

Ispitivanje uticaja nanetog sloja boje na površinske temperaturske varijacije laserski sinterovanog poliamida

Generalizovani fotoakustički odziv dvoslojnog uzorka

Vesna Miletić
Filozofski fakultet, katedra za Fiziku
Univerzitet u Istočnom Sarajevu
Pale, Bosna i Hercegovina
vesna.miletic@ff.ues.rs.ba

Dragana Markušev,
Dragan Markushev,
Marica Popović,
Institut za fiziku, Zemun
Institut od nacionalnog značaja za
Republiku Srbiju,
Univerzitet u Beogradu
Beograd, Srbija
dragana.markushev@vektor.net
markushev@ipb.bg.ac.rs
maricanpopovic@gmail.com

Katarina Đorđević
Slobodanka Galović,
Mioľjub Nešić
Institut Vinča,
Institut od nacionalnog značaja za
Republiku Srbiju,
Univerzitet u Beogradu
Beograd, Srbija
katarina.djordjevic@vin.bg.ac.rs
bobagal@vin.bg.ac.rs
mioljub.nesic@vin.bg.ac.rs

Sažetak—U ovom radu ispitivan je uticaj nanetog sloja boje na površinske temperaturske varijacije uzorka poliamida. Uzorak, dobijen laserskim sinterovanjem industrijskog praha PA2200, se obasjava mmodulisanim laserskim snopom, dok se naneti sloj boje ne pobuđuje direktno. Razmatra se dinamička komponenta temperaturske promene na površini uzorka u transmisionoj i refleksionoj konfiguraciji, kao ključna komponenta formiranja fotoakustičkog odziva.

Ključne riječi – fotoakustika; dvoslojni model; polimer; provođenje toplote;

I. UVOD

U gas-mikrofonskoj fotoakustici, ispitivani uzorak se obasjava snopom elektromagnetnog (EM) zračenja, koherentnim i modulisanim, čime se uzorak zagreva, što predstavlja osnovu fototermalnog (FT) efekta [1]. Prenos toplote i termoelastično savijanje uzorka uzrokuju promene pritiska u gasu koji okružuje uzorak, što se naziva fotoakustičkim (FA) efektom [2]–[4]. Intenzitet i fazni pomeraj promena pritiska se snimaju pomoću mikrofona na svakoj ucestanosti modulacije i na taj način se dobija frekventni FA signal [5], [6].

Dve konfiguracije su u upotrebi: refleksiona i transmisiona. U prvoj se pobuda i detekcioni sistem nalaze na istoj strani uzorka, dok u drugoj to nije slučaj. Za realizaciju najjednostavnija je transmisiona konfiguracija sa otvorenom ćelijom minimalne zapremine u kojoj se uzorak postavlja direktno na ulaz mikrofona, čime se postiže visok odnos signal-šum [7].

Uzorci koji su u upotrebi mogu biti različiti po vrsti, strukturi i fizičkim karakteristikama. Izbor uzorka određuje

teorijsko-matematički simulacioni model (TMS) kojim će snimljeno ponašanje biti opisano. U zavisnosti od modela i uslova snimanja, različitim aproksimacijama se pomenuti modeli mogu uprostiti do nivoa kada se metodama fitovanja ili mašinskog učenja na osnovu snimljenog FA odziva mogu proceniti parametri modela, koji predstavljaju fizička svojstva ispitivanog uzorka. Na taj način rešen je, barem delimično, inverzni FA problem i omogucena FA karakterizacija raznovrsnih uzoraka [8]–[12].

U praksi, razvoj FA karakterizacije je dug i kompleksan proces, koji uključuje istovremeno: pravljenje i modifikovanje odgovarajućih uzoraka, razvoj pobudnog i detekcionog sistema, ispitivanje i razvoj akvizicionog sistema, osmišljavanje TMS modela i pratećih tehnika filtriranja, numeričkog rešavanja i mašinskog učenja [13]–[17].

