. Fantoni, C. Flamini, T. M. Di Palma, A. Giardini Guidoni and A. Mele, Luminescence from pigments and resins for oil paintings induced by laser excitation, *Applied Surface Science* 127–129 1998 95–100
- [94] D. Comelli, C. D'Andrea, G. Valentini, R Cubeddu, C Colombo and L. Toniolo, Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as tools for nondestructive analysis of works of art. *Applied Optics* 43(10), 2004, pp.2175-83.
- [95] P. Weibring, T. Johansson, H. Edner, S. Svanberg, B. Sundnér, V. Raimondi, G. Cecchi, L. Pantani, Fluorescence lidar imaging of historical monuments. *Applied Optics*;40 (33): 2001, pp. 6111-20.

- [96] S. Musazzi and U. Perini (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014, ISSN 0342-4111, 565 pages.
- [97] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2013 John Wiley & Sons, Ltd, West Sussex, United Kingdom, 407 pages
- [98] Jagdish P. Singh and Surya N. Thakur (Ed.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2007 Elsevier, Oxford OX2 8DP, UK, 429 pages
- [99] T. Čtvrtníčková, *Analysis of solid materials by means of laser-induced breakdown spectroscopy*, Doctoral thesis, Masaryk University, Faculty of Science, Brno, 2008, 149 pages.
- [100] S.M. Petrović, D. Peruško, B.Salatić, I. Bogdanović-Radović, P. Panjan, B. Gaković, D. Pantelić, M. Trtica, B. Jelenković, Laser induced damage/ablation morphology on the 8(Al/Ti)/Si system in different ambient conditions, *Optics & Laser Technology*, 54 (2013) pp. 22–29.
- [101] S Petrović, B Salatić, D Milovanović, V Lazović, Lj Živković, M Trtica and B Jelenković, Agglomeration in core-shell structure of CuAg nanoparticles synthesized by the laser ablation of Cu target in aqueous solutions, *Journal of Optics*, 17 (2015) 025402 (6pp)
- [102] <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [103] L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgeridis, R.J.H. Clark, and D. Anglos, Pigment identification in paintings employing laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman microscopy, *Spectrochim. Acta Part B*, 56, 905, 2001.
- [104] K. Melessanaki, M. P. Mateo, S. C. Ferrence, P. P. Betancourt, D. Anglos, The application of LIBS for the analysis of archaeological ceramics and metal artifacts, *Appl. Surf. Sci.* 197-198, 2002, 156-163.
- [105] V. Lazic, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, V. Spizzichino, I. Borgia, B. G. Brunetti, A. Sgamellotti, Characterization of lustre and pigment composition in ancient pottery by laser-induced fluorescence and breakdown spectroscopy, *Journal of Cultural Heritage* 4, 2003, 303-308.

ЛИТЕРАТУРА

- [106] M. A. Sinmaz, B. Genc Oztoprak, E. Akman, M. Gunes, E. Kacar, F. Tulek, A. Demir, Classification of archaeological ceramics analysed by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), *Balkan Physics Letters*, 22, 221003, pp. 24-35, (2014)
- [107] J. Anzano, R.-J. Lasheras, E. Cunya, B. Bonilla, J. M. Begueria and J. Casas-Gonzalez, Analysis of Pre-Hispanic Archaeological Samples Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Analytical Letters*, 42: 1509–1517, 2009
- [108] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, L. Caneve, A. Giardini, V. Spizzichino, LIBS as a diagnostic tool during the laser cleaning of copper based alloys: experimental results, *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 2004, 502-504.
- [109] I. Gobernado-Mitre, A.C. Prieto, V. Zafiropulos, Y. Spetsidou, and C. Fotakis, Online monitoring of laser cleaning of limestone by laser induced breakdown spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 51, 1125, 1997.
- [110] P.V. Maravelaki, V. Zafiropulos, V. Kilikoglou, M. Kalaitzaki, and C. Fotakis, Laser induced breakdown spectroscopy as a diagnostic technique for the laser cleaning of marble, *Spectrochim. Acta B*, 52, 41, 1997.
- [111] S. Klein, T. Stratoudaki, V. Zafiropulos, J. Hildenhagen, K. Dickmann, and T. Lehmkuhl, Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line control of laser cleaning of sandstone and stained glass, *Appl. Phys. A*, 69, 441, 1999.
- [112] I. R. Lewis and H. Edwards (Eds.), *Handbook of Raman Spectroscopy: From the Research Laboratory to the Process Line*, CRC Press, 2001, 1072 pages.
- [113] S. Ristić, Holografska interferometrija i njena primena u beskontaktnim ispitivanjima, *Integritet i vek konstrukcija*, Vol.6, No1-2, 2006, str. 7-14, UDK 620.171.5:535.51
- [114] V. Tornari, Laser interference-based techniques and applications in structural inspection of works of art, *Anal Bioanal Chem* (2007) 387:761 – 780, DOI 10.1007/s00216-006-0974-4
- [115] https://www.researchgate.net/publication/267236437_OPTICAL_NON_DESTRUCTIVE_TESTING_METHODS_USING_CONTINUOUS_WAVE_PULSED_OR_DIODE_TYPE_LASERS, web 17.06 2016

