

УДК 621.375.826

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЧИСТКИ ОКИСЛОВ С МЕДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Любовь Николаевна Баландина, Кирилл Леонидович Попов

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Табл. 1. Типичные продукты коррозии меди

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

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

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

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

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

Литература

1. P. Pasquet, P. Psyllaki, R. Oltra, J.P. Boquillon, P. Leiderer, J. Boneberg, S. Joiret, A. Hugot-Le Goff. Laser Cleaning of Oxidised Metallic Materials: Role of the Optical Properties of the Oxide Films. - Laser Techniques and Systems in Art Conservation, Renzo Salimbeni, Editor, 2001, pp 38-41.
2. Lee J. M., Watkins K. G. Laser removal of oxides and particles from copper surfaces for microelectronic fabrication. // Optics Express, Vol. 7, No. 2, 2000, pp 68-76.
3. Siano S., Grazzi F., Парфёнов В.А. Лазерная очистка позолоченных бронзовых поверхностей // Оптический журнал. – 2008, №7, том 75, с. 18-29.
4. Геращенко М.Д. Лазерная очистка медных поверхностей. – Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет.

5. Salimbeni R., Pini R., Siano S. Controlled laser ablation for the restoration of artworks: principles and applications. - Institute of Quantum Electronics, Florence, Italy, pp 18-26.
6. Jie Zhang, Youneng Wang, Peng Cheng, and Y. Lawrence Yao. Effect of pulsing parameters on laser ablative cleaning of copper oxides // Journal of applied physics 99, 064902, 2006.