U sklopu modifikacije uzoraka (u cilju pojačavanja FA odziva ili određenog dela istog), javlja se potreba za upotrebom tankog optički apsorpcionog sloja na površini ispitivanih uzoraka [18]. Takođe, ovaj sloj služi i kao zaštita mikrofona u transmisionoj konfiguraciji (ćelije minimalne zapremine), s obzirom da bi dolazak svetla na mikrofonsku membranu doveo do parazitskog signala i mogućeg oštećenja mikrofona. Uticaj ovog sloja na snimani FA odziv je poželjno da bude što manji. U praksi to znači: minimalna debljina i najveći mogući koeficijent apsorpcije, odnosno približavanje aproksimaciji površinskog apsorbera.

U prethodnim publikacijama je naglašen značaj korišćenja dvoslojnog TMS modela prilikom tumačenja eksperimentalno snimljenog FA odziva, kada je uzorak postavljen tako da sloj boje bude osvetljen [19], [20]. Ovaj rad obrađuje uticaj nanetog sloja boje na snimani polimerni material, konkretno na

temperatureske varijacije na površinama dobijenog sistema kada je uzorak postavljen tako da je naneti sloj boje neosvetljen.

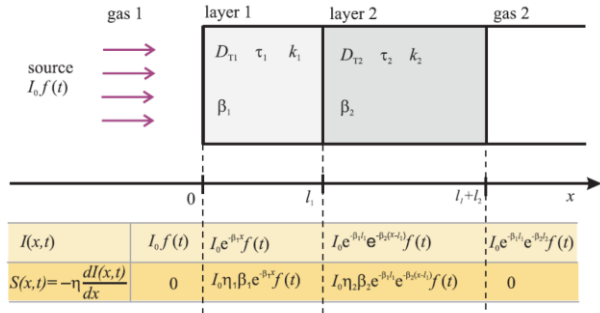
II. TEORIJSKE OSNOVE

Upadni snop u vremenu modulisanog EM zračenja koji se sa površine uzorka ne reflektuje u okruženje biva apsorbovan. U zavisnosti od strukturnih svojstava uzorka, jedan deo apsorbovanog zračenja biva preveden u toplotu. Na ovaj način se generiše toplota na mestu apsorpcije i stvara se toplotni fluks, što sve doprinosi promeni termodinamičkog stanja uzorka (ali i bliske okoline). Uvođenjem pretpostavki da je uzorak ravnomerno obasjan po celoj površini, da se geometrija sistema, usled radialne simetrije, može smatrati jednodimenzionom, kao i da je prenos toplote u okolni gas zanemarljiv, celokupni model se opisuje sistemom diferencijalnih jednačina [20]:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{G}(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{D_{Ti}} \left(\frac{\partial \mathcal{G}(x,t)}{\partial t} + \tau_i \frac{\partial^2 \mathcal{G}(x,t)}{\partial t^2} \right) = -\frac{1}{k_i} \left[S_{din}(x,t) + \tau_i \frac{\partial S_{din}(x,t)}{\partial t} \right] \quad (1)$$

$$q(x,t) - \tau_i \frac{\partial q(x,t)}{\partial t} = -k_i \frac{\partial \mathcal{G}(x,t)}{\partial x}, \quad i = g_1, 1, 2, g_2 \quad (2)$$

Ovde $\mathcal{G}(x,t)$ predstavlja dinamičku komponentu temperature, odnosno njenu varijaciju, D_{Ti} je toplotna difuzivnost u $[m^2 \cdot s^{-1}]$, k_i je toplotna provodnost u $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$, a τ_i toplotno vreme relaksacije – parametar toplotne memorije koji predstavlja posledicu korišćenja generalizovane teorije provođenja toplote [9]. Pritom, indeks i označava sredinu u kojoj se odziv posmatra: gas ispred uzorka, prvi sloj, drugi sloj, ili gas iza uzorka, kao što je prikazano na Slici 1.