- [116] T. Kreis, Handbook of Holographic Interferometry Optical and Digital Methods, 2005, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 542 pages, ISBN: 3-527-40546-1
- [117] P. Hariharan, Basics of interferometry, Second Edition, 2007, Elsevier Inc., 226 pages, ISBN 13: 978-0-12-373589-8, ISBN 10: 0-12-373589-0,
- [118] http://www.academia.edu/19277628/OPTICAL_NON_DESTRUCTIVE_TESTING_METHODS_USING_CONTINUOUS_WAVE_PULSED_OR_DIODE_TYPE_LASERS, web 17.06 2016
- [119] M. Srećković, A. Milosavljević, M. Korać, S. Petronić, Primena holografske interferometrije i skenirajuće elektronske mikroskopije u ispitivanju materijala predmeta kulturne baštine, ARHEOLOGIJA I PRIRODNE NAUKE, Vol 1, (2005), str. 127-136, ISSN 1452-7448.
- [120] C. Thizy, M. Georges, M. Doulgeridis, E. Kouloumpi, T. Green, S. Hackney and V. Tornari, Role of dynamic holography with photorefractive crystals in a multifunctional sensor for the detection of signature features in movable cultural heritage, Proceeding SPIE 6618, 661828 (2007).
- [121] S. Kaura, D.P. Chhachhia and A.K. Aggarwal, Studies for defection of Micro-crack defects in cultural artefacts using holographic non-destructive testing methods, journal of scientific and industrial research, vol. 60, (2001), pp. 890-895.
- [122] Y. Y. Hung, Shearography for Non-destructive Evaluation of Composite Structures, Optics and Lasers in Engineering 24 (1996) 161-182
- [123] D. Ambrosini & D. Paoletti and G. Galli, Integrated digital speckle based techniques for artworks monitoring, Lasers in the Conservation of Artworks – Castillejo et al. (eds), 2008, Taylor & Francis Group, London, pp. 399-405. ISBN 978-0-415-47596-9
- [124] W. N. Sharpe ,Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics, Springer Science & Business Media, 04.12.2008. - 1098 страница
- [125] M. Wachowiak and B. Karas, 3D scanning and replication for museum and cultural heritage applications, Journal of the American Institute for Conservation, 48 (2009), pp. 141–158.

ЛИТЕРАТУРА

- [126] M. Đorđević, Značaj digitalnog dokumentovanja u zaštiti graditeljskog nasleđa, NAUKA & PRAKSA 12.1 / 2009, стр. 22-25.
- [127] <https://www.youtube.com/watch?v=gDTbFhFZl9I>, 11.11.2016.
- [128] G. Tucci, D. Cini, A. Nobile, EFFECTIVE 3D DIGITIZATION OF ARCHAEOLOGICAL ARTIFACTS FOR INTERACTIVE VIRTUAL MUSEUM, International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences, Volume XXXVIII-5/W16, 2011, ISPRS Trento 2011 Workshop, 2-4 March 2011, Trento, Italy, pp. 413-420.
- [129] P. Pouli, Lasers in Art Conservation. State of the Art on the Fundamental Research and the Applications carried out at FORTH-IESL http://www.arcchip.cz/w12/w12_pouli.pdf, 13.07.2016.
- [130] J. F. Asmus. Laser clean delicate art work, Laser Focus 1976:56, Asmus, J.: Serendipity, punctuated. Proceedings of LACONA VI, Vienna 2005, Springer-Verlag, Heidelberg 2006.
- [131] C. Gregório Barbosa de Oliveira, Simão Cohen and Valter Alves, Laser assisted tattoo removal: a literature review, Surg Cosmet Dermatol, vol. 5., issue 4, (2013), pp. 289-296.
- [132] L. Lazzarini, J. Asmus, L. Marchesini, Lasers for the cleaning of statuary: initial results and potentialities, Colloque international sur la deterioration des pierres en oeuvre, 1er = International symposium on the deterioration of building stones, 1st, La Rochelle, 11-16 septembre 1972, 1973, pp. 89-94
- [133] J. Asmus, C. Murphy, W. Munk, Studies on the interaction of laser radiation with art artifacts, Proceedings of the Society of Photo-optical Instrumentation Engineers, Vol. 41 (1973) pp.19-27
- [134] M. Castillejo, P. Moreno, M. Oujja, R. Radvan and J. Ruiz (Eds.), Lasers in the Conservation of Artworks: Proceedings of the International Conference Lacona VII, Madrid, Spain, 17 - 21 September 2007, 2008 Taylor & Francis Group, London, UK, 490 pages.
- [135] R. Radvan, J. F. Asmus, M. Castillejo, P. Pouli and A. Nevin, Lasers in the Conservation of Artworks VIII, 2011 Taylor & Francis Group, London, UK, 226 pages.