Slika 1 Šematski prikaz postavke, preuzeto iz [20]

Apsorpcija upadnog zračenja se, u opštem slučaju, opisuje Ber-Lamberovim zakonom:

$$I_{abs}(x) = I_0 e^{-\beta x} \quad (3)$$

gde β označava koeficijent apsorpcije sredine u $[m^{-1}]$. Na osnovu toga, kao i gore uvedenih pretpostavki, stvaranje toplotnih izvora u zapremini posmatranog uzorka se opisuje na sledeći način:

$$S(x) = -\eta \frac{dI_{abs}(x)}{dx} = \begin{cases} 0, & x \leq 0 \\ S_0 \beta_1 e^{-\beta_1 x}, & 0 \leq x \leq l_1, \\ S_1 \beta_2 e^{-\beta_2 (x-l_1)}, & l_1 \leq x \leq l_2, \\ 0, & x \geq l_2 \end{cases} \quad S_0 = \eta I_0 \quad S_1 = S_0 e^{-\beta_1 l_1} \quad (4)$$

gde I_0 označava upadni fluks EM zračenja u $[W \cdot m^{-2}]$ a η je koeficijent kvantne efikasnosti pretvaranja upadnog zračenja u toplotu. Rešavanjem ovako postavljenog sistema dobija se opšta raspodela temperatureske varijacije unutar dvoslojnog uzorka, a kao poseban slučaj, u radu [20] izvedeni su izrazi za površinske temperatureske varijacije. Kompletni izrazi bi u svojoj kompleksnosti zauzeli previše prostora u ovom radu, pa se čitalac upućuje na pomenutu referencu za detalje.

Uprošćeni izrazi – aproksimacije kada su ispunjeni posebni uslovi – izvedeni su u drugom radu [19], i to za slučaj kada je koeficijent apsorpcije zaštitnog sloja boje veoma visoka (debljina nanetog sloja veoma niska ($\beta_2 \rightarrow \infty, l_2 \rightarrow 0$), dok je ispunjen uslov: $\beta_2 \cdot l_2 \gg I$:

$$\tilde{\mathcal{G}}(0) = \frac{S_0 \tilde{z}_{C1}}{\tilde{\sigma}_1^2 - \beta_1^2} \left[\tilde{\sigma}_1 \beta_1 - \frac{1}{\sinh(\tilde{\sigma}_1 l_1)} (\beta_1^2 \cosh(\tilde{\sigma}_1 l_1) - \sigma_1^2 e^{-\beta_1 l_1}) \right] \quad (5)$$

$$\tilde{\mathcal{G}}(l_s) = \frac{S_0 \tilde{z}_{C2}}{\tilde{\sigma}_1^2 - \beta_1^2} \left[\tilde{\sigma}_1 \beta_1 e^{-\beta_1 l_1} - \frac{1}{\sinh(\tilde{\sigma}_1 l_1)} (\beta_1^2 - \tilde{\sigma}_1^2 \cosh(\tilde{\sigma}_1 l_1) e^{-\beta_1 l_1}) \right] \quad (6)$$

gde su izvedeni parametri:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{j\omega(1 + j\omega\tau_i)}{D_{Ti}}} \quad i \quad Z_{Ci} = \frac{\sqrt{D_{Ti}}}{k_i} \cdot \sqrt{\frac{1 + j\omega\tau_i}{j\omega}} \quad (7)$$

U praksi, ovaj model se odnosi na postavku u kojoj je uzorak obasjan EM snopom, dok se tanki zaštitni apsorpcioni sloj nalazi iza uzorka.

III. REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu formula dobijene su ilustracije predstavljene na slikama (2-5), gde se porede tri slučaja: odziv odbijen upotrebom jednoslojnog modela (obežeren crnom bojom), odziv dobijen iz dvoslojnog modela sa jako tankim slojem boje ($l_2 \ll l_1, \beta l_2 \gg I$, označen punom linijom) i rezultat upotrebe dvoslojnog modela sa slojem boje čija je debljina porediva sa debljinom ispitivanog polimera ($l_2 \sim l_1, \beta l_2 \gg I$, označen isprekidanom linijom). Crvenom bojom su označene linije vezane za obasjanu površinu, plavom bojom su označene linije vezane za zadnju površ.

Na slikama 2 i 3 prikazane su amplitude temperatureskih varijacija na obasjanoj i neobasjanoj površini sistema, redom, dok su na slikama 4 i 5 prikazane faze temperatureskih varijacija na obasjanoj i neobasjanoj površini sistema, redom. Debljina posmatranog uzorka PA12 je podrazumevano $l_1 = 100 \mu m$ a ono što se menja je debljina nanetog sloja: $l_2 = 0/2/200 \mu m$.

Posmatraju se amplitude i faza temperatureske varijacija na prednjoj (obasjanoj – refleksiona konfiguracija) i zadnjoj površini uzorka (transmisiona konfiguracija).

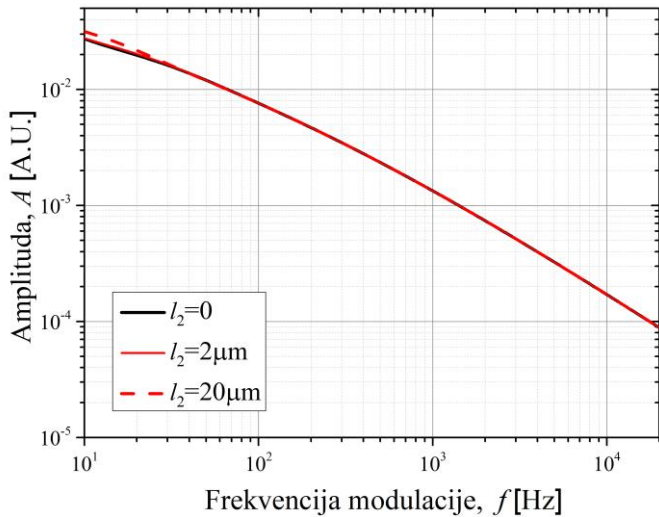
U refleksionoj konfiguraciji, amplituda temperatureske varijacije ne pokazuje uticaj nanetog sloja, što je u skladu sa očekivanim ponašanjem upotrebljivih modela: u širokom delu frekventnog opsega linije se poklapaju, a uočljive su veoma male razlike na veoma niskim frekvencijama pobude. (Slika 2). Faza, s druge strane, pokazuje pojačanu osetljivost na promenu

debljine nanetog sloja, ali opet samo na niskim frekvencijama (Slika 4).

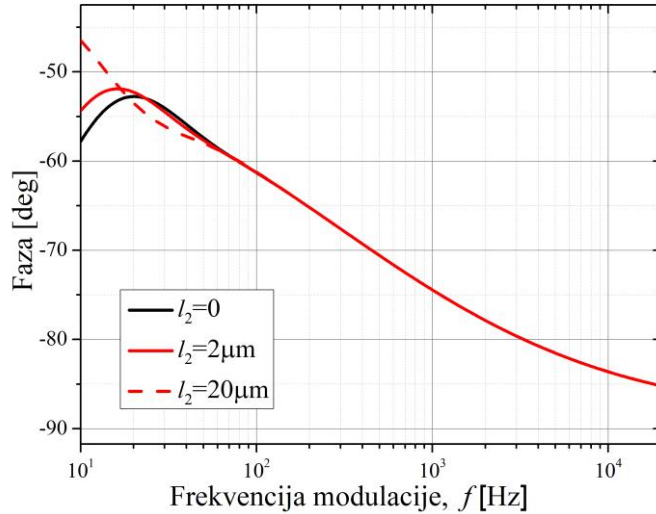
U transmisionoj konfiguraciji, međutim, primetni su uticaji i izbora korišćenog modela i debljine sloja (Slike 3 i 5). U zavisnosti od korišćenog modela, do otprilike 500 Hz, linije amplituda i faza su prilično paralelne (pune plave linije), razlika je samo u intenzitetu, dok je iznad ove frekvencije primetna promena nagiba dobijenih linija.

izvoda. Naneti sloj boje nema uticaj na položaj ovog dvostrukog prevoja, već samo na veličinu lokalnog minimuma.