ЛИТЕРАТУРА

- [136] <https://www.ncptt.nps.gov/blog/john-asmus-on-laser-cleaning-podcast-42/>, 01.07.2016
- [137] <http://www.eu-artech.org/files/CUBA/SALIMBENI%20Italy.pdf>, 04.07.2016
- [138] J. Asmus, M. Seracini, M.J. Zetler, Surface morphology of laser-cleaned stone, *Lithoclastia* Vol. 1976, Issue 1, 1976, 23-46
- [139] L. Lazzarini, J. Asmus, L. Marchesini, Lasers for the cleaning of statuary: initial results and potentialities, *Colloque international sur la deterioration des pierres en oeuvre*, 1er = International symposium on the deterioration of building stones, 1st, La Rochelle, 11-16 septembre 1972, 1973, pp. 89-94
- [140] V. Verges-Belmin, Comparison of three cleaning methods — microsandrasting, chemical pads and Q-switched YAG laser — on a portal of the cathedral Notre-Dame in Paris, France, *LACONA I Proceedings, Restauratoreblatter*, 1, 17, 1997.
- [141] J. Asmus, Light cleaning: Laser technology for surface preparation in the arts, *Technology and Conservation*, Vol. 3, Issue 3, 1978, pp. 14-18
- [142] E. Hontzopoulos, C. Fotakis, M. Doulgeridis, Excimer laser in art restoration, *Proceedings of SPIE*, Vol. 1810, (1993), pp. 748-751
- [143] G. Orial, J.P. Gaufillet, Nettoyage des monuments historiques par desincrustation photonique des salissures, *Technologie Industrielle Conservation Restauration du Patrimoine Culturel, Colloque AFTPV/SFIC*, Nice, 1989, pp. 118-125
- [144] V. Verges-Belmin, C. Pichot and G. Orial, Elimination de croutes noires sur marbre et craie: a quell niveau arreter le nettoyage?, *International Congress on the Conservation of Stone and other materials*, 534, 1993
- [145] M. I. Cooper, D. C. Emmony, J. Larson (1995) Characterization of laser cleaning of limestone, *Optics & Laser Technology*, 27 (1), pp. 69-73.
- [146] M.I. Cooper, D.C. Emmony, J.H. Larson, The evaluation of laser cleaning of stone sculpture, *Transactions on the Built Environment* vol 4, 1993, ISSN 1743-3509, pp. 259-266, DOI 10.2495/STR930221