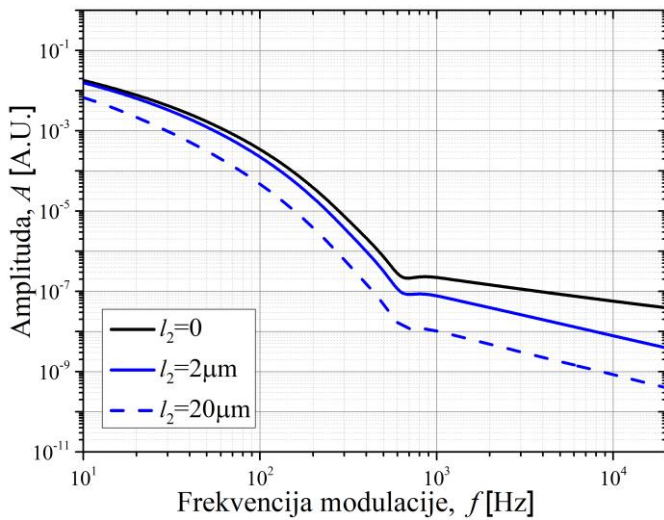
Povećanje debljine apsorpcionog sloja dodatno smanjuje intenzitete i amplituda i faza temperaturskih varijacija u transmisionoj konfiguraciji (isprekidane plave linije), a značajnije promene se događaju iznad procenjenih 500 Hz, gde se promene vide u nagibu amplitudske i obliku fazne karakteristike.



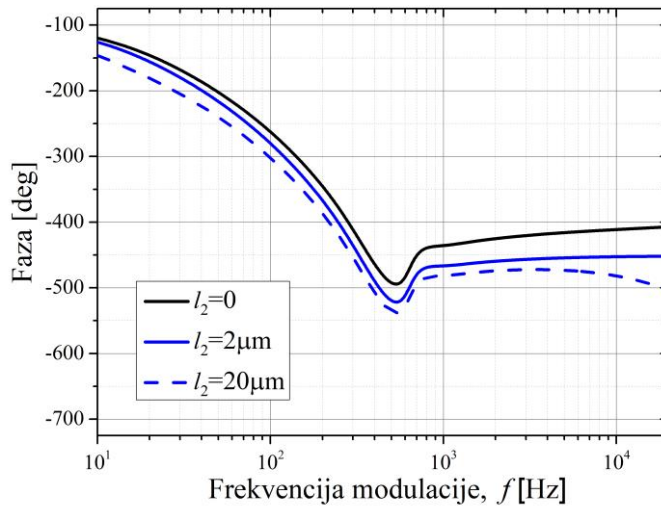
Slika 2



Slika 4



Slika 3



Slika 5

Sa povećanjem debljine sloja boje povećava se nagib amplitudske karakteristike a smanjuje nagib fazne karakteristike, tj. amplitude PA signala brže opadaju sa porastom učestanosti modulacije a faze PA signala sporije rastu ukoliko je prisutan sloj boje na učestanostima većim od 500 Hz. Osim toga, sloj boje utiče na opadanje faza na učestanostima većim od 10^4 Hz, kada je ovaj sloj boje dovoljno deo. Takođe, u okolini pomenute granične frekvencije primetna je sedlasta tačka – tj. dvostruka promena prvog

Na kraju, treba istaći i činjenicu da u jednačinama (5-6) figuriše samo parametar koeficijenta apsorpcije ispitivanog materijala (β_1), dok u dvoslojnom modelu (na osnovu koga su dobijene plave linije) figurišu oba koeficijenta apsorpcije (β_1, β_2), što može predstavljati uzrok promena nagiba posmatranih linija iznad 500 Hz.