ЛИТЕРАТУРА

- [147] J. Larson, Eros: the laser cleaning of an aluminium sculpture, Source: From marble to chocolate: the conservation of modern sculpture; Tate Gallery Conference, 18-20 September 1995, Jackie Heuman (Ed.), 1995, pp. 53-58
- [148] C. Weeks, The 'Portail de la Mere Dieu' of Amiens Cathedral: Its Polychromy and Conservation, Studies in Conservation, Vol. 43, No. 2 (1998), pp. 101-108.
- [149] <http://spie.org/newsroom/4913-multiple-temporal-regime-laser-for-art-conservation>, 12.11.2016.
- [150] S. Barcikowski, N. Bärsch, T. Burmester, J. Bunte, J. Ulrich Femtosecond laser cleaning of metallic antique artworks - advantages, limits and economic aspects In: Laser Cleaning II. World of Scientific Publishing, New Jersey, 209–218 (2006).
- [151] A. Andreotti, M.P. Colombini, A. Nevin, K. Melessanaki, P. Pouli, C. Fotakis, Laser pulse duration effects for the cleaning of wall paintings, in: 6th International Congress on Lasers in Conservation of Artworks Book of Abstracts, Academy of Fine Arts, Vienna, 21–25 September, 2005, p. 127.
- [152] G. Calcagno, M. Koller, H. Nimmrichter, Laser based cleaning on stonework at St. Stephen's Cathedral Vienna, LACONA I Proceedings, 39, 1997.
- [153] C.A. Cottam, D.C. Emmony, Practical assessment of the cleaning effect of TEA CO2 laser radiation on corroded metal samples, in: W. Kautek, E. König (Eds.), Lasers in the Conservation of Artworks (LACONA II), Restauratorenblätter, Mayer & Comp., Vienna, 1999 (special issue).
- [154] М. Гајић-Квашчев, Недесртруктивна карактеризација археолошких керамичких артефаката и утврђивање њиховог порекла статистичким методама препознавања облика, докторска дисертација, Београд, 2012
- [155] М. Јеленић, Ј. Стрибер, С. Перовић Ивовић, Употреба ласера у конзервацији папира, Вјесник библиотекара Хрватске 58, 3 / 4 (2015) 187-192, ISSN 0507-1925
- [156] , S. Ristić, M. Puharić, Z. Nikolić, Održavanje bezbednog rada sa laserima, Zbornik radova sa skupa XXXI Majski skup održavalaca sredstava rada Srbije, Proaktivno održavanje mašina, maj 2008, Vrnjačka banja
- [157] <https://mms119soylu.wordpress.com/>

ЛИТЕРАТУРА

- [158] Н. Собољев, Ласери и њихова будућност, Војноиздавачки завод, Београд, 1972., 192. стр.
- [159] K.Thyagarajan, A.K.Ghatak, Lasers, theory and application, Plenum Press, New York, 1982.
- [160] M.Bass, M.L.Stitch, Laser Handbook, North Holland, New York, 1987.
- [161] W. Silfvast, Laser Fundamentals, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2004, 642 pages.
- [162] S. C. Singh, H. Zeng, C. Guo and W. C. Chapter, Lasers: Fundamentals, Types, and Operations in Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers, S. C. Singh, H. Zeng, C. Guo, W. Cai (Eds.), 2012 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 777 pages
- [163] <https://www.shutterstock.com/de/image-vector/how-laser-works-vector-diagram-photons-152709431>, web 03.05.2017.
- [164] C. M. Stickley, Lasers- A Basic Discussion of Types, Properties, and Principles, Air Force Cambridge research laboratories, Office Of Aerospace Research, United States Air Force, L. G. Hanscom Field, Mass. January 1963, 23 pages, AFCRL-63-1.
- [165] <http://www.sintecoptronics.com/markingYAG.asp>, web 17.05.2017
- [166] K. Semwal and S. C. Bhatt, Study of Nd³⁺ ion as a Dopant in YAG and Glass Laser, , International Journal of Physics., vol. 1, no. 1, (2013), pp. 15-21, doi:10.12691/ijp-1-1-3
- [167] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laser_CO2.png, 14.06.2017.
- [168] E. Snitzer and R. Woodcock, Yb³⁺-Er³⁺ GLASS LASER, Applied Physics Letters vol. 6, no 3, (1965), pp. 45-46.
- [169] V.P. Gapontsev, S.M. Matitsin, A.A. Isineev, V.B. Kravchenko, Erbium glass lasers and their, Applications, Optics & Laser Technology 14, 4, (1982), pp. 171-224.
- [170] D. Bäuerle, Laser Processing and Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, 851 pages.
- [171] G. Gladush and I. Smurov, Physics of Laser Materials Processing: Theory and Experiment, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011, 534 pages

ЛИТЕРАТУРА

- [172] M. S. Brown and C. B. Arnold, Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification, Chapter in Laser Precision Microfabrication Editors: K. Sugioka, M. Meunier, A. Piqué, vol. 135 of the series Springer Series in Materials Science, 2010, pp 91-120.
- [173] E. Hecht, Optics, 4th edn. (Addison Wesley, San Francisco, 2002)
- [174] <https://www.semrock.com/understanding-polarization.aspx>
- [175] W. Steen, J. Mazumder, Laser Material Processing, Springer-Verlag London, 4th Edition, 2010
- [176] J. Miller, R. Haglund Jr. (Eds.), Experimental Methods in the Physical Sciences volume 30, Laser ablation and desorption, 1998 by Academic Press, 647 стр.
- [177] G. Plohl, Pulsed laser ablation, Seminar, University of Ljubljana, Physics department, 2010, 19 str.
- [178] <http://www.fusione.enea.it/LABORATORIES/SuperCond/depfilm/ablation.html.en>, 23.01.2017.
- [179] A.A. Elnaggar, P. Pouli, A. Nevin, M.A. Fouad, G.A. Mahgoub, Laser cleaning of burial encrustation and aged protective coating on Egyptian leather: Optimization of working conditions, Lasers in the Conservation of Artworks VIII – Radvan et al. (eds), 2011 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-58073-1, pp. 39-45.
- [180] S. Siano, F. Fabiani, R. Pini, R. Salimbeni, M. Giamello G. Sabatini, Determination of damage thresholds to prevent side effects in laser cleaning of pliocene sandstone of Siena, J. Cult. Heritage 1 (2000) S47–S53.
- [181] M. Schlesinger, Electroless and electrodeposition of silver, Modern Electroplating, Fifth Edition, M. Schlesinger and M. Paunovic (Ed.), 2010 John Wiley & Sons, Inc., 736 pages.
- [182] O. Abdel-Kareem, A. Al-Zahrani, A. Khedr, M. Harith, Evaluating the use of laser in analysis and cleaning of the islamic marine archaeological coins excavated from the Red Sea, International Journal of Conservation Science Vol. 7, Issue 2 (2016), pp. 511-522.
- [183] A. Siatou, D. Charalambous, V. Argyropoulos and P. Pouli, Comprehensive Study for the Laser Cleaning of Corrosion Layers due to Environmental

- Pollution for Metal Objects of Cultural Value: Preliminary Studies on Artificially Corroded Coupons, Hindawi Publishing Corporation, Laser Chemistry, Volume 2006, Article ID 85324, 7 pages, doi:10.1155/2006/85324
- [184] S. Syed, Atmospheric corrosion of materials, Emirates Journal for Engineering Research, 11 (1), (2006) pp. 1-24.
- [185] P. Mottner, G. Wiedemann, G. Haber, W. Conrad and A. Gervais, Laser Cleaning of Metal Surface—Laboratory Investigations in Lasers in the Conservation of Artworks, LACONA V Proceedings, Osnabrück, Germany, Sept. 15–18, 2003 K. Dickmann, C. Fotakis and J. Asmus (Eds.), pp. 80-86
- [186] H. Garbacz, A.Koss, Jan Marczak, J. Mróz, T Onyszczuk, A. Rycyk, A. Sarzynski, W. Skrzeczanowski, M. Strzelec, A. Zatorska, Optimized laser cleaning of metal artworks – evaluation of Determinants, Physics Procedia 5 (2010) pp. 457–466.
- [187] A. Lorussoa, V. Nassisia, A. Buccolierib, G. Buccolierib, A. Castellanob, L.S. Leob, M. Di Giulio, L. Torrisic, F. Caridic and A. Borriellc, Laser ablation threshold of cultural heritage metals, Radiation Effects & Defects in Solids, Vol. 163, Nos. 4–6, April–June 2008, 325–329
- [188] J. Vuković, 2011. Neolitska grnčarija – tehnološki i socijalni aspekti, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu – Filozofski fakultet.
- [189] A. O. Shepard, Ceramics for the archaeologist, Carnegie Institution of Washington, Washington, 1956, 414 страна
- [190] S. Buys and V. Oakley, The Conservation and Restoration of Ceramics, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1993
- [191] M. S. Tite, Ceramic production, provenance and use—a review, Archaeometry 50, 2 (2008) 216–231.
- [192] R. Casasola, J. M.. Rincón, M. Romero, Glass-ceramic glazes for ceramic tiles – a review, Journal of Material Science, 47 (2012) 553-582.
- [193] Z. al-Saad, Chemical composition and manufacturing technology of a collection of various types of islamic glazes excavated from Jordan, J. Archaeol. Sci. 29 (2002) 803 – 810.