IV. ZAKLJUČAK

Obzirom da termoprovodna komponenta FA odziva direktno zavisi od temperaturske varijacije na površini uzorka, u zavisnosti od konfiguracije *eksperimentalne postavke* (refleksiona ili transmisiona), trebalo bi biti oprezan prilikom modelovanja FA odziva: u transmisionoj konfiguraciji će prisustvo sloja biti neizostavno “upisano” u termoprovodnu komponentu, dok ga u refleksionoj neće biti.

S druge strane, termoelastična komponenta FA odziva zavisi od gradijenta temperaturske aspodele unutar uzorka, a samim tim i od temperaturske varijacije na obasjanoj površini. Shodno tome, uticaj nanetog sloja će neizostavno biti prisutan u termoelastičnoj komponenti FA odziva.

Obzirom na neophodnost korišćenja zaštitnog apsorpcionog sloja u eksperimentalnim postavkama gas-mikrofonске fotoakustike, nameće se zaključak da će korišćenje dvoslojnog modela FA odziva dati šire mogućnosti procene parametara od interesa fitovanjem modelovanih odziva na snimljene signale., odnosno veći broj parametara će biti obuhvaćen dvoslojnim modelom pa će time i tumačenje snimljenog odziva biti verodostojnije.

ZAHVALNICA

Autori su zahvalni ministarstvima nauke Republike Srbije (MPNTR, br.ugovora 451-03-9/2021-14/200017) i BiH (Republike Srpske) na sredstvima, kao i Institutu za Fiziku Zemun i INN Vinča koji su obezbedili opremu, prostorije i logistiku potrebnu za ovo istraživanje.

LITERATURA

- [1] A. G. Bell, “On the production and reproduction of sound by light,” *Am J Sci*, vol. 20, no. 3, pp. 305–324, 1880, [Online]. Available: <http://www.ajsonline.org/content/s3-20/118/305.full.pdf+html>.
- [2] A. Rosencwaig and A. Gerscho, “Theory of the photoacoustic effect with solids,” *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 1, pp. 64–69, 1976.
- [3] L. Rousset, F. Lepoutre, and L. Bertrand, “Influence of thermoelastic bending on photoacoustic experiments related to measurements of thermal diffusivity of metals,” *J. Appl. Phys.*, vol. 54, no. 5, pp. 2383–2391, 1983.
- [4] F. A. McDonald and G. C. Wetsel, “Generalized theory of the photoacoustic effect,” *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 4, pp. 2313–2322, Apr. 1978, doi: 10.1063/1.325116.
- [5] J. L. Pichardo-Molina and J. J. Alvarado-Gil, “Heat diffusion and thermoelastic vibration influence on the signal of an open photoacoustic cell for two layer systems,” *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11, pp. 6450–6456, May 2004, doi: 10.1063/1.1711182.
- [6] M. D. Rabasovic, M. G. Nikolic, M. D. Dramicanin, M. Franko, and D. D. Markushev, “Low-cost, portable photoacoustic setup for solid samples,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 9, p. 95902, 2009, [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0957-0233/20/i=9/a=095902>.
- [7] A. Somer *et al.*, “The thermoelastic bending and thermal diffusion processes influence on photoacoustic signal generation using open photoacoustic cell technique,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 6, 2013, doi: 10.1063/1.4817655.
- [8] J. F. Power, “Inverse problem theory in the optical depth profilometry of thin films,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 73, no. 12, pp. 4057–4141, 2002, doi: 10.1063/1.1517054.
- [9] S. Galović and D. Kostoski, “Photothermal wave propagation in media with thermal memory,” *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 5, pp. 3063–3070, 2003.