- [194] R. Alaimo, G. Bultrini, I. Fragal`A, R. Giarrusso, G. Montana, Microchemical and microstructural characterisation of medieval and post-medieval ceramic glaze coatings, *Applied Physics A*, 79, 263–272 (2004)
- [195] R. Abd-Allah, Z. al-Muheisen and Sohad al-Howadi, Cleaning Strategies Of Pottery Objects Excavated From Khirbet Edh-Dharieh And Hayyan Al-Mushref, *Jordan: Four Case Studies, Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 10, No. 2, 2010, pp. 97-110.
- [196] <http://www.kibb.knc.ru/Laboratory%20of%20microscopy/site/Tools/Tools.html>
- [197] C. Colombo, C. Daffara, R. Fontana, M.Ch. Gambino, M. Mastroianni, E. Pampaloni, M. Realini and A. Sansonetti, Evaluation by Laser Micro-Profilometry of Morphological Changes Induced on Stone Materials by Laser Cleaning, *Lasers in the Conservation of Artworks: LACONA VI Proceedings*, Vienna, Austria, Sept. 21--25, 2005, pp. 523-526, Springer – Verlag, DOI: 10.1007/978-3-540-72130-7_62
- [198] S. Ristić, S. Polić, B. Radojković, Termografsko ispitivanje zgrade muzeja u Smederevu, *KGH*, br.3, 2015, pp. 31-37
- [199] D. Bergström, The Absorption of Laser Light by Rough Metal Surfaces, doctoral thesis, Division of Manufacturing Systems Engineering, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå University of Technology, Luleå, Sweden 2008:08|ISSN:1402-1544.
- [200] Ye Wan, Yanbo Li, Qing Wang, Ke Zhang, Yuhou Wu, The Relationship of Surface Roughness and Work Function of Pure Silver by Numerical Modeling, *International Journal of Electrochemical Science*, 7 (2012) 5204 - 5216
- [201] M. E. Shaheen, J. E. Gagnon B. and J. Fryer, Femtosecond laser ablation of brass in air and liquid media, *Journal Of Applied Physics* 113, p. 213106 (2013)
- [202] V.J. Keasta, J. Ewald, K.S.B. De Silva, M.B. Cortie, B. Monnier, D. Cuskelly, E.H. Kisi, Optical properties and electronic structure of the Cu–Zn brasses, *Journal of Alloys and Compounds Volume 647*, 25 October 2015, Pages 129–135
- [203] P. Fan, M. Zhong, L. Li, P. Schmitz, C. Lin, J. Long, and H. Zhang, Sequential color change on copper surfaces via micro/nano structure modification

- induced by a picosecond laser, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 114, 083518 (2013)
- [204] M .S. Ahsan, M.S. Lee, Optik 124 (2013) 3631–3635
- [205] S. Bashir, Hamza Vaheed and Khaliq Mahmood Nanosecond pulsed laser ablation of brass in a dry and liquid-confined environment Appl Phys A (2013) 110:389–395 DOI 10.1007/s00339-012-7175-0
- [206] H. Garbacz, A. Koss, J. Marczak, J. Mróz, T. Onyszczyka, A. Rycyk, A. Sarzynski, W. Skrzeczanowski, M. Strzelec, A. Zatorska, Optimized laser cleaning of metal artworks – evaluation of determinants , Physics Procedia 5 (2010) 457–466
- [207] Nek M. Shaikh, Sarwat Hafeez, M. A. Kalyar, R. Ali, and M. A. Baig, Spectroscopic characterization of laser ablation brass plasma, J. Appl. Phys. 104, 103108 (2008); doi: 10.1063/1.3021466 View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3021466>
- [208] S. Ahmad, S. Bashir, D. Yousaf, N. Ali, T. Hussain, Surface Analysis Correlated with Structural and Mechanical Properties of Laser Irradiated Brass Materials Sciences and Applications, 2015, 6, 23-32, Published Online January 2015 in SciRes. <http://www.scirp.org/journal/msa>, <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2015.61004>
- [209] A. K. Gujba and M. Medraj, Laser Peening Process and Its Impact on Materials Properties in Comparison with Shot Peening and Ultrasonic Impact Peening, Materials 2014, 7, 7925-7974; doi:10.3390/ma7127925
- [210] A. Kadhim, I. N.Ghazi, A. R. Hussein, Surface Modification of Red Brass Alloy by Using Laser Technique, Eng. &Tech.Journal, Vol.34,Part (A), No.7,2016, pp. 1439
- [211] G. Huang, D. Shi And Z. Li, Microstructural Change and Hardness Profile of Roll Materials after Laser Irradiation and Tempering Process, ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 10, pp. 1888–1893
- [212] H. T. Hussein, A. Kadhim, A. A. Al-Amiery, A. A. H. Kadhum, and A. B. Mohamad, Enhancement of the Wear Resistance and Microhardness of Aluminum Alloy by Nd:YAG Laser Treatment, Scientific World Journal, Volume 2014, Article ID 842062, 5 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/842062>

ЛИТЕРАТУРА

- [213] R. H. Patil, Thermal modeling of laser drilling and cutting of engineering materials, Bachelor of Engineering Government College of Engineering University of Pune Pune, India 1997.
- [214] K. Leyssens, Monitoring the conservation treatment of corroded cupreous artefacts: The use of electrochemistry and synchrotron radiation based spectroelectrochemistry Thesis submitted in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor in Science, Chemistry by Ghent 2006
- [215] P. Fan, M. Zhong, L. Li, P. Schmitz, C. Lin, J. Long and H. Zhang, Sequential color change on copper surfaces via micro/nano structure modification induced by a picosecond laser, *Journal Of Applied Physics* 114, 083518 (2013)
- [216] M. Froidevaux, P. Platt, M. Cooper, K. Watkins, Laser interactions with copper, copper alloys and their corrosion products used in outdoor sculpture in the United Kingdom, *Lasers in the Conservation of Artworks – Castillejo et al. (eds) 2008 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-47596-9, pp. 277-284*
- [217] N. Fredj and T. D. Burleigh, Transpassive Dissolution of Copper and Rapid Formation of Brilliant Colored Copper Oxide Films, *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (4), (2011), C104-C110.
- [218] A. Kearns, C. Fischer, K.G. Watkins, M. Glasmacher, H. Kheyrandish, A. Brown, W.M. Steen, P. Beahan, Laser removal of oxides from a copper substrate using Q-switched Nd:YAG radiation at 1064 nm, 532 nm and 266 nm, *Applied Surface Science* 127–129, (1998), pp. 773–780.
- [219] C. Merrill, S V. Garimella, Measurements and Prediction of Thermal Contact Resistance across Coated Joints, 2011, CTRC Research Publications. Paper 235. <http://dx.doi.org/10.1080/08916152.2010.503311>
- [220] N. Ali, S. Bashir, U.-i-Kalsoom, N. Begum and T. Hussain, Study of variation in surface morphology, chemical composition, crystallinity and hardness of laser irradiated silver in dry and wet environments, *Optics & Laser Technology* 92 (2017) 173–181
- [221] http://www.tau.ac.il/~chemlaba/Files/Electrodeposition/13208_06.pdf
- [222] T. Palomar, M. Oujja, I. Llorente, B. Ramírez Barat, M.V. Cañamares, E. Cano, M. Castillejo, Evaluation of laser cleaning for the restoration of tarnished silver

- artifacts, Applied Surface Science, Volume 387, 30 November 2016, Pages 118–127
- [223] V. Krylova and L. Samuolaitienė, Investigation of Optical and Electrical Properties of Silver Sulfide Films Deposited on Polyamide Substrates, ISSN 1392–1320 MATERIALS SCIENCE (MEDŽIAGOTYRA). Vol. 19, No. 1. 2013, pp. 10-14
- [224] J. A. Hall, High temperature oxidation of sterling silver, (1981). Thesis. Rochester Institute of Technology.
- [225] J. Lv, F. Lai, L. Lin, Y. Lin, Z. Huang, R. Chen, Thermal stability of Ag films in air prepared by thermal evaporation, Applied Surface Science 253 (2007) pp. 7036–7040
- [226] Z. Rakocevic, R. Petrovic And S. Strbac, Surface roughness of ultra-thin silver films sputter deposited on a glass, Journal of Microscopy, Vol. 232, Pt 3 2008, pp. 595–600
- [227] C. S. Munita, R. P. Paiva, M. A. Alves, P. M. S. de Oliveira and E. F. Momose, Provenance Study of Archaeological Ceramic, Journal Of Trace And Microprobe Techniques, Vol. 21, No. 4, pp. 697–706, 2003
- [228] M. Strzelec, J. Marczak, D. Chmielewska, A. Sarzyński, A. Olszyna, K. Szamałek and D. Zasada, Activation of colour changes in ceramic glazes by means of the Nd:YAG picosecond laser, PHOTONICS LETTERS OF POLAND, VOL. 5 (4), 134-136 (2013), doi: 10.4302/plp.2013.4.05
- [229] R. Mohammed Abdallah, I. Mohammed Hammouda, M. Kamal, O. Badie Abouelatta, A. Abd El-Salam, Evaluation of hardness, surface morphology and structure of laser irradiated ceramics Article in Journal of Ovonic Research September 2010, Vol. 6, No. 5, September-October 2010, p. 227 – 238
- [230] D.V. Hill, R. J. Speakman and M. D. Glascock, Chemical and mineralogical characterization of sasanian and early islamic glazed ceramics from the Deh Luran plain, southwestern Iran, Archaeometry 46 (2004), pp. 585–605.
- [231] J. R. Hallett, M. Thompso, E. J. Keall and R. B. Mason, Archaeometry of medieval Islamic glazed ceramics from North Yemen, Canadian Journal of Chemistry, 66, (1988), pp. 266-272.