- [10] M. N. Popovic *et al.*, “Helmholtz Resonances in Photoacoustic Experiment with Laser-Sintered Polyamide Including Thermal Memory of Samples,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 37, no. 12, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1007/s10765-016-2124-3.
- [11] M. Nešić, P. Gusavac, M. Popović, Z. Šoškić, and S. Galović, “Thermal memory influence on the thermoconducting component of indirect photoacoustic response,” *Phys. Scr.*, vol. 2012, no. T149, p. 14018, 2012, [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/1402-4896/2012/i=T149/a=014018>.
- [12] M. V. Nestic, S. P. Galovic, Z. N. Soskic, M. N. Popovic, and D. M. Todorović, “Photothermal thermoelastic bending for media with thermal memory,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 33, no. 10–11, pp. 2203–2209, 2012, doi: 10.1007/s10765-012-1237-6.
- [13] M. Nestic, M. Popovic, and S. Galovic, “Developing the Techniques for Solving the Inverse Problem in Photoacoustics,” *Atoms*, vol. 7, no. 1, p. 24, Feb. 2019, doi: 10.3390/atoms7010024.
- [14] M. V. Nestic *et al.*, “Development and comparison of the techniques for solving the inverse problem in photoacoustic characterization of semiconductors,” *Opt. Quantum Electron.*, 2020, doi: 10.21203/rs.3.rs-267516/v1.
- [15] K. L. Djordjevic, D. D. Markushev, Ž. M. Čojbašić, and S. P. Galović, “Inverse problem solving in semiconductor photoacoustics by neural networks,” *Inverse Probl. Sci. Eng.*, pp. 1–15, Jul. 2020, doi: 10.1080/17415977.2020.1787405.
- [16] M. I. Jordovic-Pavlovic *et al.*, “Deep Neural Network Application in the Phase-Match Calibration of Gas?Microphone Photoacoustics,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 41, no. 6, 2020.
- [17] M. I. Jordovic-Pavlovic *et al.*, “Computationally intelligent description of a photoacoustic detector,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 52, no. 5, pp. 1–14, 2020, doi: 10.1007/s11082-020-02372-y.
- [18] V. Miletic *et al.*, “Photoacoustic Characterization Of Plla Samples At Different Crystallinity Levels (Fotoakustička karakterizacija PLLA uzoraka različitih nivoa kristaliničnosti),” in *19th International Symposium INFOTEH-JAHORINA, 18-20 March 2020*, 2020, pp. 109–113, [Online]. Available: <https://infoteh.etf.ues.rs.ba/zbornik/2020/radovi/P-2/P-2-1.pdf>.
- [19] M. N. Popovic, M. V. Nestic, M. Zivanov, D. D. Markushev, and S. P. Galovic, “Photoacoustic response of a transmission photoacoustic configuration for two-layer samples with thermal memory,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 50, no. 9, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1007/s11082-018-1586-x.
- [20] M. N. Popovic, M. V. Nestic, D. D. Markushev, M. I. Jordovic-Pavlovic, and S. P. Galovic, “Optically induced temperature variations in a two-layer volume absorber including thermal memory effects,” *J. Appl. Phys.*, 2021, doi: 10.1063/5.0015898.

ABSTRACT

In this paper, the influence of the applied dye layer on surface temperature variations of polyamide samples investigated. The sample, obtained by laser sintering of PA2200 industrial powder, is irradiated by a modulated laser beam, while the applied layer is not excited directly. Dynamic component of temperature change at sample surface is considered, in both transmission and reflexion configuration, as the key component in the formation of photoacoustic response.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE APPLIED DYE LAYER ON SURFACE TEMPERATURE VARIATIONS OF LASER SINTERED POLYAMIDE

Vesna Miletic, Dragana Markushev, Dragan Markushev, Marica Popovic, Katarina Djordjevic, Slobodanka Galovic, Miodjub Nestic