ЛИТЕРАТУРА

- [232] L.Gredmaier, C.J.Banks, R.B. Pearce, Calcium and sulphur distribution in fired clay brick in the presence of a black reduction core using micro X-ray uorescence mapping, *Construction and Building Materials* 25 (12), (2011), pp. 4477-4486. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.054
- [233] Land Subsidence and Fissuring Due to Ground Water Withdrawal in Yazd-Ardakan Basin, Central Iran Eslamizadeh, Azat,, Samanirad, Shahram, *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* 4(11) 2010
- [234] I. T. Memmi, Ceramic coatings in ancient times: high technology surface modification technologies, *Surface Engineering* Vol. 29 , Iss. 2,(2013), pp. 84-97.
- [235] M. Jaro, Metal thread variations and materials: simple methods of pre-treatment identification for historical textiles, in *Conserving Textiles, studies in honour of Agnes Timar-Balazsy, Istvan Eri (Ed.)*, ICCROM, Rome, Italy, 2009, pp. 68-76, ISBN 92-9077-218-2.
- [236] A. Karatzani, Metal threads: the historical development, in *Textiles and Dress in Greece and the Roman East: a Technological and Social Approach*, Tzachili, I & Zimi El (eds), Ta pragmata Publications, Athens, (2012), pp. 55-65.
- [237] J. M. Lee and K. G. Watkins, Laser removal of oxides and particles from copper surfaces for microelectronic fabrication, *Optics Express* Special focus issue 7 (2000) 69-76
- [238] O. Abdel-Kareem, M. Harith, Evaluating the use of laser radiation in cleaning of copper embroidery yarns on archaeological Egyptian textiles, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 5854-5860
- [239] С. Златановић, Свадба, традиционални женски костим и идентитетски дискурси српске заједнице југоисточног Косова. *Гласник Етнографског института САНУ* 60 (2). 2012, 89–105.
- [240] <http://www.riznicasrpska.net/likovnaumetnost/index.php?topic=121.0>, 23.05.2017.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана: Бојана Радојковић

број индекса: 4034/2009

Изјављујем

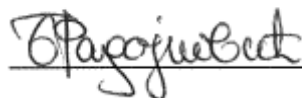
да је докторска дисертација под насловом

ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКЕ И МИКРОХЕМИЈСКЕ ПРОМЕНЕ НА ПОВРШИНАМА
КЕРАМИЧКИХ И МЕТАЛНИХ АРТЕФАКАТА ТРЕТИРАНИХ ЛАСЕРОМ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 05.07.2017.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Бојана Радојковић

Број индекса: 4034/2009

Студијски програм: Инжењерство материјала

Наслов рада: Физичко-механичке и микрохемијске промене на површинама
керамичких и металних артефаката третираних ласером

Ментор: Др Радмила Јанчић-Нaинemann, ред. проф.

Потписана Бојана Радојковић

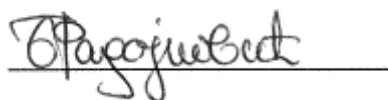
Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 05.07.2017.

Handwritten signature of Bojana Radovic in black ink, written over a horizontal line.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ФИЗИЧКО-МЕХАНИЧКЕ И МИКРОХЕМИЈСКЕ ПРОМЕНЕ НА ПОВРШИНАМА
КЕРАМИЧКИХ И МЕТАЛНИХ АРТЕФАКАТА ТРЕТИРАНИХ ЛАСЕРОМ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

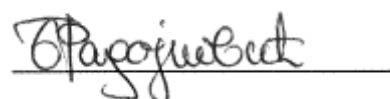
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 05.07.2017



1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.